

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة  
Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière



## Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention d'un diplôme de *Master en Chimie*

*Spécialité: Chimie Pharmaceutique*

### Thème :

***Etude théorique par la méthode DFT de la réactivité anticorrosive d'une série d'acides aminés et aminophosphoniques***

Devant le jury composé de :

- S. CHERIFI ..... Présidente
- A. HELLAL & L. TOUAFRI..... Encadreurs
- L. BOUHOUF..... Examinatrice

Présenté par :

- SELMI Lahcen
- MEZIANE BEN TAHAR MEZIANE Salaheddine

*Année universitaire : 2018 / 2019*



## REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH  
qui nous a donné le courage pour réaliser ce  
modeste travail et le mener jusqu'au bout.

Ce travail de mémoire n'aurait pu avoir lieu sans l'appui d'un  
grand nombre de personnes que nous allons tâcher de  
remercier ici, en espérant ne pas oublier quelques un.

Nous tenons particulièrement à exprimer notre  
profonde reconnaissance envers nos directeurs de ce  
travail, A. Hellal & L. Touafri, qui nous ont accueillis  
dans leur équipe de travail. Nous les remercions, aussi,  
pour le soutien et la confiance qu'ils nous ont accordée  
durant la préparation de ce travail.

Ensuite, Nous tenons à remercier les membres de jury :  
M<sup>me</sup> S. Cherifi, M<sup>elle</sup> L. Bouhouf pour avoir accepté de  
juger ce manuscrit et de nous avoir apporté,  
éventuellement, leurs points de vue sur notre travail.

Merci également à toutes les personnes avec qui nous avons  
partagé, conseils techniques et/ou discussions triviales  
particulièrement : M<sup>me</sup> Hallaimi

Nous tenons enfin à exprimer toute notre gratitude à  
nos familles dont le soutien a été essentiel tout au long  
de nos études, et tout particulièrement au cours de ce  
travail. A nos frères et nos sœurs, à nos parents et nos  
grands-parents, pour leurs aides multiples et leurs  
encouragements dans tous les jours.



## *Dédicace*

*C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste  
mémoire, à tous mes proches particulièrement :  
A mon seul et unique abri d'enfance, à celle qui n'a jamais cessé  
de me lancer l'appel d'amouret tendresse, de me soutenir dans les  
moments difficiles, la plus proche de mon cœur :  
A ma très chère **mère**.*

*A celui qui m'a guidé vers la voie de la réussite, qui fait  
l'impossible pour me donner le courage et qui s'est sacrifié pour me  
permettre de poursuivre mes études jusqu'à ce jour :  
Mon très cher **père**.*

*A mes **sœurs** et mon **frère** qui sont toujours prêt de me donner la  
force, le zèle, la joie.*

*A mes **grands-parents** de Miliana et de Médéa qui m'ont  
accompagné par leur prière, puise Dieu les prêter longue vie, de santé  
et de bonheur et surtout à la mémoire de mon très cher **grand père** de  
Médéa qui a été toujours dans mon esprit et dans mon cœur, que dieu,  
le miséricordieux, l'accueille dans son eternal paradis.*

*A toute ma famille paternelle SELMI et maternelle SAFAR  
BOUNI.*

*A mes chères cousins, cousines et mes chères collègues.*

*A tous ceux qui me sont chères, A tous ceux qui nous aiment, A  
tous ceux que j'aime.  
Je dédie ce travail*

*Hcen*





## *Dédicace*

*Avec un grand respect, je tiens à dédier ce travail :*

*A ma mère, **BELKHIRA YAMINA** qui depuis ma naissance, n'a cessé de me bercer avec des bons conseils et sans doute celle qui me réconforte et m'encourage dans les moments les plus difficiles de ma scolarité.*

*« J'espère ma mère que je serai toujours à la hauteur de tes attentes »*

*A Mon père, **BERRAHMA** celui qui ne se lassait jamais pour aménager tous ses efforts pour que je sois quelqu'un dans la vie. Pour lui, l'instruction est le socle fondamental de ses enfants.*

*« J'espère mon père que tu es fier de ton fils »*

*A ma chère grand-mère **Bouhrawa fatima zohraa***

*A mon Professeur et mon coach, Directeur **Djelloul ben sultane Mohamed***

*A Mes chères sœurs **ZAHIRA** et **RAZIKA**, et Mes chers frères **RAFIK** et **KARIM** qui n'ont jamais été absents dans les moments sublimes de ma scolarité,*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail*

**SALAHEDDINE**

الأمينية  
 تظهر .  
 الأمينية الفوسفونية  
 لهذه

تثبيط  
 الأمينية الأليفاتية  
 جيداً

DFT  
 الخصائصهم  
 الأحماض الأمينية الأليفاتية  
 DFT

النظرية  
 النظرية  
 الآلية تثبيط

هو القيام  
 ومثيلاتها الأمينية الفوسفونية.  
 pKa  
 أظهرت .  
 الغازية الزويتيريونية البروتونية  
 تقييم

هذه  
 قابلية  
 هذه الجزيئات جيدة لتثبيط  
 : الجزيئية  
 ناحية  
 الزويتيريوني

الأليفاتية  
 الفالين

الكلمات المفتاحية: الأحماض الأمينية الأليفاتية المعتدلة الأحماض الأمينية الفوسفونية  
 DFT pKa

العمليات الحسابية لـDFT. هذا السياق،

## Résumé

L'objectif de cette étude est de présenter des calculs théoriques par la méthode DFT pour tirer des informations relatives à la réactivité anticorrosive des acides aminés aliphatiques neutres et leurs analogues en acides aminophosphoniques. La prédiction effectuée sur les valeurs de la solubilité et des pKa des acides aminés aliphatiques neutres et aminophosphoniques choisis, montre que ces derniers sont des bons produits pour l'inhibition de la corrosion. Les résultats des calculs théoriques montrent une bonne réactivité anticorrosive de ces produits dans les différentes formes : moléculaire à l'état gazeux, zwitterionique, protonnée et déprotonnée à l'état liquide.

D'autre part, une évaluation théorique de l'efficacité d'inhibition de la corrosion a été effectuée, on se basant sur les paramètres quantiques de la DFT. Dans ce contexte, la Valine s'est montrée meilleure par rapport aux autres produits étudiés et ce, en phase liquide et sous sa forme zwitterionique.

**Mots clés:** Acides aminés aliphatiques neutres, acidesaminophosphoniques,corrosion, DFT, solubilité, pKa.

## Abstract

The purpose of this thesis is to present theoretical calculations using the DFT method to derive information on the reactivity of neutral aliphatic amino acid and their aminiphosphonic acids analogues. In order to predict their properties of the inhibition of corrosion of metals. The prediction made on the solubility and pKa of the selected aminophosphonic acids and amino acids shows that these products are good for the inhibition of corrosion. The results of the theoretical calculations show a good anticorrosive activity of these amino phosphonic acids and their analogues in the gaseous, zwitterionic, protonated and deprotonated states in the liquid state.

On the other hand, a theoretical evaluation of the corrosion inhibition efficiency was performed, based on the quantum parameters of the DFT. In this context, Valine has shown itself to be better than the others in the liquid phase and in the zwitterionic form.

**Key words:** neutral aliphatic amino acids, aminophosphonic acids, corrosion, DFT, solubility, pKa.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I

### Acides aminés, acides aminophosphoniques, corrosion et son inhibition

I.1 Les acides aminés.....	2
I.1.1 Introduction .....	2
I.1.2 Codage des acides aminés .....	2
I.1.3 Les acides aminés essentiels et non essentiels.....	2
I.1.4 Classification des acides aminés.....	3
I.1.5 Les propriétés physico-chimiques générales des acides aminés .....	3
I.2 Les acides aminophosphoniques.....	4
I.2.1 Introduction.....	6
I.2.2 Propriétés générales.....	6
I.2.3 Classification des phosphonates.....	6
I.3 La Corrosion.....	7
I.3.1 Introduction.....	9
I.3.2 Types de corrosion .....	9
I.3.3 Les facteurs influençant la corrosion.....	10
I.3.4 Mécanismes de corrosion .....	10
I.4 Les inhibiteurs de corrosion.....	11
I.4.1 Définition .....	11
I.4.2 Fonctions essentielles .....	11
I.4.3 Les classes d'inhibiteurs.....	11
I.4.4 Inhibiteurs amis de l'environnement .....	12

## Chapitre II

### Méthodes de modélisation, DFT et logiciels utilisés

II.1 Introduction .....	13
II.2 Les méthodes de modélisation moléculaire .....	13
II.3 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) .....	15
II.3.1 Historique .....	15
II.3.2 Cadre de la DFT .....	15
II.3.3 Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT .....	16

<b>II.3.4</b> Les avantages de la DFT .....	17
<b>II.4</b> Théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique .....	17
<b>II.4.1</b> Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO .....	17
<b>II.4.2</b> Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global.....	19
<b>II.4.3</b> Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT.....	21
<b>II.4.3.1</b> Le potentiel d'ionisation (I).....	22
<b>II.4.3.2</b> L'affinité électronique (A).....	22
<b>II.4.3.3</b> L'électronégativité ( ).....	22
<b>II.4.3.4</b> Le potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) et la dureté ( ).....	22
<b>II.4.3.5</b> La mollesse (S).....	23
<b>II.4.3.6</b> La fraction d'électrons transférés ( N) .....	23
<b>II.4.3.7</b> Energie gap ( E).....	23
<b>II.4.3.8</b> L'indice de l'électrophile globale ( ).....	23
<b>II.4.3.9</b> Moments dipolaires .....	23
<b>II.4.3.10</b> Indices de Fukui (Fonction de Fukui condensées aux atomes) .....	24
<b>II.4.3.11</b> Calcul des indices de Fukui .....	24
<b>II.5</b> Méthodes de calculs théoriques et logiciels utilisés.....	26
<b>II.5.1</b> Calculs théoriques par la méthode DFT.....	26
<b>II.5.2</b> Les logiciels utilisés .....	27
<b>II.6</b> choix des molécules à étudier.....	28

## Chapitre III

### Résultats et discussion

<b>III.1</b> Introduction.....	29
<b>III.2</b> Méthodes de calculs utilisées.....	29
<b>III.3</b> La solubilité.....	29
<b>III.4</b> Diagrammes de prédominance .....	30
<b>III.4.1</b> Cas des acides aminés .....	30
<b>III.4.2</b> Cas des acides aminophosphoniques .....	33
<b>III.5</b> Etude par DFT des molécules Alanine (Ala) et Valine (Val) .....	35
<b>III.6</b> Moment dipolaire .....	35
<b>III.7</b> Analyse des orbitales moléculaire .....	37
<b>III.8</b> Les indice de réactivité .....	38
<b>III.8.1</b> Potentiel d'ionisation (I) .....	40
<b>III.8.2</b> L'affinité électronique (A) .....	40

---

<b>III.8.3</b> La dureté ( ).....	41
<b>III.8.4</b> Potentiel chimique ( $\mu$ ) .....	41
<b>III.9</b> Etude des molécules Phos1-Phos2 .....	41
<b>III.10</b> Moment dipolaire .....	42
<b>III.11</b> Analyse des orbitales moléculaire .....	44
<b>III.12</b> Les indice de réactivité .....	45
<b>III.13</b> Comparaison récapitulative .....	49
<b>III.14</b> Indices de Fukui .....	51
<b>III.15</b> Evaluation théorique de l'inhibition de la corrosion .....	54
<b>III.16</b> Comparaison récapitulative de la réactivité théorique.....	62
<b>CONCLUSION GENERALE &amp; PERSPECTIVES</b> .....	63

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

SYMBOLES ET ABREVIATIONS



# **Introduction générale**

La modélisation moléculaire est l'investigation des structures et des propriétés moléculaires, utilisant la chimie calculatoire sur ordinateur et les techniques de visualisation graphique afin de donner une représentation tridimensionnelle plausible dans des circonstances définies [1]. Cette modélisation est une application des méthodes [2] de calcul théoriques (mécanique moléculaire, mécanique quantique et dynamique moléculaire), permet de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire associée à une représentation infographie des stéréochimies permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, mais ces deux approches purement théoriques ou expérimentales sont complémentaires [3,4].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à une série des  $\alpha$ -acides aminés aliphatiques neutres et leurs analogues acides  $\alpha$ -aminophosphoniques, en l'occurrence : l'Alanine et la Valine, comme acides aminés et l'Acide (1-amino-éthyl) phosphonique, l'Acide (1-amino-2-méthylpropyl) phosphonique, comme des acides aminophosphoniques, et ce, pour une étude comparative théorique anticorrosive à l'aide de la méthode DFT.

Pour réaliser ce travail, nous l'avons subdivisé en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** : est consacré aux notions générales sur les acides aminés et leurs analogues acides aminophosphoniques, la corrosion et son inhibition.
- **Le deuxième chapitre** : présente les méthodes de calculs théoriques pour une étude basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les indices de réactivité qui ont découlent ainsi que les logiciels utilisés.
- **Dans le troisième chapitre**, on présente les résultats des études de prédiction de la solubilité aqueuse et les constantes d'acidité (pKa), ainsi que les propriétés énergétiques des acides aminés et acides aminophosphoniques.

Enfin, une conclusion générale récapitule l'essentiel de notre travail réalisé et des perspectives utiles pour la continuation de cette étude.

# *Chapitre I*

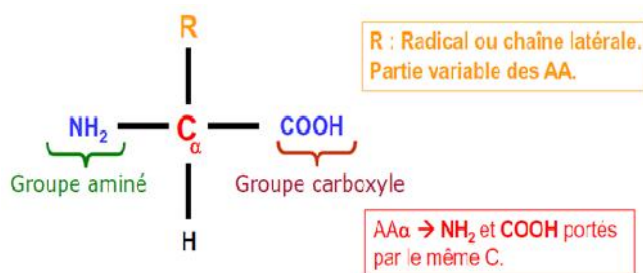
*Les acides aminés, les acides  
aminophosphoniques, Corrosion et  
son inhibition*

## I.1 Les acides aminés

### I.1.1 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 (-NH<sub>2</sub>). Dans les acides aminés naturels, qui constituent les peptides et protéines, ces deux fonctions sont supportées par le même carbone, noté carbone  $\alpha$ , d'où le terme d'acides  $\alpha$ -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 [5].



**Figure I-1** : Structure d'un acide aminé [5]

### I.1.2 Codage des acides aminés

Le tableau ci-dessous (tableau I-1), présente les différentes manières du codage à trois lettres et à une lettre des acides aminés naturels [6].

**Tableau I-1** : Codage des acides aminés naturels [6].

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
Acideaspartique	Asp	D	Phénylalanine	Phe	F
Acideglutamique	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



### I.1.3 Les acides aminés essentiels et non essentiels

#### I.1.3.1 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 [7].

#### I.1.3.2 Acides aminés non essentiels

Les acides aminés **non essentiels** peuvent être synthétisés par l'organisme lui-même [7].

La liste des acides aminés essentiels et non essentiels chez l'homme est indiquée sur le (tableau I-2).

*Tableau I-2 : Acides aminés essentiels et non essentiels [7].*

Essentiels	Non essentiels
Histidine	<b>Alanine</b>
Leucine	Glutamine
Lysine	Glutamate
<b>Valine</b>	Aspartate
Isoleucine	Asparagine
Méthionine	Cystéine
Phénylalanine	Proline
Tryptophane	Glycine
Théronine	Arginine
	Tyrosine
	Sérine

#### I.1.4 Classification des acides aminés

Il existe plusieurs classification des acides aminés qui peuvent être groupés en fonction de la nature de leur chaîne latérale (la nature cyclique ou linéaire du radical) [8] :

##### I.1.4.1 Groupe des acides aminés aliphatiques

On distingue dans cette catégorie des acides aminés aliphatiques : neutres, hydroxylés, acides et amides, basiques et soufrés (voir la figure I-2) des acides aminés aliphatiques neutres) [9].

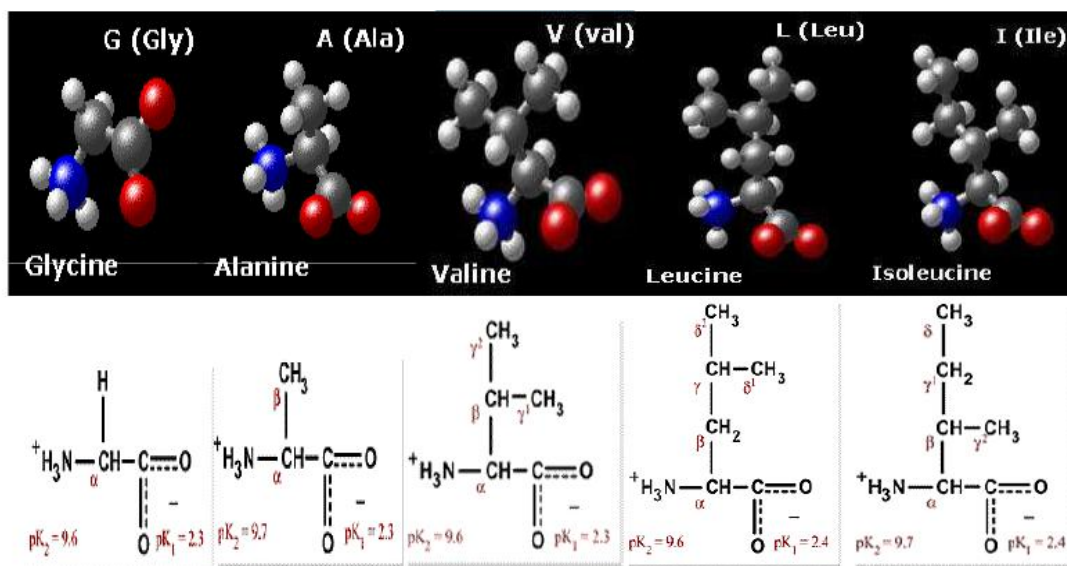


Figure I-2: Les acides aminés aliphatiques neutres [9].

### I.1.4.2 Groupes des acides aminés aromatiques et cycliques

On distingue dans cette catégorie des acides aminés aromatiques et cycliques [9].

## I.1.5 Les propriétés physico-chimiques générales des acides aminés

### I.1.5.1 Propriétés ioniques

Indépendamment de la nature du radical R, tous les acides aminés possèdent deux fonctions ionisables à pH physiologique [9].

#### ❖ Caractère amphotère

- Les acides aminés contiennent un groupement  $-\text{COOH}$  acide et un groupement  $\text{NH}_2$  basique.
- En solution, les groupements existent sous deux formes, l'une chargée et l'autre neutre  **$\text{RCOOH}$ ,  $\text{RCOO}^-$  /  $\text{R-NH}_3^+$ ,  $\text{R-NH}_2$** .
- Les acides aminés sont ainsi appelés : **amphotères**.
- L'état d'ionisation varie en fonction du pH :
  - ✓ **En milieu acide** : la fonction amine  $\text{NH}_2$  s'ionise en captant un proton, l'acide aminé se trouve sous forme de cation ( $\text{R-NH}_3^+$ ).
  - ✓ **En milieu basique** : la fonction acide s'ionise en libérant un proton, l'acide aminé se trouve sous forme d'anions ( $\text{R-COO}^-$ ).
- Le pH pour lequel les deux dissociations s'effectuent est appelé point isoélectrique pHi [9].

### ❖ Définition du pHi

C'est le pH pour lequel on a un ion dipolaire ou Zwitterionique de charge nette nulle, ne migrant pas dans une charge électrique.

### ❖ L'ion Zwitterion

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

### ❖ Notions de $pK_1$ , $pK_2$ et $pK_r$

#### ➤ Fonction -COOH : $pK_1$



- ✓ 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  $K_1$  pour chaque acide aminé.

$$K_1 = \frac{[\text{R-COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{R-COOH}]} \dots\dots\dots (\text{I.2})$$

On peut déduire  $pK_1 = -\log K_1$      $pK_1 = -\log \left( \frac{[\text{R-COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{R-COOH}]} \right)$

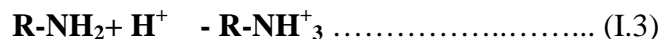
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Pour  $\text{pH} = pK_1$      $-\log [\text{H}^+] = -\log \left( \frac{[\text{R-COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{R-COOH}]} \right)$      $\frac{[\text{R-COO}^-]}{[\text{R-COOH}]} = 1$

- ✓ Donc pour  $\text{pH} = pK_1$  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 [9].

#### ➤ Fonction amine -NH<sub>2</sub> : $pK_2$

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



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

- ✓ De même :  $pK_2 = -\log \left( \frac{[\text{R-NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{R-NH}_3^+]} \right)$ .

Pour  $\text{pH} = pK_2$      $-\log [\text{H}^+] = -\log \left( \frac{[\text{R-NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{R-NH}_3^+]} \right)$      $\frac{[\text{R-NH}_3^+]}{[\text{R-NH}_2]} = 1$

- ✓ Donc pour  $\text{pH} = pK_2$  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 [9]:

$$\text{pHi} = 1/2(\text{pk}_1 + \text{pk}_2) \text{ [10]..... (I.4)}$$

➤ **Radical R : pK<sub>r</sub>**

- ✓ Le pK<sub>r</sub> est défini pour les groupements R ionisables.

## I.2 Les acides aminophosphoniques

### I.2.1 Introduction

Les phosphonates et leurs dérivés sont aujourd'hui considérés parmi les composés organiques les plus abordées dans les différents domaines de recherches et industriels. Ils progressent régulièrement vers l'occupation d'une position de leader dans le monde de la recherche scientifique.

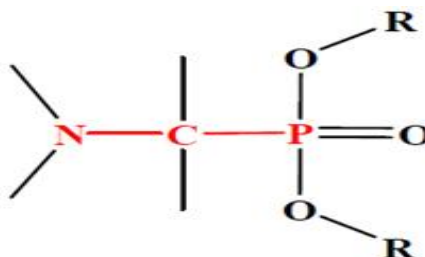
Aujourd'hui, les -aminophosphonates et les acides -aminophosphoniques présentent un large domaine d'applications. Parmi eux, on trouve leurs éventuelles utilisations comme inhibiteurs de corrosion où ces composés ont montré des activités inhibitrices importantes selon plusieurs études cités dans la littérature [11-14].

### I.2.2 Propriétés générales

Le rôle vital des acides aminés dans la chimie de la vie et comme unités structurales de base des peptides et des protéines a conduit vers d'intenses recherches de leurs analogues.

Une classe intéressante de ces analogues est formée par les acides -aminophosphoniques et leurs esters aminophosphonates. Ces derniers sont des analogues des aminocarboxylates dans les quels un ou plusieurs groupe(s) carboxylique(s) sont remplacés par des fonctions phosphoniques [15].

Ce sont des composés organiques contenant une liaison -N-C-P dans lesquels le phosphore est pentavalent.



**Figure I-3:** Structure générale des aminophosphonate [15].

Leur toxicité négligeable vis-à-vis des mammifères et le fait qu'ils miment les aminoacides rendent ces composés extrêmement importants car ils concurrencent les fonctions carboxyliques dans le site actif des enzymes et des récepteurs cellulaires.



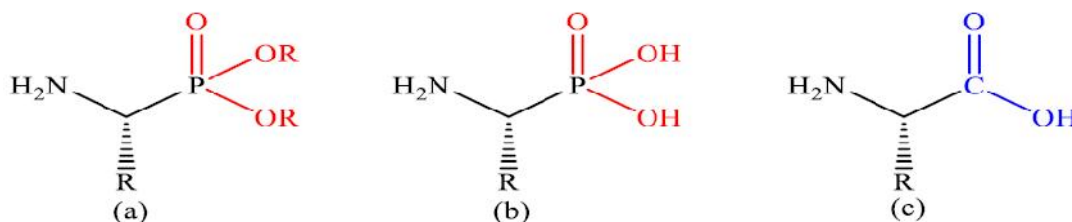
Bien qu'étant des bioisostères, ces molécules ont des propriétés physico-chimiques différentes. Les acides phosphoniques diffèrent des acides carboxyliques par leur encombrement, leur géométrie et leur acidité. En effet, l'atome de phosphore a un rayon significativement plus grand que celui de l'atome de carbone, l'acide carboxylique a une géométrie trigonale plane alors que l'acide phosphonique a une géométrie tétraédrique, l'acide phosphonique est plus acide que l'acide carboxylique d'environ trois unités de pKa[16].

### I.2.3 Classification des phosphonates

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

#### I.2.3.1 Les -aminophosphonates

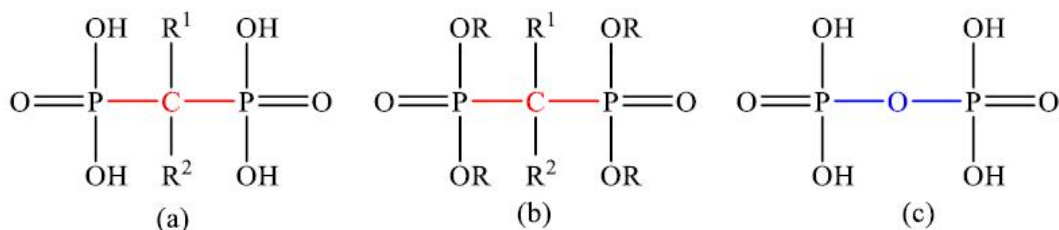
Les -aminophosphonates et leurs dérivés sont considérés comme des analogues structurels d'acides aminés (Figure I-4), qui ont trouvé une large gamme d'application dans les domaines de la chimie industrielle, agricole et médicale [17].



**Figure I-4:** Structures des (a) -aminophosphonates, (b) acides -aminophosphoniques (c) acides aminés. [17].

#### I.2.3.2 Les biphosphonates

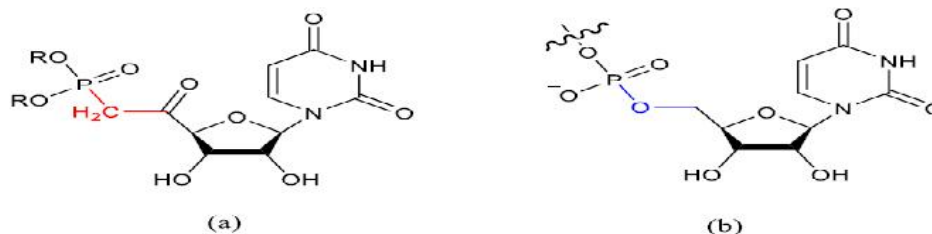
Les biphosphonates (BPs) et les acides biphosphoniques sont des analogues structuraux des pyrophosphates inorganiques (PPs) dans lesquels un atome d'oxygène a été remplacé par un atome de carbone (Figure .I-5) [18].



**Figure I-5:** La différence entre les structures des acides biphosphoniques (a), BPs (b) et PPs (c) [18].

### I.2.3.3 Les nucléosides phosphonates

Les nucléosides phosphonates sont des analogues structuraux des nucléosides naturels et des acides nucléiques, où le groupement (O-PO(OR)<sub>2</sub>) est remplacé par le groupement phosphonate (CH<sub>2</sub>-PO(OR)<sub>2</sub>) (Figure .I-6) [19, 20].



**Figure I-6:** La différence entre la structure des nucléosides phosphonates(a) et nucléosides (b). [19, 20].

### I.2.3.4 Les -hydroxyphosphonates

Les -hydroxyphosphonates sont des phosphonates où l'atome -carbone lié au phosphore est substitué par le groupement hydroxyle. Ils ont attiré l'attention d'un grand nombre de scientifique en raison de leurs activités biologiques (Figure .I-7) [21].



**Figure I-7:** Structure chimique des (a) -hydroxyphosphonates et (b) acides -hydroxyphosphoniques[21].

### I.2.3.5 Les alkyles-phosphonates et les aryles-phosphonates

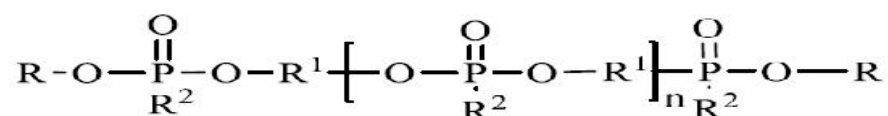
Sont des composés organophosphoré dont le groupement phosphonates est lié à un radicales alkyle ou aryle (Figure .I-8) [22].



**Figure I-8:** Structure chimique des alkyles-phosphonates et des aryles-phosphonates, (a) ester phosphonique et (b) acide phosphonique [22].

### I.2.3.6 Les polyphosphonates

Les polyphosphonates sont des macromolécules organophosphorées dont on note une répétition d'un ou plusieurs types de motifs monomères qui portent un ou plusieurs groupements phosphoniques (Figure I-9). Ils présentent un large domaine d'application, notamment des applications pharmaceutiques et biomédicales qui sont dépendent largement de leur grande pureté et polydispersité [23, 24].



**Figure I-9:** Structure chimique des polyphosphonates ( $R^1$  : Alkylène, arylène ;  $R, R^2$  : H, Alkyle, Aryle) [23, 24].

## I.3 La Corrosion

### I.3.1 Introduction

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique d'un matériau et l'altération de ses propriétés chimiques sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques [25].

En effet, les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives [25].

### I.3.2 Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [26].

#### I.3.2.1 Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique [26].

#### I.3.2.2 Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [26].

### I.3.2.3 Corrosion accompagnée d'usure

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu sur la surface du métal, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par usure, abrasive ou érosive. Il y a alors accélération de la corrosion parce que la surface du métal est mise à nu [26].

### I.3.2.4 Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. Ce type constitue 96% de cas de corrosion [26,27].

### I.3.3 Les 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 (tableau I-3) [28].

Tableau I-3: Les principaux facteurs de corrosion [28].

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression	- Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

### I.3.4 Mécanismes de corrosion

Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique. Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon 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 [29].

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.

## **I.4 Les inhibiteurs de corrosion**

### **I.4.1 Définition**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [30].

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petite quantité à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal [31].

### **I.4.2 Fonctions essentielles**

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [32].

### **I.4.3 Les classes d'inhibiteurs**

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons (figure I-10).

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel [33].

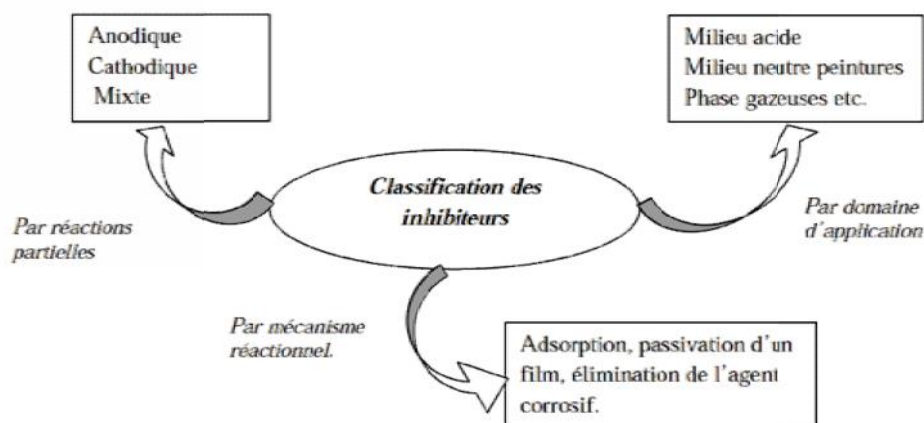


Figure I-10 : Classement des inhibiteurs de corrosion [34].

- 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) [34].

#### I.4.4 Inhibiteurs amis de l'environnement

La plus part 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 [35].

Ces substances végétales, naturellement disponibles, sont constituées d'un mélange de composés chimiques et l'inhibition de la corrosion est attribuée à tous ses constituants et pas à une molécule bien définie, ce qui est un inconvénient pour l'étude du mécanisme et pour la synthèse industrielle [35].

En plus de ces matières végétales, de nombreux chercheurs se sont intéressés à des composés biochimiques à base d'acides aminés et leurs analogues, qui sont : 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 [35].

# *Chapitre II*

*Méthodes de modélisation, DFT et logiciels utilisés*

## II.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 nombre d'atomes des systèmes étudiés étant très élevés. Ainsi les trois méthodes citées dans ce paragraphe sont ceux utilisées dans la modélisation moléculaire [36] :

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.

Dans ce qui suit, nous allons détailler les différents types de méthodes de modélisation moléculaire, notamment [36].

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

## II.2 Les méthodes de modélisation moléculaire

### II.2.1 Mécanique moléculaire (MM)

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 [36].

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.

### II.2.2 Mécanique quantique (MQ)

Les méthodes de modélisation 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 [36].

$$H = E \dots\dots\dots (II.1)$$

Avec :

H : Hamiltonien.

: 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-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

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

Born et Oppenheimer [37] 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 :

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

La résolution exacte de l'équation (II.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 [36].

### II.2.3 Dynamique moléculaire (DM)

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 [38-39].

## II.3 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

### II.3.1 Historique

La théorie de la densité fonctionnelle a pour objet de décrire un système en considérant la densité  $\rho(\mathbf{r})$  comme variable de base. Ainsi le problème à  $n$  électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(\mathbf{r})$  qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension  $3n$  de la fonction d'onde  $\Psi$ . Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent *L. H. Thomas* et *E. Fermi* en 1927 [40]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle a été amélioré par *P. A. Dirac* en 1930 en termes d'échange [40].

Un peu plus tard, en 1951 Slater proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée *Hartree-Fock-Slater* ou  $X_\alpha$ , fut essentiellement utilisée en physique du solide dans les années 70. Mais la DFT à véritable [41]. Qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Alors que le premier succès applications de DFT pour la recherche sur la structure électronique moléculaire a commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement des fonctionnels d'échange et de corrélation, les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires ou a été introduite dans le code Gaussienne. Enfin nous signalons par le prix Nobel qui a été attribué à *Kohn* et *Pople*, en 1998 dans le cadre de développement de cette méthode [41].

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais (Density Functional Theory) a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques [41] :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect mono déterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

### II.3.2 Cadre de la DFT

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde  $\Psi$  pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  du système. Un des grands attraits des méthodes DFT

est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ( $\hat{H}$ ) définie dans l'espace physique  $R^3$  qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à  $3N$  variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité [42].

### II.3.3 Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

#### II.3.3.1 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  $\rho^2$  sur toutes les coordonnées de tous les électrons à l'exception d'une seule), à la place de la fonction d'onde usuelle  $\Psi$ , 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. 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 à 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  $\rho(\mathbf{r})$ .

Enfin l'introduction des orbitales par Kohn et Sham a permis de trouver un moyen pour calculer approximativement les propriétés de toute 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 concept. Plusieurs concepts chimiques de base (dureté, électronégativité) apparaissent naturellement. Ainsi la DFT est utile non seulement pour leur calcul mais aussi de les mieux comprendre cet aspect de la DFT est la cause d'une nouvelle branche qu'on a nommé DFT conceptuelle [43].

#### II.3.3.2 Indices locaux de réactivité

Le principe HSAB appliqué dans un sens global nous permet de calculer le potentiel chimique électronique  $\mu$ , l'électronégativité, la dureté globale  $\chi$  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, nucléophiles ou radicalaires, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. 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 local : 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 molleses locales [43].

### II.3.4 Les avantages de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible cout, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-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 ses 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 [44].

## II.4 Théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique

L'une des principales propriétés d'une molécule, c'est sa réactivité chimique. L'étude de cette réactivité permet (par prédiction) de faciliter et d'orienter les expérimentateurs à la synthèse et à la caractérisation de beaucoup des molécules. Plusieurs de méthodes théoriques basées sur les principes de la mécanique quantique sont employées actuellement pour étudier la réactivité chimique [45].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique .Ensuite, on va décrire les méthodes de calculs théoriques et les logiciels utilisés dans ce sens, pour certaines molécules (choisies) acides aminés et aminophosphoniques.

Beaucoup de théories sont utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir :

- La théorie des orbitales moléculaires frontières (*FMO*) [46].
- Le Principe HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*) global [47].
- Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la *DFT* [48].

### II.4.1 Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO

La connaissance des orbitales moléculaires (OM) d'une molécule permet de connaître sa structure électronique et de prévoir sa géométrie. Un autre objectif de la théorie des OM est la compréhension de la réactivité chimique, c'est-à- dire la plus ou moins grande facilité qu'a une molécule de se transformer ou de réagir avec d'autres molécules. L'application du raisonnement mathématique complet à la théorie des OM est parfois trop compliquée pour pouvoir être

généralisé rapidement. Il est important de pouvoir développer des approches qualitatives fondées sur les concepts fondamentaux de la théorie des OM applicables sans calculs compliqués. L'application qualitative de la théorie des OM est l'analyse des interactions des orbitales des molécules régissantes. A mesure que les molécules s'approchent l'une de l'autre et que la réaction progresse, il se produit une perturbation réciproque des orbitales, qui a lieu jusqu'à la fin de la réaction et la formation du nouveau produit [45].

### a. Principe de la FMO

La théorie des orbitales frontières a été développée dans les années 1950 par K. Fukui, récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1981, et l'équation de Klopman «Salem ont ceci en commun qu'elles s'appuient toutes deux sur la théorie des orbitales moléculaires. L'équation de Klopman «Salem, qui a été publiée après que la théorie des orbitales frontières ait été initiée, a permis de préciser le domaine de validité de cette dernière. À ce titre, l'équation de Klopman «Salem est parfois vue comme une généralisation de la théorie des orbitales frontières. La théorie de FMO pour expliquer la régiosélectivité observée lors de réactions mettant en jeu des composés aromatiques. Ensuite, son champ d'application a été considérablement élargi, d'abord à l'ensemble des systèmes  $\pi$ , puis aux systèmes  $\sigma$ .

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières : l'orbitale HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital), en français HO (pour Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron. Il traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.

L'orbitale LUMO (acronyme de lowest unoccupied molecular orbital), en français BV (pour Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Il traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels. Dans des réactions polaires ou ioniques, l'interaction principale se produit entre la HOMO du donneur (nucléophile) et LUMO de l'accepteur (électrophile).

Les orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) et leurs propriétés telles que  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  et l'énergie gap ( $\Delta E$ ) sont très utiles pour les physiciens et les chimistes et sont des paramètres très importants pour la chimie quantique. Les orbitales moléculaires (HOMO) et (LUMO) sont les orbitales principaux qui participent à la stabilité chimique.

La différence entre  $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$  est appelée énergie gap ( $\Delta E$ ) qui est un paramètre important déterminant la réactivité et la stabilité des structures. La réaction la plus probable est celle qui correspond à la plus faible différence d'énergie entre HOMO et LUMO, c'est-à-dire la plus faible énergie gap ( $\Delta E$ ).

Les atomes les plus réactifs dans une molécule sont ceux qui possèdent les plus forts coefficients (en valeur absolue) pour l'OM concernée [45].

## b. Les principales hypothèses de la théorie FMO

Les principales hypothèses de la théorie FMO sont donc résumées comme suit :

- 1- Toutes les interactions qui se produisant entre deux orbitales occupées sont négligées dans l'étude de la réactivité. Les interactions HOMO-HOMO sont, cependant, cruciales dans l'étude conformationnelle.
- 2- Seules les interactions entre les OMF occupées de l'une avec les OMF vacantes de l'autre sont prises en considération. Dans des réactions polaires ou ioniques, l'interaction principale se produit entre la HOMO du nucléophile et la LUMO de l'électrophile. Dans des réactions radicalaires, la SOMO joue le rôle d'une HOMO, ou d'une LUMO, ou tous les deux.
- 3- Il est essentiel que chaque réactif puisse être décrit exactement par une seule configuration électronique simple. Sinon, les OMF ne peuvent pas être déterminée adéquatement.
- 4- La théorie FMO traite les OMF de l'état de transition. Cependant, dans la pratique, les OMF des réactifs de départ sont utilisées à leur place.
- 5- La théorie FMO s'applique seulement aux réactions biomoléculaires [46].

## c. Critiques de la FMO

En 1989 Dewar [49] a présenté une étude critique de la FMO dans laquelle quatre questions sont abordées :

- La théorie FMO a-t-elle une base solide en mécanique quantique ?
- Fournit-elle une prédiction satisfaisante de la réactivité chimique ?
- Sinon, fournit-elle au moins la meilleure prédiction disponible ?
- Y a-t-il des phénomènes chimiques qui ne peuvent pas être expliqués qu'avec la FMO ?

La réponse à la première question est non, la FMO n'as pas une bonne base en mécanique quantique, cela vient du fait que pour la FMO on ne prend en considération que le terme  $E_{TC}$ , et de plus on ne considère que le dénominateur et la variation du numérateur est généralement bien plus grande. Dans ce qui suis nous présenterons quelque exemples des échecs de la FMO non seulement dans des cas particulier mais aussi dans deux des réactions les plus fondamentales de la chimie organique (substitution électrophile aromatique et la substitution nucléophile d'ordre 2) et également indiquant l'échec de la FMO dans l'interprétation des résultats de type de réactions pour lesquels elle a été supposée la plus adaptée (réactions de cyclo-addition).

## II.4.2 Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global

### II.4.2.1 Considérations expérimentales

Le concept de dureté chimique, a l'opposition de la dureté physique, est apparu en chimie en 1963. Il est apparu en relation avec une étude de la réaction acido-basique généralisée de Lewis,



**A** est un acide de Lewis, ou accepteur d'électron, et **B** est une base, ou donneur d'électrons.

Puisque le complexe acide-base,  $A : B$ , peut être une molécule organique, inorganique, un complexe ionique, ou n'importe quel type de molécules qui sont liées entre elles même avec une liaison chimique faible l'application de l'équation (II.4) incluent la plus grande partie chimique. Tout aperçu des propriétés de A et de B qui conduit à la formation d'une forte liaison, serait très utile. Il était bien connu qu'il n'y ait pas un ordre unique de force acide, ou de force basique, qui serait vigoureux dans tous les cas. Force ici est employé dans le sens de la force de la liaison formée : c'est-à-dire, un acide fort et une base forte formeront une liaison du même rang forte. En effet, il est bien connu qu'il n'y ait pas eu un ordre unique, si non la plupart de la chimie aurait été déjà faite ou pu être prévue. Les premières observations menant au concept de la dureté chimique datent de la période de Berzelius. Quelques métaux se trouvent dans la nature sous forme de dérivés minéraux sulfures, et certains sous forme d'oxydes ou de carbonates.

L'ensemble de ces résultats et constatations expérimentaux peuvent être résumés dans le tableau II.1. Ci-dessous.

#### II.4.2.2 Formulation du principe HSAB

En se basant sur cette classification, Pearson [48] a formulé son principe HSAB (*hard and soft acids and bases principal HSAB*) comme suit :

*Les acides durs préfèrent de réagir avec les bases dures et les acides mous préfèrent de réagir avec les bases molles .*

Notons que ce principe est simplement une réaffirmation des résultats expérimentaux ce qui a mené au tableau II.1. Cependant, la classification d'un nouvel acide ou d'une nouvelle base n'est pas toujours évidente et l'insertion d'un composé dans l'échelle de dureté ou de mollesse peut conduire à de vives discussions.

**Tableau II.1.:** résultats et constatations expérimentaux [46].

Principe HSAB	Dur ( <i>hard</i> )	Mou ( <i>soft</i> )
Acide	Atome accepteur ayant : - Charge positive prononcée. - Petite taille. - Non polarisable. - Pas d'électrons célibataires dans la couche de valence (donc pas d'électrons facilement excitables) $H^+, Li^+$	Atome accepteur ayant : - Faible charge positive - Grande taille - Haute polarisabilité - Possède souvent des doublets électroniques dans la couche de valence $Cu^+, Ag^+$
Base	Atome donneur ayant : - Faible polarisabilité - Grande électronégativité - Difficile à oxyder - Associe avec des orbitales vides ayant des énergies élevées et donc inaccessibles. $P, S, I$	Un atome donneur ayant : - Grande polarisabilité - Faible électronégativité - Facilement oxydable - Associe avec des orbitales vides basses. $O, F, N$

### II.4.2.3 Le principe HSAB, a-t-il une origine théorique ?

Tel qu'il est le principe **HSAB** peut être nommé une loi. Mais cette nomination semble prétentieuse en raison de l'absence d'une définition quantitative de la dureté.

**HSAB** n'est pas une théorie, puisqu'il n'explique pas des variations de la force de la liaison chimique. Le mot préférent dans le principe HSAB implique un effet plutôt modeste.

La douceur n'est pas le seul facteur qui détermine les valeurs  $H^\circ$  dans l'équation (II.2). Il y a beaucoup d'exemples des liaisons très fortes entre les paires mal adaptées, comme  $H_2$ , forme de  $H^+$  dur et de  $H^-$  mou.  $H_2O$ ,  $OH^-$  et  $O^{2-}$  sont tous classifiés en tant que bases dures, mais il y a de grandes différences dans leurs forces basiques, d'après tout critère [46].

Evidemment, tous les facteurs qui déterminent les énergies de liaisons doivent être pris en compte, tel que :

- Les charges et les tailles de A et B.
- Les électronégativités des atomes donneur et accepteur.
- Le recouvrement orbital et les répulsions stériques.

HSAB se rapporte alors à une stabilisation additionnelle des paires dur-dur ou mou-mou, ou une déstabilisation des paires dur-mous. r lesquels elle a été supposée la plus adaptée (réactions de cyclo-addition) [47].

### II.4.3 Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

C'est le développement de la théorie de Huckel [50]. En 1931 qui a marqué le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. A présent, deux théories sont largement utilisées par les chimistes : la théorie des orbitales frontières initiée par Fukui en 1952 et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1981 et la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité. Ces modèles ont conduit à la définition de divers indices de réactivité [50].

La DFT fondamentale, présentée précédemment, une seconde branche s'est développée à partir des années 1980, dont le but consiste à donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique [51]. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques, Il y a beaucoup de paramètres, lequel sont utilisés comme descripteurs de réactivité dans les réactions chimiques. Le potentiel chimique ( $\mu$ ) L'affinité électronique (A) Le potentiel d'ionisation (I) et la dureté ( ) sont les deux descripteurs globaux à partir des quels peuvent être évalués d'autres indices globaux comme la mollesse globale ( ) ou l'indice global d'électrophile ( ) l'électronégativité ( ) [49].

Les orbitales frontières hautes occupées (HOMO) et basses vacantes (LUMO) jouent un rôle fondamental dans l'interprétation qualitative de la réactivité chimique. Les valeurs et les signes des coefficients des OF constituent un indice important pour favoriser le mode d'attaque. Ainsi, l'attaque du réactif électrophile se produira préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient dans la HOMO. Alternativement, une attaque nucléophile aura lieu de préférence sur les sites moléculaires ayant les plus grandes valeurs de la densité LUMO.

### II.4.3.1 Le potentiel d'ionisation (I)

Les énergies d'ionisation des atomes ou des ions donnent des indications directes sur l'arrangement des électrons autour du noyau. L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion est l'énergie minimale à fournir pour 'soustraire' complètement un électron à cet atome (ou ion). C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux. Le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, il est calculé par la formule (II.5) [52].

$$I = - E_{\text{HOMO}} \dots\dots\dots (II.5)$$

### II.4.3.2 L'affinité électronique (A)

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion. L'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe, elle est calculée par la formule(II.6) [52].

$$A = - E_{\text{LUMO}} \dots\dots\dots (II.6)$$

### II.4.3.3 L'électronégativité ( )

L'électronégativité permet de mesurer l'aptitude d'un atome d'une molécule à attirer des électrons. Il existe plusieurs échelles d'électronégativité : Pauling, Mulliken, Gordi...etc. Toutes basées, selon différents critères, sur l'énergie de liaison. L'électronégativité, exprimée en (ev), est définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A), toutes deux exprimées aussi en (ev) sont calculée par la formule (II.7) [53].

$$= \frac{(I+A)}{2} \dots\dots\dots (II.7)$$

I : potentiel d'ionisation de la molécule et A : affinité électronique de la molécule.

### II.4.3.4 Le potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) et la dureté ( )

Le potentiel chimique sert à déterminer le sens du transfert d'électrons lors d'une condensation entre deux molécules. La dureté donne une idée sur la durée relative d'une molécule à conserver les électrons dans son environnement, Le potentiel chimique électronique  $\mu$  et la dureté globale peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières EHOMO et ELUMO comme suit formules ((II.8) et (II.9)) [54] :

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2 \dots\dots\dots (II.8)$$

$$= (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2 \dots\dots\dots (II.9)$$

D'autre part la dureté globale peuvent être calculés à partir de I et A sont respectivement le Potentiel d'ionisation et l'Affinité électronique formules (II.10)

$$= (I-A)/2 \dots\dots\dots (II.10)$$

### II.4.3.5 La mollesse (S)

La mollesse globale S d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule, elle calculée par la formule (II.11):

$$S = 1/k \quad \dots\dots\dots (II.11)$$

Avec k : la dureté.

### II.4.3.6 La fraction d'électrons transférés (N)

La fraction d'électrons transférés (N) peut être exprimée par l'équation suivante [55,56]:

$$N = (\chi_{Fe} - \chi_{inh}) / (2(\chi_{Fe} + \chi_{inh})) \quad \dots\dots\dots (II.12)$$

Où ( $\chi_{Fe}$ ,  $\chi_{inh}$ ) désignent respectivement les électronégativités du fer et de l'inhibiteur.

Et ( $k_{Fe}$ ,  $k_{inh}$ ) représentent les duretés du fer et du produit inhibiteur.

Dans notre cas,  $\chi_{Fe} = 7$  evet  $k_{Fe} = 0$ .

### II.4.3.7 Energie gap (E)

La différence d'énergie  $E = (E_{LUMO} - E_{HOMO})$  : est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de E se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque E diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [55].

### II.4.3.8 L'indice de l'électrophile globale

Dans le cadre de la théorie des orbitales frontières, l'**électrophilie globale** ( $\omega$ ) est principalement expliquée par un recouvrement maximal de la LUMO de l'électrophile et la HOMO du nucléophile. Plus l'énergie de stabilisation est importante, plus le système est électrophile, de sorte qu'une mesure de l'électrophilie d'un système peut être donnée par formules (II.13). :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \dots\dots\dots (II.13)$$

$\omega$  : est appelé « indice global d'électrophile ». Il s'agit d'une grandeur positive. Plus la valeur de  $\omega$  est élevée, plus le système est électrophile.

Ce sont en réalité des études expérimentales menées par Maynard et al, en 1998 qui ont conduit Parr et al, à penser que  $\omega$  pouvait être un bon indice d'électrophile.

Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas et / ou à une faible dureté chimique [57].

### II.4.3.9 Moments dipolaires

Le moment dipolaire dans une molécule est une propriété importante, qui est définie comme la première dérivée de l'énergie par rapport à un champ électrique appliqué. Le moment



dipolaire est principalement utilisé pour étudier les interactions intermoléculaires telles que les forces dipôles-dipôles de type Van der Waals, etc. Plus le moment dipolaire est grand, plus l'attraction intermoléculaire sera forte [58].

#### II.4.3.10 Indices de Fukui (Fonction de Fukui condensées aux atomes)

En chimie la question la plus fréquente pour l'étude de la réactivité locale est souvent *quel atome ou groupement fonctionnel est plus réactif ? Et non pas quel point de la molécule est plus réactif ?* Pour répondre à cette question il faudra donc condenser les fonctions de Fukui sur des atomes ou groupement fonctionnels [59].

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [59] :

$$f^+ = [q_{K(N+1)} - q_{K(N)}] \quad \text{pour une attaque nucléophile ..... (II.14)}$$

$$f^- = [q_{K(N)} - q_{K(N-1)}] \quad \text{pour une attaque électrophile ..... (II.15)}$$

$$f^0 = [q_{K(N+1)} - q_{K(N-1)}] / 2 \quad \text{pour une attaque radicalaire ..... (II.16)}$$

Où :

$q_{K(N)}$  : population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_{K(N+1)}$  : population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$q_{K(N-1)}$  : population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

#### II.4.3.11 Calcul des indices de Fukui

##### a) Méthode utilisant l'approximation des OMF

Cette approche consiste à utiliser la matrice densité résultante d'un calcul (Hartree-Fock ou Kohn-Sham (DFT)) pour le système neutre (N électrons). Et d'appliquer l'approximation des OMF pour la détermination des indices de Fukui. Elle est l'une des manières les plus faciles pour calculer la fonction de Fukui, et elle est habituellement efficace même pour la schématisation des fonctions de Fukui en implémentant des routines [59].

*Critiques :*

Cette approche ne peut pas être recommandée car elle néglige les effets de la relaxation d'orbitales, de plus elle est limitée à la population de Mulliken qui est largement critiquée.

##### b) Méthode analytique

Dans le cadre de cette méthode on utilise des constructions mathématiques qui permettent de calculer exactement [60] ou approximativement [52] les dérivées des équations. Cette approche est conceptuellement satisfaisante du fait qu'on peut utiliser des  $N = 0,1 ; 0.01$  au lieu de ce limiter à  $N=1$ . Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle est qu'elle exige une programmation par ordinateur et donc elle peut être très coûteuse pour les grands systèmes de plus elle est toujours limitée à l'utilisation de la population de Mulliken.

**c) Méthode utilisant la théorie du propagateur d'électrons**

C'est une méthode proposée mais pas encore mise en application, les fonctions de Fukui sont calculées au niveau *ab-initio* en utilisant la théorie du propagateur d'électron [60] ou le théorème de Koopmans étendu [52]. Ces approches sont coûteuses et difficiles à mettre en application.

**d) Méthode utilisant l'approximation des différences finies**

Dans cette approche on détermine les indices de Fukui des sites  $k$ . Les optimisations ne sont faites que pour le système neutre ( $N$  électrons). La détermination des populations électroniques des systèmes anioniques ( $N-1$  électrons) et cationiques ( $N+1$  électrons) est faite par un calcul singlet point en gardant la même géométrie optimisée du système neutre. Cette méthode est la plus utilisée et présente plusieurs avantages comparée aux autres méthodes :

- Dans le cadre de cette méthode on peut utiliser n'importe quelle analyse de population, donc les études comparatives sont réalisables.
- Le fait d'utiliser une différence entre la population d'un système neutre et d'autres charges, conduit à mieux exprimer la réactivité. Plutôt de faire un calcul pour un système neutre seulement.
- Cette méthode est plus pratique et facile à utiliser même par des chimistes qui ne sont pas théoriciens (organiciens....) car on n'a pas besoin de faire appel à des développements mathématiques ou informatiques.

**e) Signification des indices de Fukui négatifs**

La fonction de Fukui est certainement parmi les indices de réactivité dérivant de la DFT les plus fondamentaux et les plus utiles, et elle continuera certainement à être employée dans des applications courantes.

La question généralement posée par les chimistes est pourquoi on utilisera les indices de Fukui si on peut utiliser les descripteurs correspondant à l'OMF ? Etant donné que la plupart des chimistes trouvent la théorie d'OFM plus familière et plus facile à employer que la fonction de Fukui, on peut raisonnablement remettre en cause l'utilité pratique de la fonction de Fukui. La réponse est que la fonction de Fukui fonctionne même lorsque la théorie FMO échoue.

En effet, il y a quelques phénomènes chimiques qui ne peuvent pas être expliqués par la FMO. Par exemple, il y a eu un récemment un intérêt particulier pour les réarrangements électroniques induits par oxydo-réduction (RIER : redox-induced electron rearrangements), ou l'oxydation d'un complexe métallique induit la réduction d'un ou plusieurs centres métalliques (ou vice versa) [60]. Ce phénomène ne peut pas être expliqué par la FMO car quand on enlève un électron de la HOMO, la densité électronique diminue dans tous les sites même ceux qui sont connus d'être réduits expérimentalement. En revanche, ce phénomène est aisément expliqué par la fonction de Fukui : la perspicacité principale est que des effets de relaxation orbitaux rendent la fonction de Fukui négative dans certains sites [61].

Une étude théorique de la fonction de Fukui a prédit l'existence du RIER même avant que le phénomène soit observé expérimentalement [62], et la meilleure explication du RIER est basée sur des études des fonctions de Fukui négatives [52-62].

#### II.4.3.12 Electrophile locale

Le site le plus électrophile peut être facilement identifié par l'indice de l'électrophile locale,  $f_K^-$  [63] : défini comme le produit de l'indice d'électrophile globale et l'indice de Fukui électrophilique  $f_K^-$

$$= f_K^- \dots \dots \dots (II.17)$$

$$\text{Avec : } f_K^- = \dots \dots \dots (II.18)$$

#### II.4.3.13 Nucléophilie locale

Il a été montré récemment que le site le plus nucléophile peut être facilement identifié par l'indice de la nucléophilie locale,  $N_K$  [64] : défini comme le produit de l'indice de nucléophile globale  $N_u$  et l'indice de Fukui nucléophilique  $f_K^+$ .

$$N_{uK} = N_u f_K^+ \dots \dots \dots (II.19)$$

$$\text{Avec : } N_u = N_{uK} \dots \dots \dots (II.20)$$

## II.5 Méthodes de calculs théoriques et logiciels utilisés

### II.5.1 Calculs théoriques par la méthode DFT

Les molécules visées par ce travail vont être analysées avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*), en utilisant la corrélation fonctionnelle (B3LYP) avec la base 6-31G++ (d, p). Dans notre travail, nous allons utiliser la méthode B3LYP qui est la variante la plus réussie des méthodes DFT.

Les paramètres géométriques optimisés, les fréquences vibratoires fondamentaux, intensités IR, charges atomiques, et d'autres paramètres thermodynamiques sont à calculer en utilisant le logiciel GAUSSIAN-09 [64]. En combinant les résultats du programme de GAUSSVIEW [65]. Les calculs de fréquence analytiques à la géométrie optimisée sont à effectuer pour confirmer les structures optimisées, pour avoir un minimum d'énergie et pour obtenir les spectres de vibrations théoriques.

#### II.5.1.1 Etapes de calculs

##### a. Optimisation des structures

L'analyse conformationnelle reste un moyen efficace de prédiction des conformations stables d'une structure moléculaire correspondant aux minima de son énergie intramoléculaire. L'énergie calculée mesure la différence entre l'énergie de la structure moléculaire considérée et celle d'une structure hypothétique dont toutes les coordonnées prendraient leurs valeurs de

référence. Sa valeur absolue dépend du champ de force considéré, c'est-à-dire des fonctions d'énergie potentielle et des paramètres utilisés. Les valeurs de cette énergie sont toutefois très utiles lorsqu'il s'agit de comparer la stabilité relative des conformations ou des stéréo-isomères d'une même molécule [47].

### b. Analyse des charges Chelpg

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que les électrons peuvent s'ajuster très rapidement à chaque changement de la position des noyaux et l'énergie potentielle de la molécule peut être considérée comme une fonction ne dépendant que des coordonnées nucléaires pour un état électronique donné (la masse des électrons étant beaucoup plus faible que celle des noyaux (le rapport de la masse de l'électron sur la masse du proton est d'environ 1/1800)). A chaque position nucléaire correspond une énergie potentielle (énergie électronique + énergie nucléaire de répulsion) de la molécule, appelée point représentatif. L'ensemble des points représentatifs, pour un état électronique donné, définit une Surface d'Energie Potentielle [50]. Les méthodes ESP sont de plus en plus souvent utilisées et cette voie de détermination des charges atomiques connaît de nombreux développements Chelp Bow, Chelmo... Elles sont très pertinentes pour l'étude des interactions intermoléculaires [65].

### c. L'approche Chelpg

(Charges from electrostatic Potential using grid based Method) a été initialement développée par Chirlian et Francl [67], cette implémentation ne vérifiait pas l'invariance par rotation et Breneman et Wiberg ont proposé d'utiliser une grille cubique, dont les faces se situent à 28 pm d'écart des atomes les plus proches [66]. On définit les points du cube avec un pas de 3pm, en excluant les points situés à l'intérieur de la surface de Van der Waals.

## II.5.2 Les logiciels utilisés

### II.5.2.1 Logiciel de calcul : GAUSSIAN-09

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-initio* 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 [64].

Les fonctionnalités de logiciel gaussien permettent l'évaluation des points suivants :

- Minimums d'énergie
- Etats de transition
- Chemins réactionnels
- Fréquences de vibrations de spectres I.R
- Effets de solvant

- Propriétés moléculaires - observables issues des spectroscopiques RMN, IR,...etc.

### II.5.2.2 Chem-Axon 19.1

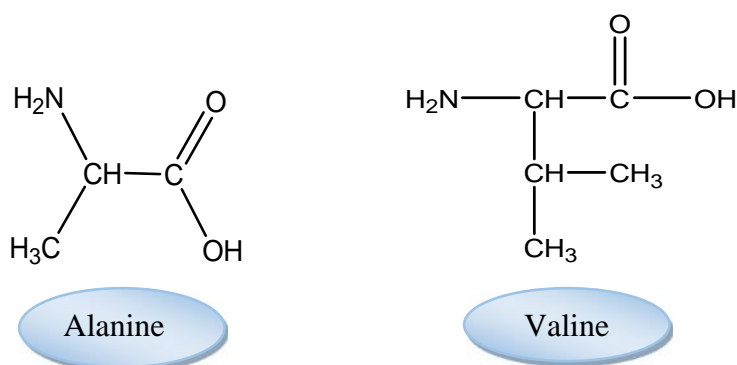
Chem-Axon est une société de logiciels spécialisée dans les interfaces de programmation et d'applications, pour la recherche en chimie et en sciences de la vie. La principale clientèle de la société est composée de sociétés pharmaceutiques, agrochimiques et biotechnologiques, ainsi que de groupes de recherche universitaires [57].

### II.5.2.3 Chem-Draw Professionnel 15.1

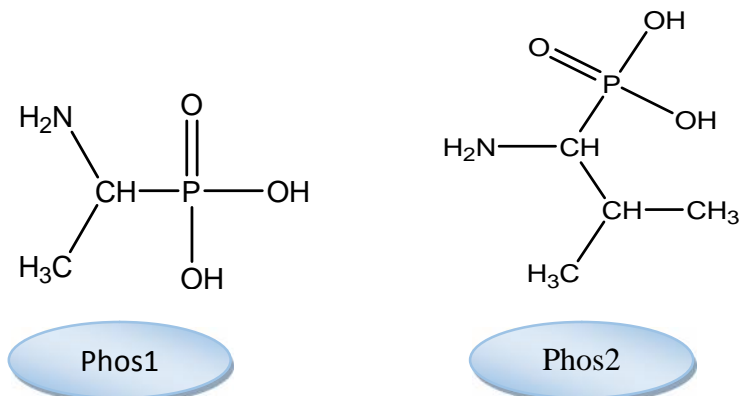
Chem-Draw est un éditeur de structures développées des molécules. Introduit pour la première fois en 1985 par David A. Evans et Stewart Rubinstein et plus tard par la société Chemeratics Cambridge Soft. La société a été vendue à Perkin Elmer en 2015. Chem Draw, avec Chem3D et ChemFinder, fait partie de la suite de programmes Chem Office. Il est disponible pour Macintosh et Microsoft Windows. Une version simplifiée, tactile optimisée pour l'i Pad a été lancée fin 2015 [57].

## II.6 Choix des molécules à étudier

Vue l'importance des acides aminés et des acides aminophosphoniques dans différents domaines de la vie; que ce soit biologique, pharmacologique ou comme un inhibiteur de corrosion, nous allons baser sur des acides aminés aliphatiques hydrocarbonés et leur analogues acides aminophosphoniques dont les structure est présentée sur les figures II.1 et II.2.



*Figure II-1 : Structures des acides aminés aliphatiques, choisis.*



*Figure II-2 : Structures des acides aminophosphoniques, choisis.*

***Chapitre III***  
***Résultats et discussions***

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre. On se propose d'élucider la réactivité anticorrosive des acides aminés et aminophosphoniques, en l'occurrence : Alanine (*Ala*), Valine (*Val*), Acide (1-amino-éthyl) phosphonique (*Phos1*) et Acide (1-amino-2-méthylpropyl) phosphonique (*Phos2*), et en se basant sur les concepts de réactivité découlant de la DFT conceptuelle.

Il est généralement connu que l'emploi des substances tant que produits inhibiteurs de corrosion est lié étroitement à leur solubilité et leur pKa en milieux aqueux. Dans ce contexte, des études de prédiction sur la solubilité et sur le pKa de nos produits (acides aminés et l'acides aminophosphoniques) utilisées sont effectuées.

### III.2 Méthodes de calculs utilisées

Nous avons utilisé la méthode B3LYP qui est une variante des méthodes DFT (Density Functional Theory). L'avantage de cette méthode par rapport aux méthodes HF (Hartree-Fock) réside dans le fait qu'elle tient compte de la corrélation électronique. D'autre part, cette méthode est moins coûteuse en temps de calcul en comparant avec les autres méthodes.

Les géométries des molécules ont été optimisées au niveau de calcul B3LYP/6-G31 ++ (d.p) en utilisant le programme GAUSSIAN 09W. Les géométries ont été visualisées à l'aide du programme GausView05.

Les calculs visent les caractéristiques suivantes :

- Les paramètres électroniques et énergétiques.
- Les facteurs de Fukui.
- Evaluation théorique dès l'inhibition de la corrosion.

### III.3 La solubilité

Du fait de leur polarisation et même leur ionisation, les acides aminés et les aminophosphoniques sont considérés comme des produits solubles dans des milieux aqueux.

Les valeurs de la solubilité de nos acides en fonction de pH du milieu et les valeurs du pHi correspondantes sont regroupées dans le Tableau III-1 et illustrée sur la figure III-1.

D'après les résultats du tableau III-1 et la figure III-1, on note que tous les acides sont des produits *hydrosolubles* et que cette solubilité dépend fortement de la nature du radical (R) de l'acide aminé et l'acide aminophosphonique : Plus la chaîne hydrocarbonée (apolaire) est longue, plus la solubilité est faible (l'hydrophobicité augmente).

Aussi, cette solubilité dépend également du pH du milieu dans lequel se trouve l'AA ou l'A. Phos. Nous remarquons ici, qu'autant la valeur du pH est voisine à celle du pHi, la solubilité étant minimale.



Tableaux III-1 : pHi des acides aminés et aminophosphoniques et leur solubilité en fonction des valeurs du pH des milieux à 25°.

Solubilité								
pH	Ala; pHi= 5.98		Val ; pHi =6		Phos1; pHi= 3.70		Phos2 ; pHi =3.69	
	(g/l)	Mol/l	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l	g/l	Mol/l
0	16884,19	189,509844	2730,41	23,3073548	13242,99	105,889704	2067,78	13,5044867
1	5208,23	58,4576964	1451,28	12,3884317	8904,85	71,2023444	1390,58	9,08175394
2	672,78	7,55135026	169,7	1,44859494	8471,13	67,73436	1322,87	8,63954597
3	219,24	2,46077177	41,54	0,35459419	8428,63	67,394534	1316,24	8,59624603
4	173,88	1,95164658	28,73	0,24524533	8433,13	67,4305156	1316,93	8,60075236
5	169,35	1,9008014	27,45	0,23431898	8521,06	68,1335956	1330,56	8,68976868
6	168,95	1,89631176	27,33	0,23329464	9404,79	75,1998177	1467,52	9,58424222
7	169,41	1,90147485	27,37	0,23363608	18248,31	145,911773	2837,86	18,5338105
8	174,47	1,95826879	27,99	0,23892853	107265,92	857,688224	16606,77	108,457334
9	225,15	2,5271062	34,18	0,29176768	842282,52	6734,81194	131533,39	859,032837
10	731,93	8,2152558	96,02	0,81964694	842282,52	6734,81194	131533,39	859,032837
11	5799,71	65,0965273	714,45	6,09869567	842282,52	6734,81194	131533,39	859,032837
12	16884,19	189,509844	2730,41	23,3073548	842282,52	6734,81194	131533,39	859,032837
13	16884,19	189,509844	2730,41	23,3073548	842282,52	6734,81194	131533,39	859,032837
14	16884,19	189,509844	2730,41	23,3073548	842282,52	6734,81194	131533,39	859,032837

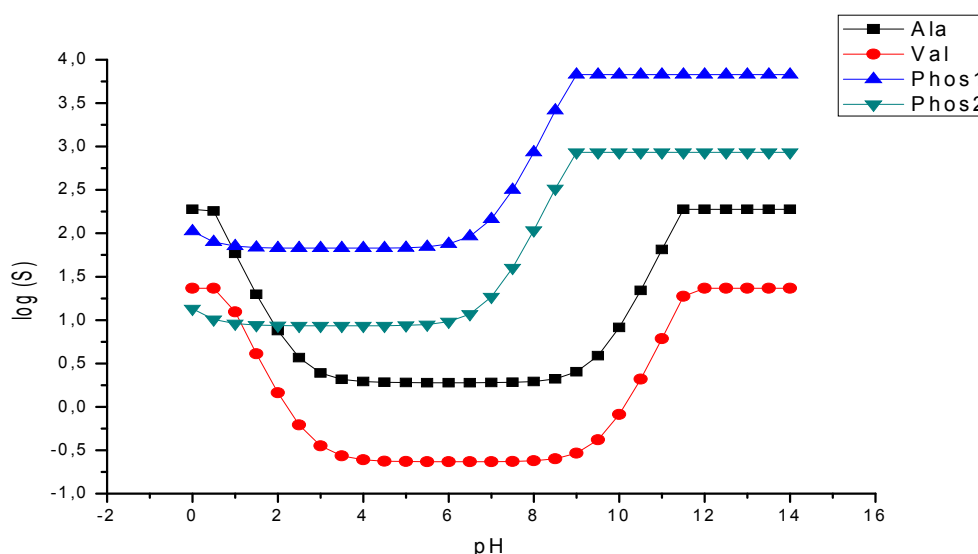


Figure III-1 : La solubilité des acides aminés et aminophosphoniques en fonction des valeurs du pH des milieux.

### III.4 Diagrammes de prédominance

#### III.4.1 Cas des acides aminés

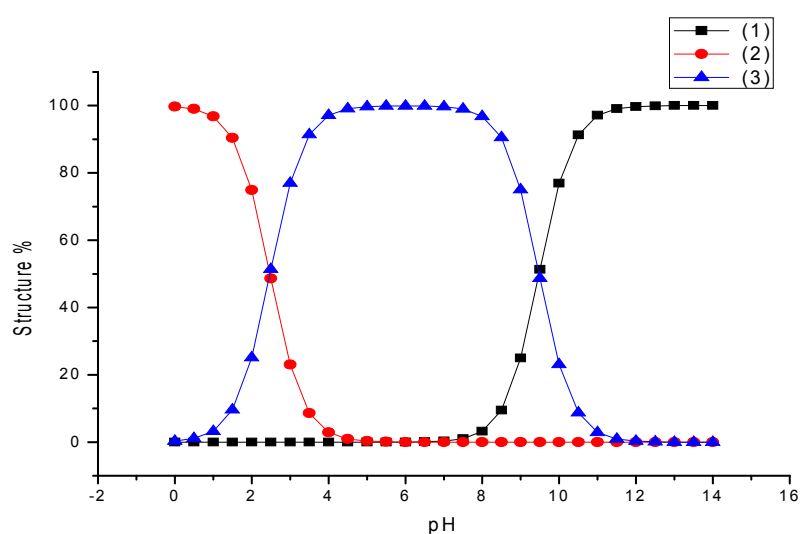
##### a- Alanine (Ala)

Le logiciel Chemicalize [68] présente la dépendance au pH de différentes formes de l'Ala, comme le montre la Figure III-2 Le diagramme de prédominance montre les concentrations

relatives des différentes formes en solution en fonction du pH. Selon les résultats de Chemicalize, l'Ala présente ses groupements principalement ionisés à différents pH (0-14), avec l'Ala sous forme cationique prédomine dans le milieu très acide entre pH [0-2]. La forme Zwitterion prédomine entre pH [3-9]. Alors que la forme anionique est majoritaire dans le milieu fortement basique (pH>10).

**Tableaux III-2 :** Prédominance de différentes formes de l'Ala en fonction des pH du milieu à 25°C, et leur pKa.

pH	Structure1 (-H)	Structure2 (+H)	Structure3 (-1H, +1H)
0.0	0.0	99.7	0.3
1.0	0.0	96.8	3.2
2.0	0.0	74.9	25.1
3.0	0.0	23.0	77.0
4.0	0.0	2.9	97.1
5.0	0.0	0.3	99.7
6.0	0.0	0.0	99.9
7.0	0.3	0.0	99.7
8.0	3.2	0.0	96.8
9.0	25.0	0.0	75.0
10.0	76.9	0.0	23.1
11.0	97.1	0.0	2.9
12.0	99.7	0.0	0.3
13.0	100.0	0.0	0.0
14.0	100.0	0.0	0.0



**Figure III-2 :** Diagramme de prédominance de différentes formes de l'Ala en fonction des pH du milieu à 25°C.

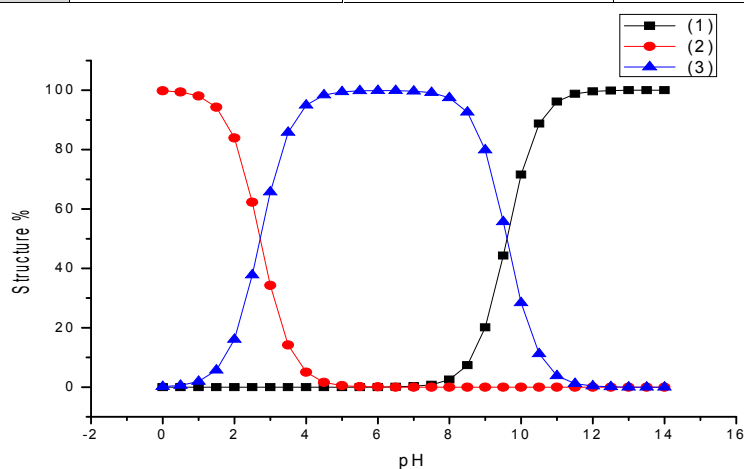
### a- Valine (Val)

Selon les résultats de Chemicalize, la Val présente ses groupements principalement ionisés à différents pH (0-14), avec la Val sous forme cationique prédomine dans le milieu très acide entre pH [0-2]. La forme Zwitterion prédomine entre pH [3-9]. Alors que la forme anionique est majoritaire dans le milieu fortement basique (pH>10).

Les valeurs de pKa de différentes structures de Val en fonction du pH sont données sur le tableau III-3 et illustrée sur Figure III-3 :

**Tableaux III-3 :** Prédominance de différentes formes de la Val en fonction des pH du milieu à 25°C, et leur pKa.

pH	Structure1 (-H)	Structure2 (+H)	Structure3 (-1H, +1H)
0.0	0.0	99.8	0.2
1.0	0.0	98.1	1.9
2.0	0.0	83.9	16.1
3.0	0.0	34.3	65.7
4.0	0.0	5.0	95.0
5.0	0.0	0.5	99.5
6.0	0.0	0.1	99.9
7.0	0.3	0.0	99.7
8.0	2.5	0.0	97.5
9.0	20.1	0.0	79.9
10.0	71.6	0.0	28.4
11.0	96.2	0.0	3.8
12.0	99.6	0.0	0.4
13.0	100.0	0.0	0.0
14.0	100.0	0.0	0.0



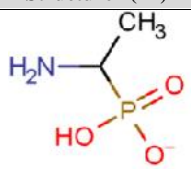
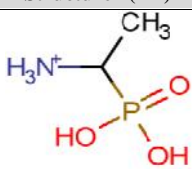
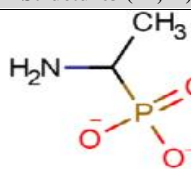
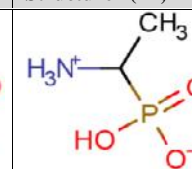
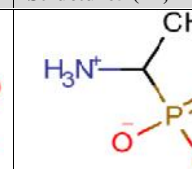
**Figure III-3 :** Diagramme de prédominance de différentes formes de la Val en fonction des pH du milieu à 25°C.

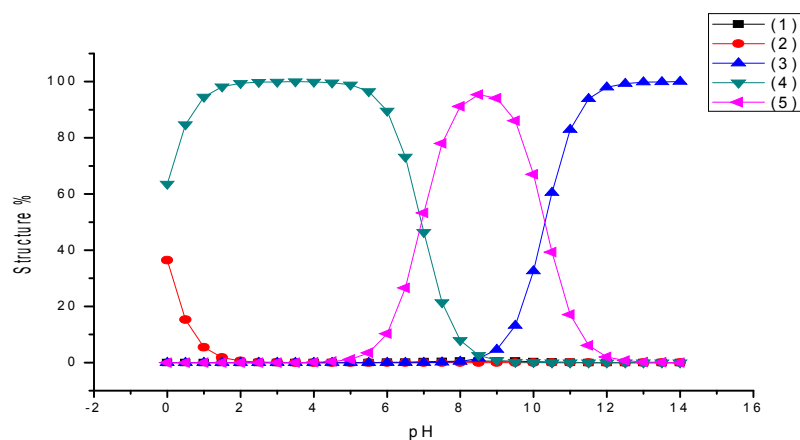
### III.4.2 cas des aminophosphonique

#### a- Acide (1-amino-éthyl) phosphonique (Phos1)

Selon les résultats de Chemicalize, le Phos1 présente ses groupements principalement ionisés à différents pH (0-14), le Phos1 sous forme cationique (+H) et anionique (-H) sont négligeable. La forme Zwitterion prédomine entre pH [0-6]. Par contre la forme anionique (-H, -H, +H) prédomine entre pH [7-10]. Alors que la forme anionique (-H, -H) est majoritaire dans le milieu fortement basique (pH>11).

**Tableaux III-4 :** pH Prédominance de différentes formes de Phos1 en fonction des pH du milieu à 25°C, et leur pKa.

pH	Structure1 (-H)	Structure2 (+H)	Structure3 (-H,-H)	Structure4 (-H, +H)	Structure5 (-H, -H, +H)
					
0.0	0.0	36.4	0.0	63.6	0.0
1.0	0.0	5.4	0.0	94.6	0.0
2.0	0.0	0.6	0.0	99.4	0.0
3.0	0.0	0.1	0.0	99.9	0.0
4.0	0.0	0.0	0.0	99.9	0.1
5.0	0.0	0.0	0.0	98.8	1.1
6.0	0.1	0.0	0.0	89.6	10.4
7.0	0.4	0.0	0.0	46.2	53.4
8.0	0.7	0.0	0.6	7.8	90.9
9.0	0.7	0.0	6.2	0.8	92.3
10.0	0.4	0.0	39.9	0.1	59.6
11.0	0.1	0.0	86.9	0.0	13.0
12.0	0.0	0.0	98.5	0.0	1.5
13.0	0.0	0.0	99.8	0.0	0.1
14.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0

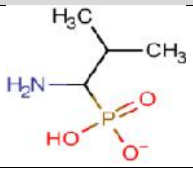
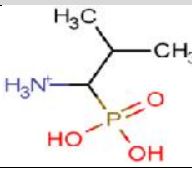
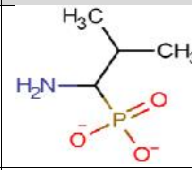
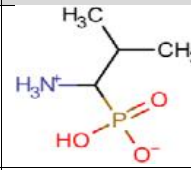
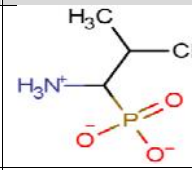


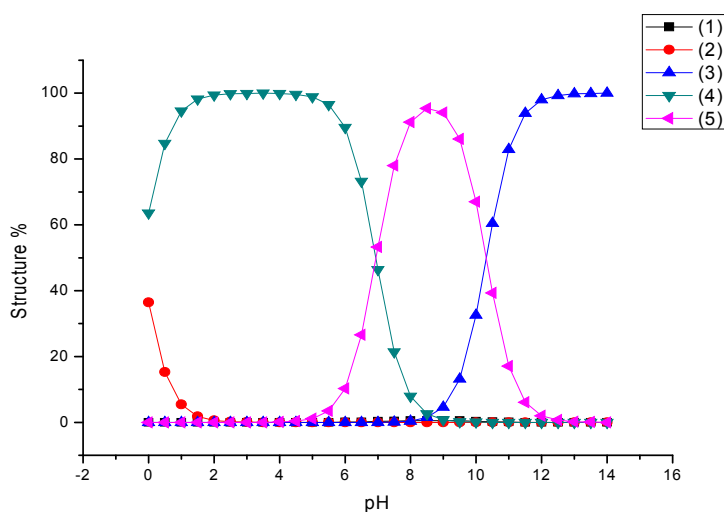
**Figure III-4 :** Diagramme de prédominance de différentes formes de Phos1 en fonction des pH du milieu à 25°C.

### b- Acide (1-amino-2-méthylpropyl) phosphonique (Phos2)

Selon les résultats de Chemicalize, le Phos2 présente ses groupements principalement ionisés à différents pH (0-14), le Phos2 sous forme cationique (+H) et anionique (-H) sont négligeable. La forme Zwitterionique prédomine entre pH [0-6]. Par contre la forme anionique (-H, +H) prédomine entre pH [7-10]. Alors que la forme anionique (-H, -H) est majoritaire dans le milieu fortement basique (pH>11).

**Tableaux III-5 : pH Prédominance de différentes formes de Phos2 en fonction des pH du milieu à 25°C, et leur pKa.**

pH	Structure1 (-H)	Structure2 (+H)	Structure3 (-H,-H)	Structure4 (-H, +H)	Structure5 (-H, -H +H)
					
0.0	0.0	36.4	0.0	63.6	0.0
1.0	0.0	5.4	0.0	94.6	0.0
2.0	0.0	0.6	0.0	99.4	0.0
3.0	0.0	0.1	0.0	99.9	0.0
4.0	0.0	0.0	0.0	99.9	0.1
5.0	0.0	0.0	0.0	98.9	1.1
6.0	0.1	0.0	0.0	89.6	10.3
7.0	0.3	0.0	0.0	46.4	53.3
8.0	0.5	0.0	0.4	7.9	91.2
9.0	0.5	0.0	4.6	0.8	94.1
10.0	0.3	0.0	32.6	0.1	67.0
11.0	0.1	0.0	82.9	0.0	17.1
12.0	0.0	0.0	98.0	0.0	2.0
13.0	0.0	0.0	99.8	0.0	0.2
14.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0

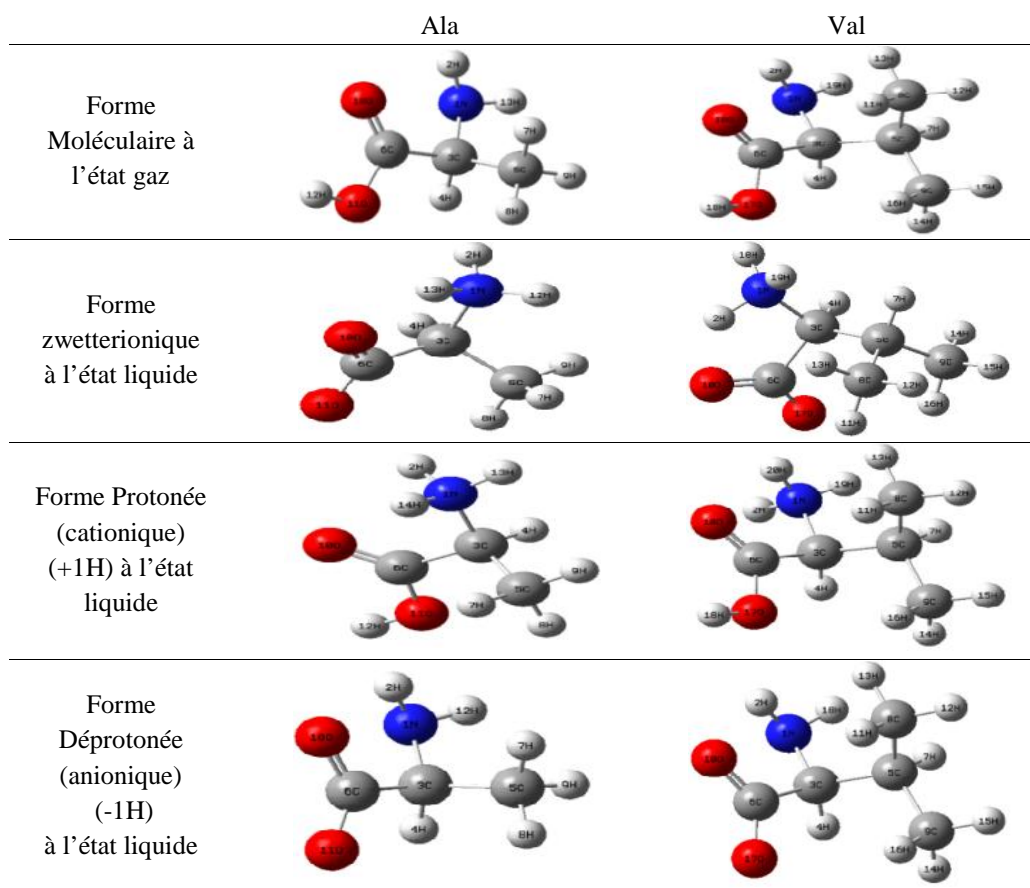


**Figure III-5 : Diagramme de prédominance de différentes formes de Phos2 en fonction des pH du milieu à 25°C.**

### III.5 Etude par DFT des molécules (Ala) et (Val)

Dans notre travail, on a utilisé le logiciel GaussianView pour l'optimisation des structures des molécules Ala et Val dans les états suivants (Gaz; Zwitterion; cation (+1H) ; anion : (-1H)).

Les structures moléculaires optimisées de l'Ala et la Val sont représentées sur la figure III-6.

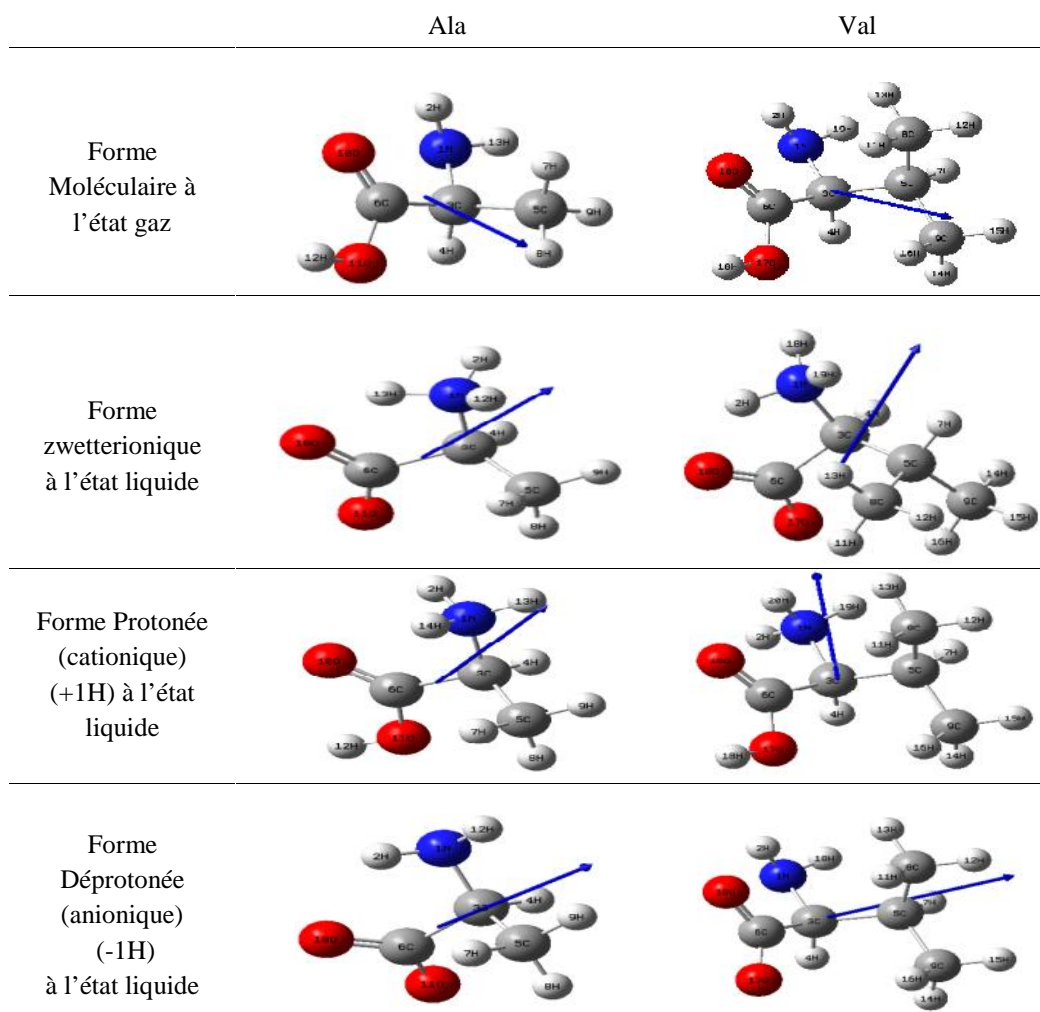


**Figure III-6 :** Structures optimisées de l'Ala et la Val dans différentes formes.

### III.6 Moment dipolaire

On a calculé le moment dipolaire des deux acides aminés dans les différents états. Les résultats sont présentés en figure III-7 et le tableau III-6 ci-dessous :

Les figures ci-dessous représentent les vecteurs et les magnitudes du moment dipolaire :



**Figure III-7 :** Les vecteurs et les magnitudes du moment dipolaire de l'Ala et la Valine dans différents états.

Les résultats de calculs des moments dipolaires des molécules Ala et Val dans ses différents états sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III-6 :** Moments dipolaires électriques (Debye) d'Ala et Val.

	paramètres	gaz	Zwitterion	+1H	-1H
Ala	$\mu_x$	-0.7780	12.6118	-6.3292	-8.6026
	$\mu_y$	2.1087	-3.3499	-1.7001	1.7840
	$\mu_z$	0.3081	1.3502	-1.2476	0.7086
	$\mu_{tot}$	2.2687	13.1188	6.6712	8.8141
Val	$\mu_X$	2.0241	-4.1845	-0.8503	-9.8568
	$\mu_Y$	-0.9675	-11.4588	5.7586	-4.3663
	$\mu_Z$	-0.1615	-4.4984	-4.1088	-1.3156
	$\mu_{tot}$	2.2493	13.0019	7.1251	10.8605



A partir de ce tableau, on observe que :

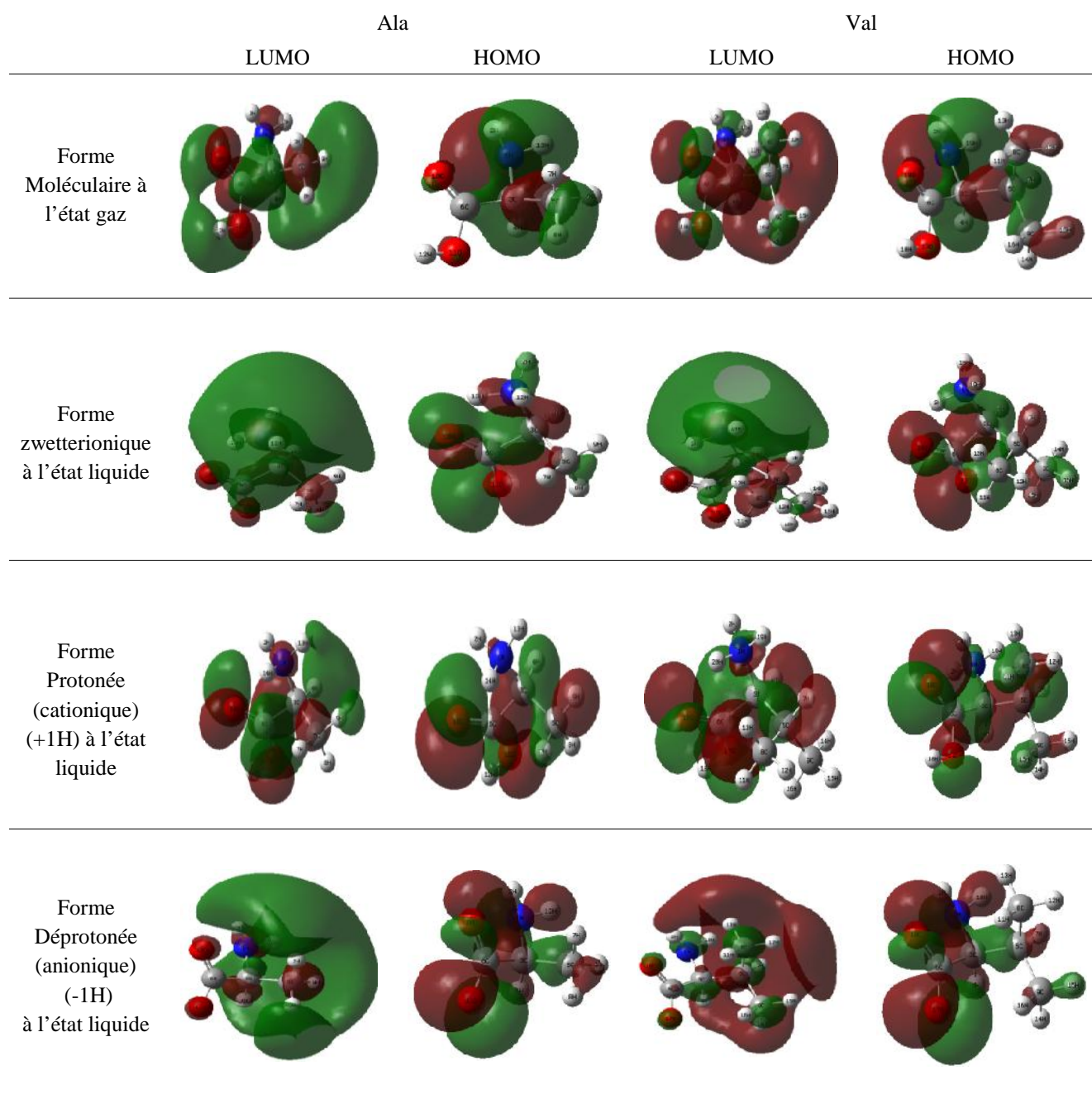
- Le moment dipolaire est plus important dans le cas d'Ala Zwitterion et Val Zwitterion, cela est expliqué par l'augmentation de la polarité provoquée par l'ionisation des deux fonctions antagonistes (acide et amine).
- La valeur la plus élevée des moments dipolaires est principalement attribuée à un déséquilibre global de la charge d'un côté d'une molécule à l'autre. Le moment dipolaire dans le cas d'Ala gaz et Val gaz est le plus faible à cause de faible polarité provoquée par des molécules adjacentes.
- Il est à noter que les deux acides aminés présentés des valeurs semblables dans les différents cas, ceci peut être dû à des structures chimiques similaires.
- L'ordre de polarité dans les deux cas est le suivant :

**Pour Ala :** *Ala zwitterion*   *Ala -1H*   *Ala+1H*   *Ala gaz*

**Pour Val :** *Val zwitterion*   *Val -1H*   *Val +1H*   *Val gaz*

### III.7 Analyse des orbitales moléculaire

Les valeurs des énergies des orbitales HOMO, LUMO et l'écart énergétique ( $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ) du (Ala et Val) ont été calculés par la DFT avec la base 6-31G ++ (d, p). Les représentations des orbitales moléculaires frontières pour les structures optimisées sont illustrées dans la figure III-8, les régions vertes et rouges des figures représentent les OM avec des phases totalement opposées. La phase positive de la molécule est représentée en couleur rouge et la phase négative en couleur verte. Récemment la réactivité relative des substitutions est rationalisée à l'aide de l'indice de nucléophilie global. Mais avant cela on détermine les orbitales moléculaires frontières HOMO ((Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces orbitales nous informent sur le mode d'interaction entre les entités moléculaires. La HOMO agit comme donneur d'électron et la LUMO agit comme accepteur d'électron. Le calcul du Gap énergétique d'orbitale frontière [ $\text{Gap} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ] nous aide à caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule. Pour une molécule possédant une petite différence d'énergie (Gap) est polarisable et généralement associée à une réactivité élevée, et une basse stabilité cinétique et se nomme une molécule douce.



**Figure III-8 :** Les structures électro-énergétiques de l'Ala et la Val dans différents formes.

### III.8 Les indice de réactivité

Les tableaux III-7 et Tableau III-8 présente les valeurs d'énergies HOMO, LUMO, écarts énergétiques (HOMO-LUMO) et les indices de réactivité de toutes les molécules.

**Tableau III-7 :** Energies HOMO, LUMO, écarts énergétiques (HOMO-LUMO) et les indices de réactivité de l'Ala.

Énergie moléculaire (ev)	Ala Moléculaire (gaz)	Ala zwitterion (liq)	Ala +1H (liq)	Ala -1H (liq)
$E_{LUMO}$	-0,48735976	-0,42504519	-1,18152767	-0,06340303
$E_{HOMO}$	-6,85705108	-6,96372056	-8,8913903	-6,22873524
Energie gap ( )	6,36969133	6,53867536	7,70986263	6,16533221
potentiel d'ionisation (I)	6,85705108	6,96372056	8,8913903	6,22873524
l'affinité électronique (A)	0,48735976	0,42504519	1,18152767	0,06340303
la dureté( )	3,18484566	3,26933768	3,85493131	3,08266611
la mollesse (s)	0,31398696	0,30587235	0,25940799	0,32439452
potentiel chimique ( $\mu$ )	-3,67220542	-3,69438287	-5,03645899	-3,14606913
Electronégativité ( )	2,11707161	2,087344	3,2900611	1,6053881
Électrophilicité ( )	3,67220542	3,69438287	5,03645899	3,14606913
N	0,52244205	0,50554844	0,25467912	0,62509703

**Tableau III-8 :** Energies HOMO, LUMO, écarts énergétiques (HOMO/LUMO) et Indices de réactivité de la Val.

Énergie moléculaire (ev)	Val Moléculaire (gaz)	Val zwitterion (liq)	Val +1H (liq)	Val -1H (liq)
$E_{LUMO}$	-0,51783675	-0,41715383	-1,23431818	-0,11619353
$E_{HOMO}$	-6,75446335	-6,89487521	-8,91370381	-6,15308699
Energie gap ( )	6,2366266	6,47772138	7,67938564	6,03689346
potentiel d'ionisation (I)	6,75446335	6,89487521	8,91370381	6,15308699
l'affinité électronique (A)	0,51783675	0,41715383	1,23431818	0,11619353
la dureté( )	3,1183133	3,23886069	3,83969282	3,01844673
la mollesse (s)	0,32068619	0,30875054	0,2604375	0,33129622
potentiel chimique ( $\mu$ )	-3,63615005	-3,65601452	-5,07401099	-3,13464026
Electronégativité ( )	2,11999018	2,06344814	3,35255824	1,6276533
électrophilicité ( )	3,63615005	3,65601452	5,07401099	3,13464026
N (eV)	0,53937011	0,51622867	0,25079988	0,64028954

➤ **Pour Ala**

- La molécule Ala -1H a une énergie HOMO la plus importante ( $E_{HOMO} = -6.22873\text{ev}$ ), donc elle est la plus réactive.
- La molécule Ala +1H à une énergie LUMO la plus basse avec une valeur de  $E_{LUMO} = -1.18152\text{ev}$ , donc elle est la moins réactive.
- Il est à constater que l'énergie gap la plus grande est présentée par la molécule Ala +1H avec une valeur de  $7.70987\text{ ev}$ , donc elle est la plus stable et moins réactive par rapport aux autres cas.

- E la plus petite est présentée par la molécule Ala<sup>-1H</sup> avec une valeur de 6.16533 ev, donc elle est moins stable et plus réactive.

L'ordre de réactivité des molécules est les suivant :



#### ➤ Pour Val

- La molécule Val<sup>-1H</sup> a une énergie HOMO la plus importante ( $E_{\text{HOMO}} = -6.15308$  ev), donc elle est la plus réactive.
- La molécule Val<sup>+1H</sup> a une énergie LUMO la plus basse avec une valeur de  $E_{\text{LUMO}} = -1.23431$  ev, donc elle est la moins réactive.
- Il est à constater que l'énergie gap la plus grande est présentée par la molécule Val<sup>+1H</sup> avec une valeur de 7.67939 ev, donc elle est la plus stable et moins réactive par rapport aux autres cas.
- E la plus petite est présentée par la molécule Val<sup>-1H</sup> avec une valeur de 6.03689 ev, donc elle est moins stable et plus réactive.

L'ordre de réactivité des molécules est les suivant :



### III.8.1 Potentiel d'ionisation (I)

Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus la molécule est dure, donc stable et moins réactif, la molécule qui nécessite une grande énergie pour être ionisé est Ala+1Het Val<sup>+1H</sup> avec une énergie de 8.89139 ev et 8.91370 ev.

Par contre la forme moléculaire qui donne les électrons facilement (plus réactive) est la forme anionique dans les deux cas : Ala<sup>-1H</sup> avec une valeur de 6.22873 ev et Val<sup>-1H</sup> avec une valeur de 6.15308 ev.

L'ordre décroissant des potentiels d'ionisation des molécules est les suivant :

**Pour Ala :** Ala +1H, Ala zwitterion, Ala GAZ et Ala<sup>-1H</sup>

**Pour Val :** Val +1H Val Zwitterion Val GAZ Val<sup>-1H</sup>

### III.8.2 L'affinité électronique (A)

Le frome cationique dans les deux cas présente plus affinité pour accepter des électrons par rapport aux autres dont l'ordre décroissant d'affinité électronique est :

**Pour Ala:** Ala +1H, Ala GAZ, Ala Zwitterion et Ala<sup>-1H</sup>

**Pour Val :** Val +1H Val GAZ Val Zwitterion Val<sup>-1H</sup>.

### III.8.3 La dureté ( )

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, Compte-tenu du lien qui existe entre dureté chimique et mollesse globale, plus la mollesse globale d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électrons, et donc moins il est stable. On observe que les molécules les plus résistantes au transfert d'électrons sont Ala+1H avec une valeur de  $3.85493 \text{ ev}$  et Val +1H avec une valeur de  $3.83969 \text{ ev}$ . Donc elles sont les plus stables par contre et les formes anioniques sont les plus molles.

L'ordre de la dureté des molécules est :

**Pour Ala:**  $\text{Ala} +1H > \text{Ala} \text{ Zwitterion} > \text{Ala} \text{ GAZ} > \text{Ala} -1H$

**Pour Val :**  $\text{Val} +1H > \text{Val} \text{ Zwitterion} > \text{Val} \text{ GAZ} > \text{Val} -1H$

### III.8.4 Potentiel chimique ( $\mu$ )

Un bon électrophile est associé à un potentiel chimique très bas (électronégativité élevée) et à une faible dureté chimique. A partir des résultats les formes moléculaires qui ont le potentiel le plus important sont Ala -1H avec un potentiel de  $-3.14606 \text{ ev}$  et Val -1H avec un potentiel de  $-3.134635 \text{ ev}$ , donc elles sont moins stables et plus réactives.

L'ordre du potentiel chimique des molécules est :

**Pour Ala:**  $\text{Ala} -1H > \text{Ala} \text{ Gaz} > \text{Ala} \text{ Zwitterion} > \text{Ala} +1H$

**Pour Val :**  $\text{Val} -1H > \text{Val} \text{ Gaz} > \text{Val} \text{ Zwitterion} > \text{Val} +1H$

## III.9 Etude par DFT des molécules Phos1-Phos2

On a optimisé les structures des molécules Phos1 et Phos2 ; dans différents états (Gaz, Zwitterion, cation, (+1H), anion (-1H) et anion (-2H)), ce qui nous a permis de comparer les paramètres électro-énergétiques de ces différentes formes.

Les structures moléculaires optimisées de Phos1 et Phos2 sont représentées sur la figure III-9 :

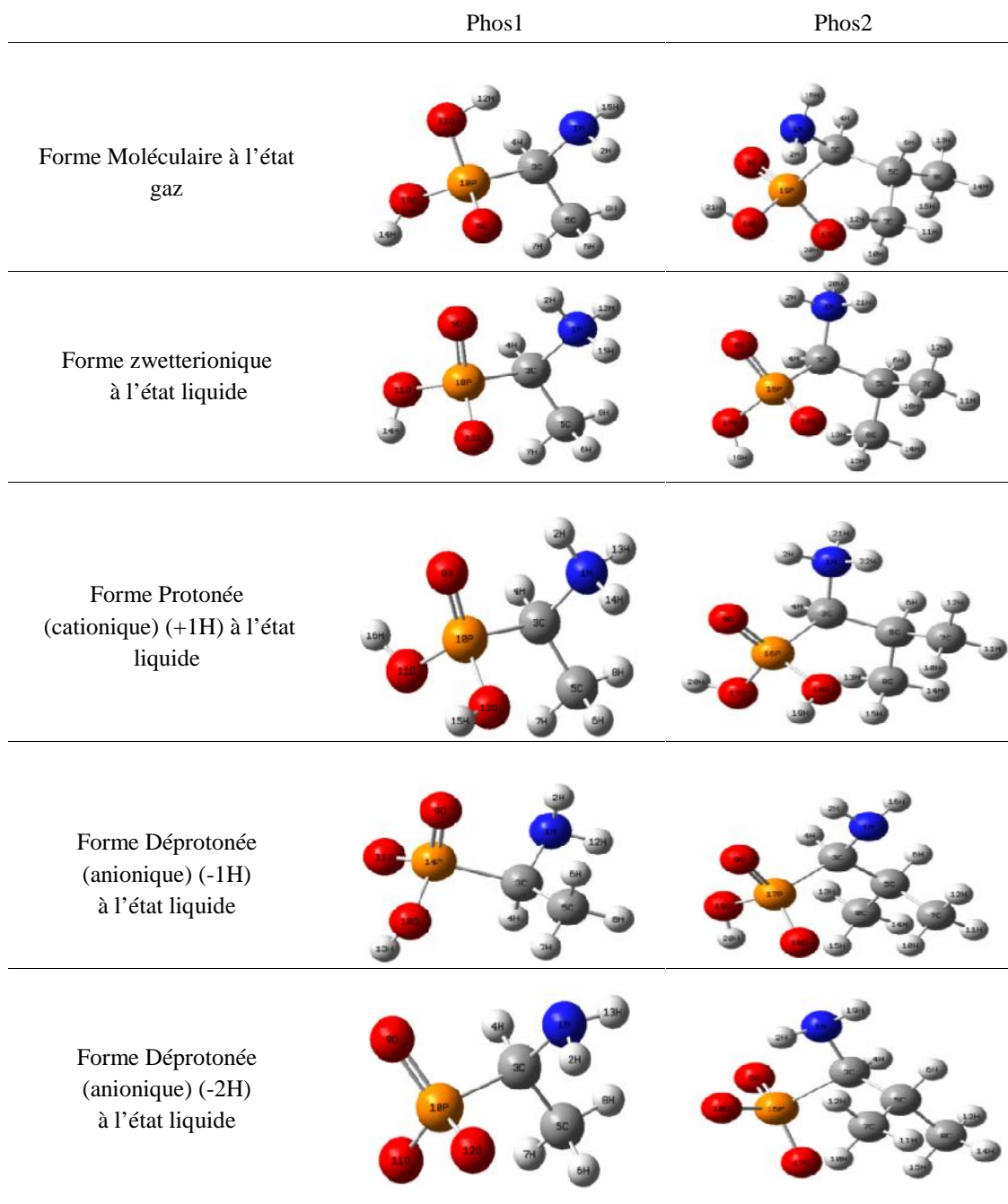


Figure III-9 : Structures optimisées de Phos1 dans différents états.

### III.10 Moment dipolaire

Une molécule présente un moment dipolaire lorsqu'il existe un barycentre des charges positives (P) distinct du barycentre des charges négatives (N). Ces barycentres existent lorsque l'on a une différence d'électronégativité marquée entre les deux atomes de chaque liaison, et que la symétrie de la molécule fait que les moments dipolaires s'annulent. Le moment dipolaire est noté ( $\mu$ ) et est représenté par un vecteur  $\mu$  orienté du moins ( $N^-$ ) vers le plus ( $P^+$ ).

Les résultats sont présentés en figure III-10 et le tableau III-9 ci-dessous :



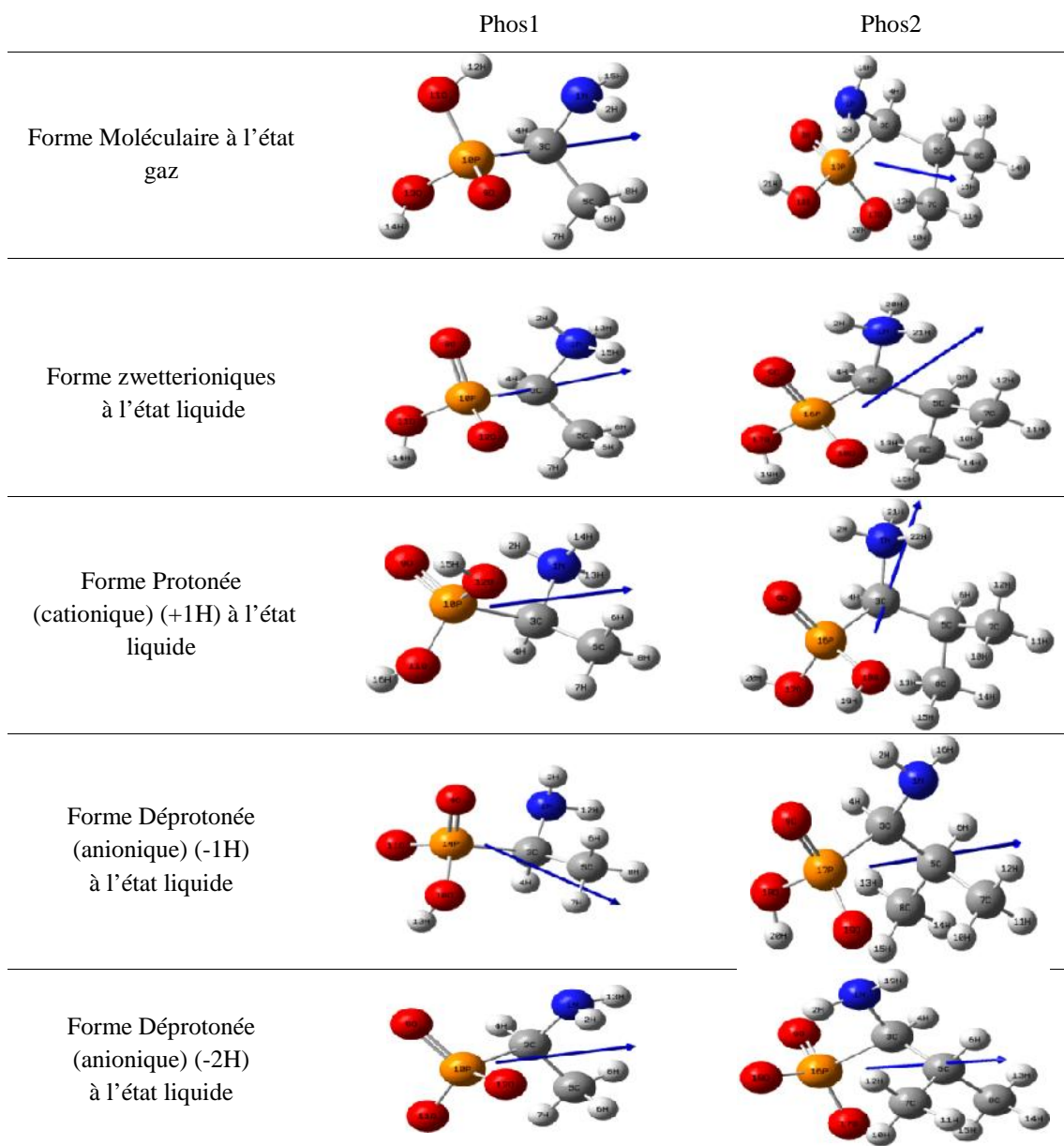


Figure III-10 : les vecteurs et les magnitudes du moment dipolaire de Phos1 et Phos2 dans différents états.

Tableau III-9 : Moments dipolaires (Debye) de Phos1 et Phos2 dans toutes les formes.

	Paramètres	Phos1 gaz	Phos1 Zwitterion	Phos1 +1H	Phos1 -1H	Phos1 -2H
Phos1	$\mu_x$	3.6306	12.6844	7.7743	-7.4510	-12.6057
	$\mu_y$	-0.3921	-0.1403	1.7474	4.7165	1.2274
	$\mu_z$	-1.8089	-3.0044	-0.8634	-3.4546	-0.5445
	$\mu_{tot}$	4.0752	13.0361	8.0149	9.4708	12.6770
Phos2	$\mu_x$	2.8510	9.8785	3.0131	9.8852	16.4865
	$\mu_y$	0.9672	6.0554	5.4794	-1.4152	3.7420
	$\mu_z$	1.0627	-5.5992	-3.0632	-4.9052	-1.5429
	$\mu_{tot}$	3.1927	12.8686	6.9632	11.1257	16.9761



Un moment dipolaire apparaît lorsqu'une liaison est polarisée. Une liaison est polarisée s'il existe une différence d'électronégativité entre les deux atomes qui la constitue. Le moment dipolaire est orienté du moins électronégatif au plus électronégatif. Si la somme de ces moments est nulle (additionner comme des vecteurs) alors la molécule est apolaire, si elle est non nulle la molécule est polaire.

A partir de ce tableau, on observe que :

- Plus le moment dipolaire est grand plus la molécule est polaire donc l'ordre de polarité dans le cas de Phos1 est le suivant :

*Phos1 Zwitterion Phos1 -2H Phos1 -1H Phos1 +1H Phos1 gaz*

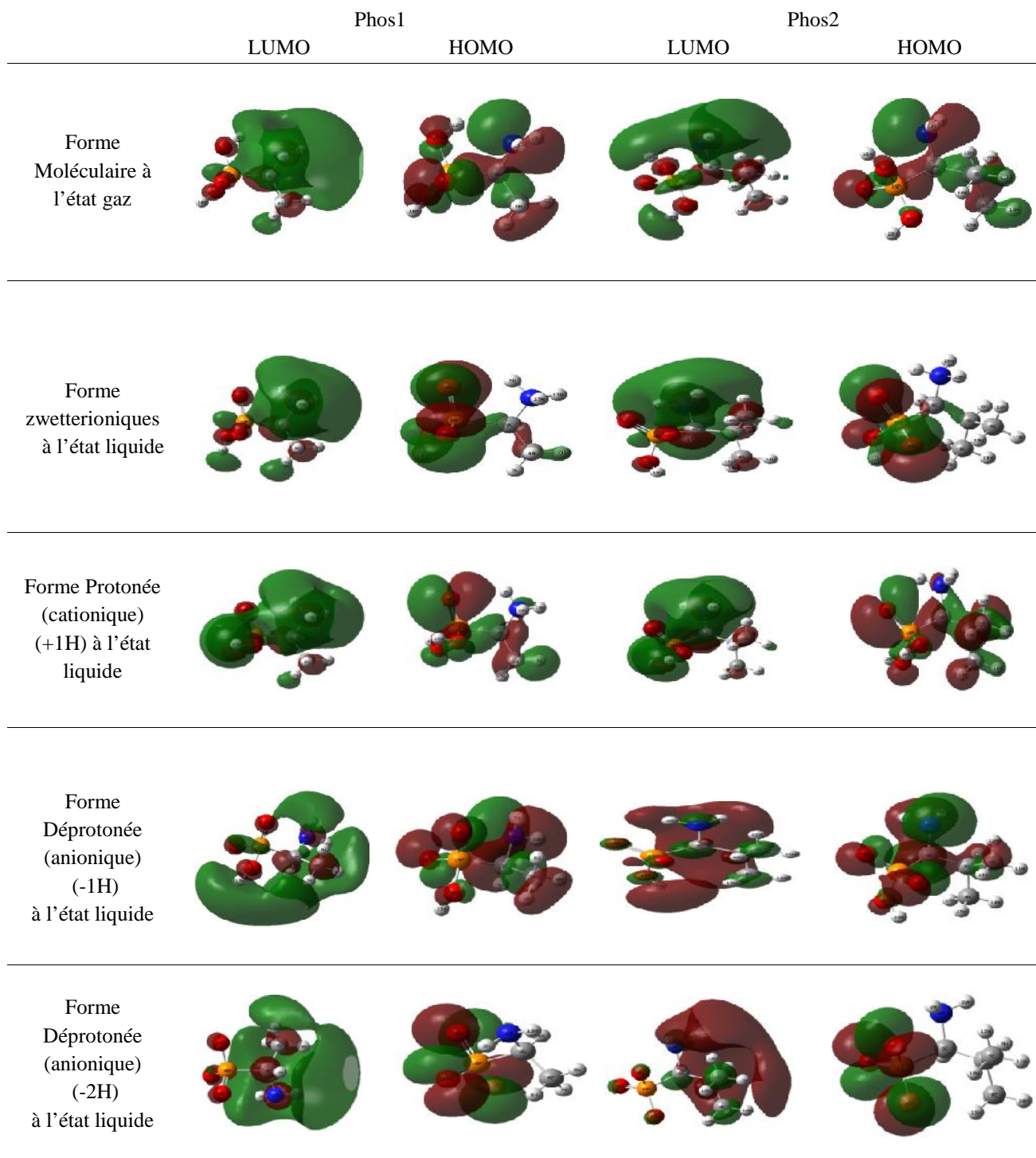
Et dans le cas de Phos2 :

*Phos2 -2H Phos2 Zwitterion Phos2 -1H Phos2 +1H Phos2 gaz*

- Le moment dipolaire est plus important dans le cas de PHOS1 par rapport à PHOS2 sauf dans le cas des anions.
- Le moment dipolaire est plus important dans le cas de Phos1 neutre. Par contre le moment dipolaire de la molécule Phos2 (-2H) est plus élevé, cela est peut être expliqué d'une part par l'augmentation de la polarité par la déprotonation et d'autre part par l'augmentation de la longueur de la chaîne dans le cas de Phos2.

### III.11 Analyse des orbitales moléculaire

Les valeurs des énergies des orbitales HOMO, LUMO et l'écart énergétique ( $E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ) des deux acides aminés ont été calculés dans par la DFT avec la base 6-31G++ (d, p). Les représentations des orbitales moléculaires frontières pour les structures optimisées sont illustrées dans la Figure III-8.



**Figure III-11** : Les structures électro-énergétiques de Phos1 et Phos2 dans différentes formes.

### III.12 Les indices de réactivité

Les tableaux III-10 et Tableau III-11 présente les valeurs d'énergies HOMO, LUMO, écarts énergétiques (HOMO-LUMO) et les indices de réactivité de toutes les molécules.

Tableau III-10: Energies HOMO, LUMO, écarts énergétiques et Indices de réactivité dePhos1.

Énergie moléculaire (ev)	Phos1 Moléculaire (gaz)	Phos1 zwitterion (liq)	Phos1 +1H (liq)	Phos1 -1H (liq)	Phos1 -2H (liq)
$E_{LUMO}$	-0,737978	-0,5755253	-0,891724	-0,2152437	-0,0223135
$E_{HOMO}$	-7,6187037	-7,43257642	-9,0405098	-6,6189495	-5,1740136
Energie gap ( )	6,88072518	6,85705108	8,14878574	6,40370583	5,15170011
potentiel d'ionisation (I)	7,61870377	7,43257642	9,04050987	6,61894958	5,17401362
l'affinité électronique (A)	0,73797859	0,57552534	0,89172413	0,21524376	0,02231351
la dureté( )	3,44036259	3,42852554	4,07439287	3,20185291	2,57585006
la mollesse (s)	0,29066704	0,29167057	0,24543534	0,31231916	0,38822136
potentiel chimique ( $\mu$ )	-4,178341	-4,00405088	-4,966117	-3,4170966	-2,5981635
Electronégativité ( )	2,53731032	2,33809305	3,02650221	1,82340507	1,31033519
Électrophilicité ( )	4,17834118	4,00405088	4,966117	3,41709667	2,59816357
N	0,4100816	0,43691509	0,24959338	0,55950467	0,85444345

Tableau III-11: Energies HOMO, LUMO, écarts énergétiques et Indices de réactivité dePhos2.

Énergie moléculaire (ev)	Phos2 Moléculaire (gaz)	Phos2 zwitterion (liq)	Phos2 +1H (liq)	Phos2 -1H (liq)	Phos2 -2H (liq)
$E_{LUMO}$	-0,612261	-0,52491176	-0,835124	-0,2092572	-0,05768859
$E_{HOMO}$	-7,10086702	-7,46060437	-8,98227704	-6,41812798	-5,11224329
Energie gap ( )	6,48860602	6,93569261	8,14715304	6,20887077	5,0545547
potentiel d'ionisation (I)	7,10086702	7,46060437	8,98227704	6,41812798	5,11224329
l'affinité électronique (A)	0,612261	0,52491176	0,835124	0,2092572	0,05768859
la dureté( )	3,24430301	3,4678463	4,07357652	3,10443539	2,52727735
la mollesse (s)	0,30823261	0,28836341	0,24548453	0,32211977	0,39568273
potentiel chimique ( $\mu$ )	-3,85656401	-3,99275807	-4,90870052	-3,31369259	-2,58496594
Electronégativité ( )	2,29218509	2,29856164	2,95751666	1,76852748	1,32198568
électrophilicité ( )	3,85656401	3,99275807	4,90870052	3,31369259	2,58496594
N (eV)	0,48445475	0,43358928	0,25669083	0,59371624	0,87347636

### III.12.1 Les énergies HOMO-LUMO

Les orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) sont des termes très importants dans la chimie quantique et leurs énergies sont très utiles pour les physiciens et les chimistes.

HOMO et LUMO jouent un rôle prédominant dans les réactions chimiques. Une valeur élevée de l'énergie HOMO indique que la molécule est réactive, tandis qu'une valeur basse de l'énergie LUMO indique que la molécule est moins réactives.

On remarque que :

➤ **Pour le Phos1**

- ✓ La molécule Phos1 -2H a une énergie HOMO la plus importante ( $E_{\text{HOMO}} = -5,17401362 \text{ ev}$ ), donc elle est la plus réactive.
- ✓ La molécule Phos1 +1H à une énergie LUMO la plus basse avec une valeur de  $E_{\text{LUMO}} = -0,89172413 \text{ ev}$ , donc elle est la moins réactive.
- ✓ La différence d'énergie entre l'orbitale HOMO et LUMO s'appelle l'écart d'énergie, ce qui est un indice de la stabilité important pour les structures. Petit écart HOMO-LUMO implique une faible stabilité cinétique, car il est énergétiquement favorable pour ajouter des électrons à une LUMO et / ou pour extraire des électrons d'un HOMO. Il est à constater que l'énergie gap la plus grande est présentée par la molécule Phos2 +1H avec une valeur de  $8,14715304 \text{ ev}$ , donc elle est la plus stable et moins réactive par rapport aux autres cas. E la plus petite est présentée par la molécule Phos2 -2H avec une valeur de  $5,0545547 \text{ ev}$ , donc elle est moins stable et plus réactive.
- ✓ L'ordre de réactivité des molécules est les suivant :

*Phos1 +1H   Phos1 gaz   Phos1 Zwitterion   Phos1 -1H   Phos1 -2H.*

➤ **Pour le Phos 2**

- ✓ La molécule Phos2 -2H a une énergie HOMO la plus importante ( $E_{\text{HOMO}} = -5,11224329 \text{ ev}$ ), donc elle est la plus réactive.
- ✓ La molécule Phos2 +1H à une énergie LUMO la plus basse avec une valeur de  $E_{\text{LUMO}} = -0,835124 \text{ ev}$ , donc elle est la moins réactive.
- ✓ L'énergie gap la plus grande est présentée par la molécule Phos2 +1H avec une valeur de  $8,14715304 \text{ ev}$ , donc elle est la plus stable et moins réactive par rapport aux autres cas.
- ✓ E la plus petite est présentée par la molécule Phos2 -2H avec une valeur de  $5,0545547 \text{ ev}$ , donc elle est moins stable et plus réactive.
- ✓ L'ordre de réactivité des molécules est les suivant :

*Phos2 -2H   Phos2 -1H   Phos2 gaz   Phos2 Zwitterion   Phos2 +1H.*

### III.12.2 Potentiel d'ionisation (I)

Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus la molécule est dure, donc stable et moins réactif, la molécule qui nécessite une grande énergie pour être ionisé est Phos1 +1H avec une énergie de  $9,04050987 \text{ ev}$ , et la molécule qui donne les électrons facilement (plus réactive) est Phos1 -2H avec une valeur de  $5,17401362 \text{ ev}$ .

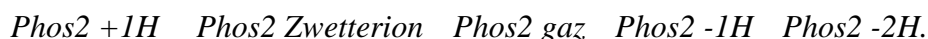
D'autre part, Phos2 +1H est la molécule qui nécessite une grande énergie pour être ionisée une énergie de  $8,98227704 \text{ ev}$ , et la molécule qui donne les électrons facilement.

Ionisée une énergie de  $8,98227704 \text{ ev}$ , et la molécule qui donne les électrons facilement (plus réactive) est Phos2 -2H avec une valeur de  $5,11224329 \text{ ev}$ .

L'ordre décroissant des potentiels d'ionisation de la molécule Phos1 est le suivant :

*Phos1 +1H   Phos1 gaz   Phos1 Zwitterion   Phos1 -1H   Phos1 -2H*

Et pour Phos2 :



### III.12.3 L'affinité électronique (A)

La molécule qui présente plus affinité pour accepter des électrons par rapport aux autres est Phos1 +1H avec une valeur de  $0,89172413 \text{ ev}$ .

L'ordre décroissant d'affinité électronique est :



La molécule qui présente plus affinité pour accepter des électrons par rapport aux autres est PHOS2 +1H avec une valeur de  $0,835124 \text{ ev}$ .

L'ordre décroissant d'affinité électronique est :



### III.12.4 La dureté ( )

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, Compte-tenu du lien qui existe entre dureté chimique et mollesse globale, plus la mollesse globale d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électrons, et donc moins il est stable.

On observe que la molécule la plus résistante au transfert d'électrons est Phos1 +1H avec une valeur de  $0,12271767 \text{ ev}$ . Donc elle est la plus stable et la molécule la plus mollesse est Phos1 -2H, donc elle est la plus réactive.

L'ordre de la dureté des molécules est :



On observe que la molécule la plus résistante au transfert d'électrons est Phos2 +1H avec une valeur de  $0,12274226 \text{ ev}$ . Donc elle est la plus stable et la molécule la plus mollesse est Phos2 -2H, donc elle est la plus réactive.

L'ordre de la dureté des molécules est :



### III.12.5 Potentiel chimique ( $\mu$ )

Un bon électrophile est associé à un potentiel chimique très bas (électronégativité élevée) et à une faible dureté chimique.

A partir des résultats la molécule qui a le potentiel le plus important est Phos1 -2H avec un potentiel de  $-2,59816357 \text{ ev}$ , donc elle est moins stable et plus réactive.

L'ordre du potentiel chimique des molécules est :



A partir des résultats la molécule qui a le potentiel le plus important est Phos2 -2H avec un potentiel de  $-2,58496594 \text{ ev}$ , donc elle est moins stable et plus réactive.

L'ordre du potentiel chimique des molécules est :



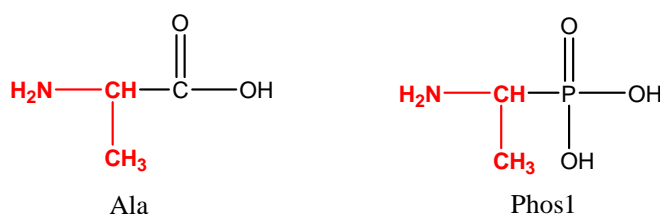
A partir des indices et l'ordre de la réactivité des molécules (Phos1, Phos2) on constate que :

- La molécule la moins stable et la plus réactive est Phos1 -2H.
- Même chose pour la molécule Phos2 -2H, cela veut dire que ces deux formes anioniques sont plus réactives en milieu basique.

### III.13 Comparaison récapitulative

#### ➤ *Entre Ala et Phos1*

Les molécules Ala et Phos1 ont des structures chimiques analogues : L'Ala comporte une fonction acide carboxylique alors que le Phos1 une fonction phosphonique :

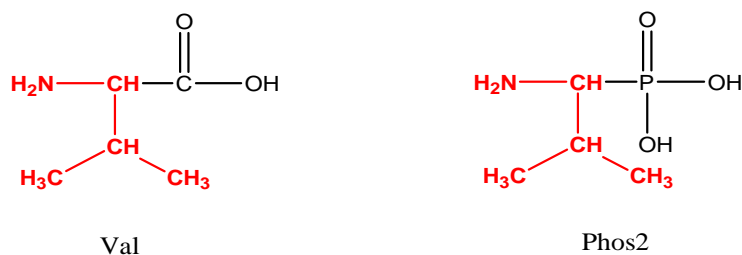


**Figure III-12** : Structure général de l'Ala et le Phos1.

Il est à noter :

- ✓ Les formes anioniques monodéprotonées (Phos1- 1H et Ala-1H) présentent des valeurs de  $E$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$ , et  $I$  les plus faibles dans les deux cas. Elles sont donc les plus réactives que les autres cas.
- ✓ Les formes cationiques monoprotées (Phos1+ 1H et Ala+1H) présentent des valeurs de  $E$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$ , et  $I$  la plus élevée dans les deux cas. Elles sont donc les moins réactives que les autres cas.
- ✓ Ala est plus réactive que Phos1.
- ✓ La forme zwitterioniques dans les deux cas présente la valeur la plus importante du moment dipolaire.
- ✓ Alors que la présence de ces deux formes dans l'état gaz à moins de moment dipolaire.

#### ➤ *Entre Val et Phos2*



**Figure III-13** : Structure général de la Val et le Phos2.

- ✓ Les formes anioniques monodéprotonées (Phos1- 1H et Ala-1H) présentent des valeurs de  $E$ ,  $s$ ,  $N$  et  $I$  les plus faibles dans les deux cas. Elles sont donc les plus réactives que les autres cas.
- ✓ Les formes cationiques monoprotéonées (Phos1+ 1H et Ala+1H) présentent des valeurs de  $E$ ,  $s$ ,  $N$  et  $I$  la plus élevée dans les deux cas. Elles sont donc les moins réactives que les autres cas.
- ✓ Val est plus réactive que Phos2.
- ✓ La forme Zwitterionique dans les deux cas présente la valeur la plus importante du moment dipolaire.
- ✓ Alors que la présence de ces deux formes dans l'état gaz à moins de moment dipolaire.

Tableau III-12 : Paramètres quantiques des AA.

L'état	Protonée (Cationique) état liquide		Moléculaire état gaz		Zwitterion état liquide		Déprotonée (Anionique) état liquide	
	Ala	Val	Ala	Val	Ala	Val	Ala	Val
AA								
Paramètre								
E (eV)	7,71	7,68	6,37	6,24	6,54	6,48	6,17	6,04
Mollesse ( ) (eV)	0,26	0,26	0,31	0,32	0,31	0,31	0,32	0,33
N (eV)	0,25	0,25	0,52	0,54	0,51	0,52	0,63	0,64
M (Debye)	6.6714	7.1252	2.2687	2.2493	13.1190	13.0022	8.8143	10.8608

Tableau III-13 : Paramètres quantiques des A.Phos.

L'état	Protonée (Cationique) état liquide		Moléculaire état gaz		Zwitterion état liquide		Déprotonée (Anionique) état liquide			
	Phos1	Phos2	Phos1	Phos2	Phos1	Phos2	Phos1		Phos2	
							-1H	-2H	-1H	-2H
APhos										
Paramètre										
E (eV)	6,88	6,49	6,86	6,94	8,15	8,15	6,4	5,15	6,21	5,05
Mollesse ( ) (eV)	0,29	0,31	0,29	0,29	0,25	0,25	0,31	0,39	0,32	0,4
N (eV)	0,41	0,48	0,44	0,43	0,25	0,26	0,56	0,85	0,59	0,87
M (Debye)	8.0151	6.9633	4.0753	3.1927	13.0364	12.8689	9.471	12.6773	16.9765	11.126

Les résultats obtenus ont mis en évidence l'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs des indices  $E$ ,  $s$ ,  $N$  et  $\mu$  (moment dipolaire) des composés étudiés ; En effet les molécules choisies dans la forme anionique ont la plus faible valeur de  $E$ . la Mollesse étant la plus élevée (la Dureté la plus faible) ; et les valeurs de  $N$  plus petites. Il est



généralement admis que si  $N < 3.6$ , la molécule possède une plus grand aptitude à donner des électrons et donc une activités anticorrosive plus important.

Les valeurs de  $E$  et  $s$  dans la forme anionique montrent l'ordre suivant :

$$Phos2 (-2H) < Phos1 (-2H) < Val < Ala < Phos2 < Phos1$$

Ce qui signifie que la molécule Phos2 (-2H) est la plus réactive, donc facile à s'adsorber à la surface métallique.

En ce qui concerne le moment dipolaire, la forme déprotonée présente les valeurs les plus élevée et on a obtenu l'ordre suivant :

$$\mu_{Phos2 (-1H)} > \mu_{Phos1 (-2H)} > \mu_{Phos2 (-2H)} > \mu_{Val (-1H)} > \mu_{Phos1 (-1H)} > \mu_{Ala (-1H)}$$

De ce fait. Phos2 montre le plus polaire.

#### IV.14 Indices de Fukui

D'après l'analyse des charges Chelpg on a calculés les indice de Fukui à l'état Zwitterion phase liquide des AA et A. Phos choisi et les résultats sont représentées dans les tableaux suivant :

*Tableau III-14 : Indice de Fukui de l'Alanine à l'état zwitterioniques.*

atomes	P(N)	P (N+1)	P (N-1)	$f^+$	$f^-$	$f^\circ$
N1	-0,480663	-0,538435	1,606494	-0,057772	-2,087157	-1,0724645
H2	0,35544	0,382589	-1,059256	0,027149	1,414696	0,7209225
C3	0,271944	0,318002	-0,092012	0,046058	0,363956	0,205007
H4	0,015363	0,084649	-0,138751	0,069286	0,154114	0,1117
C5	-0,200633	-0,360426	0,534889	-0,159793	-0,735522	-0,4476575
C6	0,779778	0,604574	0,888469	-0,175204	-0,108691	-0,1419475
H7	0,066472	0,129009	-0,185004	0,062537	0,251476	0,1570065
H8	0,06219	0,143406	-0,101606	0,081216	0,163796	0,122506
H9	0,06792	0,136325	-0,228253	0,068405	0,296173	0,182289
O10	-0,792384	-0,372885	-0,938892	0,419499	0,146508	0,2830035
O11	-0,804483	-0,321426	-0,892447	0,483057	0,087964	0,2855105
H12	0,342766	0,405192	-0,227594	0,062426	0,57036	0,316393
H13	0,316289	0,389427	-0,166038	0,073138	0,482327	0,2777325

Tableau III-15 : Indice de Fukui du val à l'état zwitterionique.

atomes	P (N)	P (N+1)	P (N-1)	$f^+$	$f^-$	$f^\circ$
N1	-0,547623	-0,564717	1,788133	-0,017094	-2,335756	-1,176425
H2	0,349983	0,407698	-0,158111	0,057715	0,508094	0,2829045
C3	0,089422	0,097149	-0,113534	0,007727	0,202956	0,1053415
H4	0,03329	0,117247	-0,175609	0,083957	0,208899	0,146428
C5	0,444643	0,285888	0,570491	-0,158755	-0,125848	-0,1423015
C6	0,841594	0,655698	0,997681	-0,185896	-0,156087	-0,1709915
H7	-0,055498	0,015665	-0,197549	0,071163	0,142051	0,106607
C8	-0,304169	-0,305667	-0,10192	-0,001498	-0,202249	-0,1018735
C9	-0,410237	-0,35271	0,051448	0,057527	-0,461685	-0,202079
O10	-0,818345	-0,396147	-0,971451	0,422198	0,153106	0,287652
H11	0,066787	0,077406	-0,026936	0,010619	0,093723	0,052171
H12	0,072203	0,107745	0,000172	0,035542	0,072031	0,0537865
H13	0,054699	0,074263	-0,07923	0,019564	0,133929	0,0767465
H14	0,076617	0,088758	-0,072738	0,012141	0,149355	0,080748
H15	0,095343	0,113069	-0,087143	0,017726	0,182486	0,100106
H16	0,105198	0,10929	-0,004076	0,004092	0,109274	0,056683
O17	-0,817113	0,408336	-1,186883	1,225449	0,36977	0,7976095
H18	0,377833	0,38539	-0,301087	0,007557	0,67892	0,3432385
H19	0,345371	-0,324361	-0,931657	-0,669732	1,277028	0,303648

Tableau III-16 : Indice de Fukui de Phos à l'état zwitterioniques.

atomes	P(N)	P(N+1)	P(N-1)	$f^+$	$f^-$	$f^\circ$
N1	-0,430847	-0,4897	1,764002	-0,058853	-2,194849	-1,126851
H2	0,319493	0,366817	-0,300201	0,047324	0,619694	0,333509
C3	0,131984	0,057759	0,022242	-0,074225	0,109742	0,0177585
H4	0,06737	0,128043	-0,176548	0,060673	0,243918	0,1522955
C5	-0,264047	-0,222839	0,542898	0,041208	-0,806945	-0,3828685
H6	-0,089879	0,111434	-0,157765	0,201313	0,067886	0,1345995
H7	0,075623	0,093998	-0,133753	0,018375	0,209376	0,1138755
H8	0,09629	0,110943	-0,239959	0,014653	0,336249	0,175451
O9	-0,863788	-0,512592	-0,969119	0,351196	0,105331	0,2282635
P10	1,28518	1,178632	1,404228	-0,106548	-0,119048	-0,112798
O11	-0,784754	-0,609885	-0,813295	0,174869	0,028541	0,101705
O12	-0,887257	-0,459531	-1,025219	0,427726	0,137962	0,282844
H13	0,369051	0,477718	-1,043025	0,108667	1,412076	0,7603715
H14	0,465298	0,417812	-0,318556	-0,047486	0,783854	0,368184
H15	0,330526	0,351391	0,444071	0,020865	-0,113545	-0,04634

Tableau III-17: Indice de Fukui de Phos2 à l'état zwitterioniques.

atomes	P(N)	P(N+1)	P(N-1)	$f^+$	$f^-$	$f^\circ$
N1	-0,513896	-0,473236	1,952507	0,04066	-2,466403	-1,2128715
H2	0,363642	0,374593	-0,2437	0,010951	0,607342	0,3091465
C3	0,027021	-0,120192	-0,601442	-0,147213	0,628463	0,240625
H4	0,077485	0,146435	-0,033652	0,06895	0,111137	0,0900435
C5	0,341211	0,383669	1,145344	0,042458	-0,804133	-0,3808375
H6	-0,033027	0,005505	-0,350097	0,038532	0,31707	0,177801
C7	-0,331365	-0,413911	-0,573823	-0,082546	0,242458	0,079956
C8	-0,276464	-0,378021	-0,16366	-0,101557	-0,112804	-0,1071805
O9	-0,868777	-0,518174	-0,929177	0,350603	0,0604	0,2055015
H10	0,08616	0,135505	0,096336	0,049345	-0,010176	0,0195845
H11	0,08219	0,114382	0,062869	0,032192	0,019321	0,0257565
H12	0,069402	0,102054	0,091346	0,032652	-0,021944	0,005354
H13	0,035767	0,084468	-0,037664	0,048701	0,073431	0,061066
H14	0,081125	0,116796	-0,040841	0,035671	0,121966	0,0788185
H15	0,066422	0,095574	0,049068	0,029152	0,017354	0,023253
P16	1,273589	1,22219	1,316657	-0,051399	-0,043068	-0,0472335
O17	-0,767551	-0,620731	-0,745549	0,14682	-0,022002	0,062409
O18	-0,870187	-0,48171	-0,953565	0,388477	0,083378	0,2359275
H19	0,449952	0,402044	0,415778	-0,047908	0,034174	-0,006867
H20	0,376825	0,340473	-1,130151	-0,036352	1,506976	0,735312
H21	0,330477	0,482287	-0,326585	0,15181	0,657062	0,404436

Les charges Chelpg des atomes ont été calculées et sont regroupées dans les tableaux : III-14, III-15, III-16 et III-17. L'analyse de ces résultats montre que les hétéroatomes (N et O) ont des charges négatives par contre l'hétéroatome (P) a une charge positive. Ces atomes se comportent donc comme des centres électrophiles et nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface des métaux.

L'utilisation de l'analyse des charges Chelpg pour estimer les sites d'adsorption d'inhibiteurs a été largement rapportée et il est principalement utilisé pour le calcul de la répartition de charge sur l'ensemble du squelette de la molécule. Il ya un accord général que les hétéroatomes chargées plus négativement (l'azote et l'oxygène pour les acides aminés) et chargée plus positivement (le phosphore pour les acides aminophosphoniques), ont la capacité à s'adsorber sur la surface métallique par une réaction de type donneur- accepteur pour former une liaison de coordination.

À partir des valeurs des tableaux III-14, III-15, III-16 et III-17. il est possible d'observer que tous les atomes d'azote, d'oxygène et de phosphore présentent un excès considérable de charge négative pour tous les acides aminés et de charge positive pour les acides aminophosphoniques choisis, et des charges négatives autour de quelque atomes de carbone, ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption de fer. En conséquence. Les molécules d'acides aminés et d'aminophosphoniques peuvent être adsorbées sur la surface d'acier utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

### III.15 Evaluation théorique de l'inhibition de la corrosion

Les relations [69], ci-dessous, ont servi pour évaluer l'efficacité d'inhibition théorique ( $I_e\%$ ) des différents aminophosphonés et acides aminés étudiés, en phase liquide et dans les différentes formes.

$$I_{add} = (I_A - I_{inhb}) / I_A \dots \dots \dots \text{III.1}$$

$$I_{e_{add}}\% = I_{add} \cdot I_{e_{inhb}}\% \dots \dots \dots \text{III.2}$$

$$I_{e_{theor}}\% = I_{e_A}\% + I_{e_{add}}\% \dots \dots \dots \text{III.3}$$

Où:

$I_{inhb}$ : Potentiel d'ionisation de l'acide aminé et l'aminophosphonée.

$I_A$ : Potentiel d'ionisation de Gly pour AA et Phos M pour APhos.

$I_{e_A}\%$ : pourcentage expérimental d'efficacité d'inhibition de glycine.

$I_{add}$ : potentiel d'ionisation d'additif.

$I_{e_{add}}\%$ : pourcentage d'efficacité de potentiel d'ionisation.

$I_{e_{theor}}\%$ : pourcentage théorique calculé d'efficacité d'inhibition.

De même, les structures des orbitales HOMO, LUMO et le moment dipolaire de la Gly et le Phos M dans ses formes Non-protoné (zwitterion), protoné et déprotonée obtenues par la méthode DFT, sont regroupées dans les figures ci-dessous :

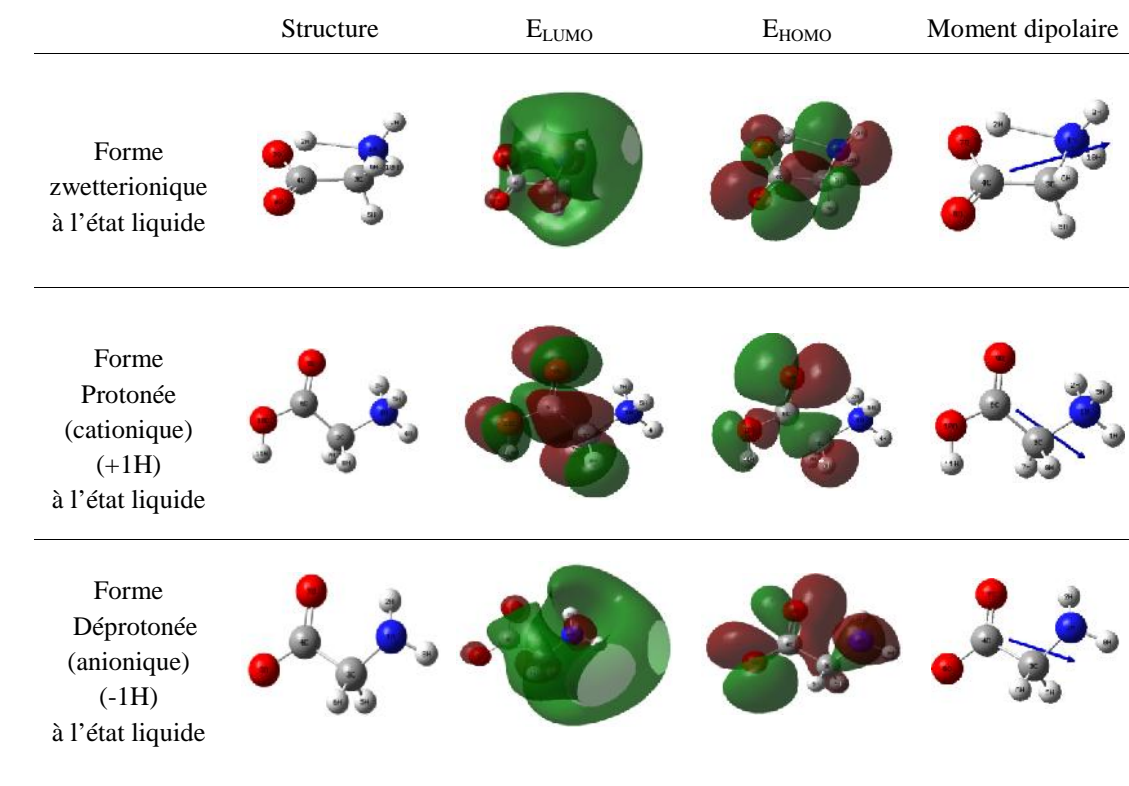


Figure III-14 : Les structures électro-énergétiques de la Gly

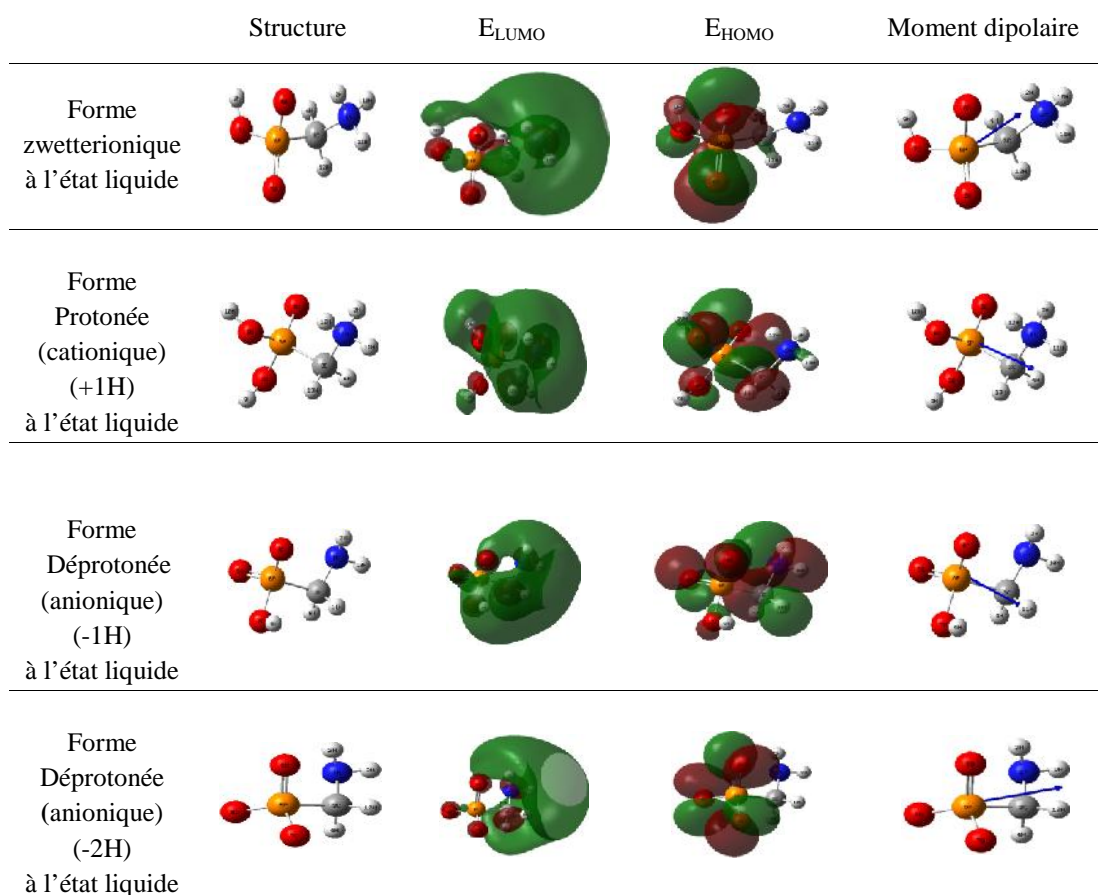


Figure III-15 : Les structures électro-énergétiques de le Phos M.

### a- Paramètres d'énergies moléculaires des acides aminés étudiés à l'état liquide

#### ➤ Forme zwitterionique à l'état liquide

Tableau III-18: Paramètres quantiques en forme Zwitterion des acides aminés choisis.

Molécules	ELUMO ev	EHOMO ev	Energie Gap (ELUMO - EHOMO) ev	Affinité électronique (A)	potentiel d'ionisation (I)
<b>Glycine</b>	-0,31701514	-7,435841816	4,265690416	0,31701514	7,435841816
Alanine	-0,425045192	-6,96372056	2,71326864	4,25045192	6,96372056
Valine	-0,41715383	-6,89487521	6,47772138	0,41715383	6,89487521

Sur la base des données du tableau III-18 et utilisant les relations III-1, III-2 et III-3, les résultats des calculs ont donné les valeurs regroupées dans le tableau III-19, suivant :

**Tableau III-19** : Résultats de l'efficacité d'inhibition zwitterionique.

Molécules	Iadd	Ieadd.%	Inhibition efficacité %	
			Théorique	Expérimental
<b>Glycine</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>30.5</b>	<b>30.5</b>
Alanine	0,06349264	1,93652565	32,44	/
Valine	0,07275123	2,2189124	32,72	/

D'après le tableau III-19 : On remarque que la Val possède une valeur plus élevée de l'inhibition d'efficacité théorique (32,72%), que l'autre acide aminé dans la forme zwitterioniques à phase liquide.

Dans ce sens, un classement selon la réactivité théorique anticorrosive, dans la forme Zwitterion liquide, est obtenu comme suite :

**Valine > Alanine > Glycine**

➤ **Forme Cationique (+1H) à l'état liquide**

**Tableau III-20**: Paramètres quantiques en forme Cationique des acides aminés choisis.

Molécules	ELUMO ev	EHOMO ev	Energie Gap (ELUMO - EHOMO) ev	Affinité électronique (A)	potentiel d'ionisation (I)
<b>Glycine</b>	<b>-9,00976076</b>	<b>-1,123566964</b>	<b>7,886193796</b>	<b>9,00976076</b>	<b>1,123566964</b>
Alanine	-8,8913903	-1,18152767	7,70986263	8,8913903	1,18152767
Valine	-8,91370381	-1,23431818	7,67938564	8,91370381	1,23431818

Sur la base des données du tableau III-18 et utilisant les relations III-1, III-2 et III-3, les résultats des calculs ont donné les valeurs regroupées dans le tableau III-19, suivant :

**Tableau III-21** : Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme cationique.

Molécules	Iadd.%	Ieadd.%	Inhibition efficacité %	
			Théorique	Expérimental
<b>Glycine</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>30.5</b>	<b>30.5</b>
Alanine	0,01313802	0,40070976	30,90	/
Valine	0,01066143	0,32517367	30,83	/

D'après le tableau III-21 : On remarque que l'Ala possède une valeur plus élevée de l'inhibition d'efficacité théorique (30,90%), que l'autre acide aminé dans la forme Cationique à phase liquide.

Dans ce sens, un classement selon la réactivité théorique anticorrosive :

**Alanine > Valine > Glycine**

➤ **Forme Anionique (-1H) à l'état liquide**

*Tableau III-22: Paramètres quantiques en forme Anionique des acides aminés choisis.*

Molécules	ELUMO ev	EHOMO ev	Energie Gap (ELUMO - EHOMO) ev	Affinité électronique (A)	potentiel d'ionisation (I)
<b>Glycine</b>	<b>-6,275267076</b>	<b>-0,075104016</b>	<b>6,20016306</b>	<b>6,275267076</b>	<b>0,075104016</b>
<b>Alanine</b>	<b>-6,22873524</b>	<b>-0,06340303</b>	<b>6,16533221</b>	<b>6,22873524</b>	<b>0,06340303</b>
<b>Valine</b>	<b>-6,15308699</b>	<b>-0,11619353</b>	<b>6,03689346</b>	<b>6,15308699</b>	<b>0,11619353</b>

Sur la base des données du tableau III-22 et utilisant les relations III-1, III-2 et III-3, les résultats des calculs ont donné les valeurs regroupées dans le tableau III-23, suivant :

*Tableau III-23 : Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme Anionique.*

Molécules	Iadd.%	Ieadd.%	Inhibition efficacité %	
			Théorique	Expérimental
<b>Glycine</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>30.5</b>	<b>30.5</b>
<b>Alanine</b>	<b>0,00741512</b>	<b>0,22616107</b>	<b>30,73</b>	<b>/</b>
<b>Valine</b>	<b>0,0194701</b>	<b>0,59383811</b>	<b>31,09</b>	<b>/</b>

D'après le tableau III-23 : On remarque que la Val possède une valeur plus élevée de l'inhibition d'efficacité théorique (31,09%), que l'autre acide aminé dans la forme anionique à phase liquide.

Dans ce sens, un classement selon la réactivité théorique anticorrosive, est obtenu comme suite :

**Valine > Alanine > Glycine**



## b- Paramètres d'énergies moléculaires des acides aminophosphoniques étudiés à l'état liquide

### ➤ Forme zwitterionique à l'état liquide

*Tableau III-24 : Paramètres quantiques en forme zwitterioniques des acides aminophosphoniques choisis.*

Molécules	ELUMO ev	EHOMO ev	Energie Gap (ELUMO - EHOMO) ev	Affinité électronique (A)	potentiel d'ionisation (I)
<b>Phos M</b>	-7,471761128	-0,619336016	6,852425112	7,471761128	0,619336016
<b>Phos1</b>	-7,43257642	-0,57552534	6,85705108	7,43257642	0,57552534
<b>Phos2</b>	-7,46060437	-0,52491176	6,93569261	7,46060437	0,52491176

Sur la base des données du tableau III-24 et utilisant les relations III-1, III-2 et III-3, les résultats des calculs ont donné les valeurs regroupées dans le tableau III-25, suivant :

*Tableau III-25 : Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme zwitterionique.*

Molécules	Iadd	Ieadd.%	Inhibition efficacité %	
			Théorétique	Expérimental
<b>Phos M</b>	0	0	25	25
<b>Phos1</b>	0,00524437	0,13110933	25,13	/
<b>Phos2</b>	0,00149319	0,03732975	25,04	/

D'après le tableau III-25 : On remarque que le *Phos1* possède une valeur plus élevée de l'inhibition d'efficacité théorique (25,13%), que l'autre acide aminophosphoniques dans la forme zwitterionique à phase liquide.

Dans ce sens, un classement selon la réactivité théorique anticorrosive, est obtenus comme suite :

**Phos 1 > Phos 2 > Phos M**

➤ **Forme Cationique (+1H) à l'état liquide****Tableau III-26** : Paramètres quantiques en forme cationique des acides aminophosphoniques choisis.

Molécules	ELUMO ev	EHOMO ev	Energie Gap (ELUMO - EHOMO) ev	Affinité électronique (A)	potentiel d'ionisation (I)
<b>Phos M</b>	<b>-0,97553586</b>	<b>-9,069082048</b>	<b>8,093546188</b>	<b>0,97553586</b>	<b>9,069082048</b>
<b>Phos1</b>	<b>-0,89172413</b>	<b>-9,04050987</b>	<b>8,14878574</b>	<b>0,89172413</b>	<b>9,04050987</b>
<b>Phos2</b>	<b>-0,835124</b>	<b>-8,98227704</b>	<b>8,14715304</b>	<b>0,835124</b>	<b>8,98227704</b>

Sur la base des données du tableau III-26 et utilisant les relations III-1, III-2 et III-3, les résultats des calculs ont donné les valeurs regroupées dans le tableau III-27, suivant :

**Tableau III-27** : Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme cationique.

Molécules	Iad	Ieadd.%	Inhibition efficacité %	
			Théorique	Expérimental
<b>Phos M</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>25</b>	<b>25</b>
<b>Phos1</b>	<b>0,0031505</b>	<b>0,0787626</b>	<b>25,079</b>	<b>/</b>
<b>Phos2</b>	<b>0,00957153</b>	<b>0,2392883</b>	<b>25,24</b>	<b>/</b>

D'après le tableau III-27 en remarque que le *Phos2* possède une valeur plus élevée de l'inhibition d'efficacité théorique (25,24%), que l'autre acide aminophosphoniques dans la forme cationique à phase liquide.

Dans ce sens, un classement selon la réactivité théorique anticorrosive est obtenu comme suite :

**Phos 1 > Phos 2 > Phos M**

➤ **Forme Anionique (-1H) à l'état liquide****Tableau III-28** : Paramètres quantiques en forme anionique des acides aminophosphoniques choisis

Molécules	ELUMO ev	EHOMO ev	Energie Gap (ELUMO - EHOMO) ev	Affinité électronique (A)	potentiel d'ionisation (I)
<b>Phos M</b>	-0,256061156	-6,609153408	6,353092252	0,256061156	6,609153408
<b>Phos1</b>	-0,21524376	-6,61894958	6,40370583	0,21524376	6,61894958
<b>Phos2</b>	-0,2092572	-6,41812798	6,20887077	0,2092572	6,41812798

Sur la base des données du tableau III-28 et utilisant les relations III-1, III-2 et III-3, les résultats des calculs ont donné les valeurs regroupées dans le tableau III-29, suivant :

**Tableau III-29** : Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme anionique.

Molécules	Iadd	Ieadd.%	Inhibition efficacité %	
			Théorétique	Expérimental
<b>Phos M</b>	0	0	25	25
<b>Phos1</b>	-0,00148221	-0,0370553	24,96	/
<b>Phos2</b>	0,02890316	0,72257904	25,73	/

D'après le tableau III-29 en remarque que le *Phos2* possède une valeur plus élevée de l'inhibition d'efficacité théorique (25,72%), que l'autre acide aminophosphoniques dans la forme anionique à phase liquide.

Dans ce sens, un classement selon la réactivité théorique anticorrosive, est obtenus comme suite :

**Phos 1 > Phos 2 > Phos M**

➤ **Forme Anionique (-2H) à l'état liquide**

*Tableau III-30 : Paramètres quantiques en forme Anionique (-2H) des acides aminophosphoniques choisis.*

Molécules	ELUMO ev	EHOMO ev	Energie Gap (ELUMO - EHOMO) ev	Affinité électronique (A)	potentiel d'ionisation (I)
<b>Phos M</b>	<b>-0,041361632</b>	<b>-5,22326662</b>	<b>5,181904988</b>	<b>0,041361632</b>	<b>5,22326662</b>
<b>Phos1</b>	<b>-0,02231351</b>	<b>-5,17401362</b>	<b>5,15170011</b>	<b>0,02231351</b>	<b>5,17401362</b>
<b>Phos2</b>	<b>-0,05768859</b>	<b>-5,11224329</b>	<b>5,0545547</b>	<b>0,05768859</b>	<b>5,11224329</b>

Sur la base des données du tableau II-30 et utilisant les relations III-1, III-2 et III-3, les résultats des calculs ont donné les valeurs regroupées dans le tableau III-31, suivant :

*Tableau III-31: Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme Anionique (-2H).*

Molécules	Iadd	Ieadd.%	Inhibition efficacité %	
			Théorique	Expérimental
<b>Phos M</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>25</b>	<b>25</b>
<b>Phos1</b>	<b>0,00942954</b>	<b>0,23573849</b>	<b>25,24</b>	<b>/</b>
<b>Phos2</b>	<b>0,02125554</b>	<b>0,53138839</b>	<b>25,53</b>	<b>/</b>

D'après le tableau III-31 en remarque que le *Phos2* possède une valeur plus élevée de l'inhibition d'efficacité théorique (25,53%), que l'autre acide aminophosphonique dans la forme anionique (-2H) à phase liquide.

Dans ce sens, un classement selon la réactivité théorique anticorrosive, est obtenus comme suite :

**Phos 1 > Phos 2 > Phos M**

### III.16 Comparaison récapitulative de la réactivité théorique

Tableau III-32 : Réactivité théorique selon les déférences forme à l'état liquide.

La forme \ APhos et AA	Gly	Phos M	Ala	Val	Phos1	Phos2
zwetterionique	30.5	25	32,44	32,72	25,13	25,04
Cationique (+1H)	30.5	25	30,90	30,83	25,08	25,24
Anionique (-1H)	30.5	25	30,73	31,09	24,96	25,72
Anionique (-2H)	/	25	/	/	25,24	25,53

D'après Tableau III-32 en remarque que la *Val* possède une valeur plus élevée de l'inhibition d'efficacité théorique (32,72%), que les autres acides aminés et acides aminophosphoniques dans la forme zwetterionique à phase liquide.

*Conclusion générale*  
&  
*Perspectives*

L'objectif de ce mémoire est de présenter des calculs théoriques par la méthode de DFT, et traiter les caractéristiques électro-énergétiques d'une catégorie des substances biochimiques, en l'occurrence des acides aminés à chaîne latérale aliphatique neutre (Alanine, Valine) et leurs analogues en acides aminophosphoniques (Acide (1-amino-éthyl) phosphonique et Acide (1-amino-2-méthylpropyl) phosphonique), dans le but de prédire leurs propriétés anticorrosives.

A l'aide du logiciel GAUSSIAN 09 avec la fonction hybride B3LYP et la base 6-31G++ (d, p), nous avons, tout d'abord, optimisé les structures des molécules choisies afin d'obtenir la conformation la plus stable de ces molécules, Les géométries ont été visualisées à l'aide du programme GausView05.

Selon la théorie des orbitales moléculaires frontières, le paramètre  $E_{\text{HOMO}}$  est souvent associé à la capacité de donner des électrons d'une molécule. Des valeurs élevées d' $E_{\text{HOMO}}$  indiquent que la molécule a une tendance à donner des électrons. La molécule possédant la plus grande énergie HOMO était l'Acide (1-amino-2-méthylpropyl) phosphonique (Phos2) (-5,112 eV) dans sa forme déprotonée (-2H) en phase liquide, ensuite l'Acide (1-amino-éthyl) phosphonique (Phos1) (-5.174 eV) dans sa forme déprotonée (-2H) en phase liquide. Ce sont alors les molécules qui ont un pouvoir donneur des électrons le plus important par rapport aux autres molécules.

Par contre,  $E_{\text{LUMO}}$  indique la capacité de la molécule à accepter des électrons. Par conséquent, la tendance à la formation d'une liaison dépend de la valeur d' $E_{\text{LUMO}}$ . Plus  $E_{\text{LUMO}}$  d'une molécule est basse, plus elle est facile d'accepter des électrons. Sur la base des valeurs d' $E_{\text{LUMO}}$ , la molécule de la Valine présente une basse valeur de (-1.234 eV) dans sa forme protonée en phase liquide, suivie de l'alanine avec une valeur de (-1.1815 eV) dans sa forme protonée en phase liquide.

L'écart entre les niveaux d'énergie LUMO et HOMO des molécules est un autre indice important, les faibles valeurs de l'écart d'énergie ( $E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) signifient une bonne réactivité. Les résultats obtenus indiquent que la molécule de Phos2 dans sa forme déprotonée (-2H) en phase liquide est la plus réactive et facile à s'adsorber à la surface métallique, autrement dit son activité inhibitrice de la corrosion est la meilleure.

Les valeurs du moment dipolaire montrent que l'Acide (1-amino-2-méthylpropyl) phosphonique dans sa forme déprotonée (-1H) en phase liquide, est le plus grand (16.9765D) par rapport aux autres molécules. Un classement peut être établi comme suit :



$$\mu_{\text{Phos2}} > \mu_{\text{Val}} > \mu_{\text{Phos1}} > \mu_{\text{Ala}}$$

L'analyse des charges Chelpg montre que les atomes O, N, possèdent des charges négatives, donc ils sont susceptibles de recevoir des attaques électrophiles. Par contre l'atome P, possède une charge positive alors que l'atome est permet de recevoir des attaques nucléophiles, ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables dans l'adsorption à la surface métallique.

De tous ce qui précédent, on peut prévoir une bonne activité anticorrosive des acides aminés et leurs analogues dans les formes : moléculaire à l'état gazeux, zwitterionique, protoné et déprotoné à l'état liquide.

D'autre part, l'évaluation de l'efficacité d'inhibition théorique ( $\%I_{the}$ ), basée sur les valeurs du potentiel d'ionisation (I) des différents acides aminés et leurs analogues, en phase liquide et sous les différentes formes (Zwitterion, protonée et déprotonée), en prenant la glycine pour les acides aminées, et l'acide aminoéthyl phosphonique pour les acides aminophosphoniques comme molécules de référence, montre des résultats prévisionnels intéressants.

Dans ce sens, la Valine, s'avère le meilleur inhibiteur, en phase liquide et sous sa forme Zwitterion, en comparaison aux autres acides aminés et leurs analogues étudiés dans les différentes formes.

Quant aux perspectives de ce travail, elles peuvent s'articuler autour des points suivants:

- Il est très intéressant de faire une étude expérimentale sur l'activité anticorrosive.
- Synthétiser des complexes à partir de ces acides, car ce sont des bons ligands capteurs de métaux.
- Etude par DFT de l'effet des solvants polaires et apolaires.
- Etude par DFT de l'effet de différentes températures.

*Références  
bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] R. P. Verma, A. Kurup, C. Hansch, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13, 237- 255, 2005.
- [2] Huynh ThiNgocPhuong, Thèse de doctorat. Université d'Angers PP108 ,2007.
- [3] B. Ehresmann, B. Martin, A.H.C. Horns, T. Clark, *Journal of Molecular Modelling*, 9, 342- 347, 2003.
- [4] David R. Bevan, QSAR and Drug Design. Department of biochemistry and Anaerobic Microbiology. Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, VA 24061-0308 USA, 2010.
- [5] L. Stryer, "Biochemistry", 3 édition, W. H Freeman and company, New York, 1988.
- [6] Adrien Melquionde, Thèse de Doctorat de l'université -Paris 7 - Denis Diderot, 2007.
- [7] R. Srinivasan and G. Rose. A physical basis for protein secondary structure. *PNAS*, 1999, 96, 14258-14263.
- [8] Bernad. Sablonnière, *Biochimie et Biologie moléculaire*, 2006.
- [9] Neil Campbell, Jane Reece, *Biologie*, 7<sup>ème</sup> édition ; (ed) Perrson, Paris, 2007.
- [10] G. WRANGLÉN, *Corrosion and protection of metals*, Chap. and Hall, London (1985).
- [11] Awad HS, Turgoose S. *Corrosion* 2004;60:1168-79.
- [12] Demadis KD, Katarachia SD, Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion. *Inorg Chem Commun* 2005;8:254-8.
- [13] To XH, Pebere N, Pelaprat N, Boutevin B, Hervaud Y. A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate. *Corros Sci* 1997; 39:1925-34.
- [14] Salasi M, Shahrabi T, Roayaei E, Alifkhazraei M. The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media. *Mater Chem Phys* 2007;104:183-90.
- [15] E.N. Rizkalla, *Rev. Inorg. chem.*, 5, 233 (1983).
- [16] B. Josephine, these de doctorat, université Montpellier (2009).
- [17] Z. Rezaei, S. Khabnadideh, K. Zomorodian, K. Pakshir, S. Nadali, N. Mohtashami, E.F. Mizraei, Design, synthesis, and antifungal activity of new -aminophosphonates, *International journal of medicinal chemistry* 2011 (2011) 1-11.
- [18] R. Davy, E. Mondjo, Phosphonylation des composés à liaison C=X : accès aux biphosphonates et études de leurs fonctionnalisations, mémoire de master en chimie, Université de Tlemcen, **2012**.
- [19] F. Pertusati, M. Serpi, C. McGuigan, Medicinal chemistry of nucleoside phosphonate prodrugs for antiviral therapy, *Antivir Chem Chemother* 22 (2012) 181-203.
- [20] E. De Clercq, Clinical potential of the acyclic nucleoside phosphonates cidofovir, adefovir, and tenofovir in treatment of DNA virus and retrovirus infections, *Clin. Microbiol Rev* 16 (2003) 569-596.
- [21] R. U. Pokalwar, R. V. Hangarge, M. S. Shingare, *Arkivok* 11 (2006) 196-204.
- [22] Thèse de Mouna MEHRI, Génie des Procédés Pharmaceutiques (Génie des procédés), Université ferhatabbas setif-1 ,2019.
- [23] L. Fontaine, D. Derouet, S. Chairatanathavorn, J.C. Brosse, *Reactive Polymers* 19 (1993) 47- 54.

- [24] J.C. Brosse, L. Fontaine, D. Derouet, S. Chairatanathavorn, 1. Etude sur molécule modèle, Makromol. Chem 190 (1989) 2329–2338.
- [25] N. Zemzem et M. Melouk , Mémoire de master, Application des acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier doux dans un milieu NaCl 3% . Université Djillali Bounaama de de Khemis Miliana. 2013/2014.
- [26] G. Beranger F. Dabosi, Ecole d'été du CNR, (1980).
- [27] V.L. Snoeyink, and D. Jenkins, Water chemistry. New York : John Wiley and Sons. (1980)
- [28] H. UHLIG, Ed. DUNOD, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6 (1970).
- [29] M. CHAREF, Mémoire de Magister, Université Boumerdes, Alger, (2000).
- [30] J. Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5e édition, Nathan 1990.
- [31] I. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, 1970.
- [32] J.M. Godinez, Alvarez, J.L. Mora, Mendoza, E. Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion 2004, paper n° 04412, Houston, TX ,2004.
- [33] G. Beranger F. Dabosi, Ecole d'été du CNR, (1980).
- [34] P. Bommersbach, INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15 – 24.
- [35] L. Touafri. Thèse de doctorat, université de mouloud mammeri de tizi-ouzou, algérie, (2010).
- [36] F. Bouklihacene, Thèse de DOCTORAT, université ABOU-BEKR TLEMCEM, 2016, Algerie.
- [37] M. Born, R. Oppenheimer., *Annalen der Physik.* 1927, 84, 457-484.
- [38] J.A. McCammon, S.C. Harvey: "Dynamics of Proteins and Nucleic Acids", Cambridge, 1987.
- [39] I. Daoud, Thèse de doctorat, université Abou-bekr Tlemcen, 2015, Algerie
- [40] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, Journal of Molecular Structure : Theochem. 762, 2006.
- [41] D. Berbouche, Mémoire de Master, université Med Khider Biskra, 2013-2014, Algerie.
- [42] M. Orio, Thèse DOCTORAT, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. France.
- [43] N. Zemzem et M. Melouk , Mémoire de master, Application des acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier doux dans un milieu NaCl 3% . Université Djillali Bounaama de de Khemis Miliana. 2013/2014.
- [44] G. Beranger F. Dabosi « corrosion et protection de métaux », Ecole d'été du CNR, (1980).
- [45] D. Liotta, Advances in Molecular Modeling, 1, Ed. JAI Press, 1988.
- [46] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [47] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.
- [48] R. G. Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [49] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [50] Doucet, J.P. Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, 1996, 266.
- [51] J.M. Godinez, Alvarez, J.L. Mora, Mendoza, E. Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion 2004, paper n° 04412, Houston, TX ,2004.
- [52] Kessous. C, Biochimie Structurale, 2006.
- [53] W. Van Gunsteren, H. J Berendsen, C. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29, 992. 1990.

- [54] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem.* 762, 2006.
- [55] H. Zhao, X. Zhang, J. Lin, H. Hud, L. Qianshu, *Corros. Sci.* 83 (2014) 261–271.
- [56] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, M. EbnTouhami, *Corros. Sci.* 68 (2013) 223–230.
- [57] Chris-Kriton Skylaris, thèse de doctorat, *The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry*, université de Cambridge, (1999).
- [58] J. Pipek and P. Z. Mezey, *J. Chem. Phys.* 4916-4926, 90(1989).
- [59] Sriram D, Yogeewari P, Myneedu SN, Sraswat V. Abacavir prodrugs: microwave-assisted synthesis and their evaluation of anti-HIV activities. *Bioorg Med Chem Lett* 2006;16(8):2127-9.
- [60] T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua, B. Li. *Thin solid Films*, 515 (2007) 4080.
- [61] T. Shamspur, I. Sheikhshoae, M. Mashhadizah, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (2005) 476.
- [62] S. Sadeghi, M. Eslahi, M.A. Naseri, H. Naeimi, H. Sharghi, A. Shameli, *Electroanalysis*, 15 (2003) 1327.
- [63] B. Miehlich, A. Savin, A. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 200-206, 157(1989).
- [64] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev B*, 1988, 37, 785.
- [65] Adrien Melquionde, Thèse de Doctorat de l'université -Paris 7 - Denis Diderot, 2007.
- [66] R. Srinivasan and G. Rose. A physical basis for protein secondary structure. *PNAS*, 1999, 96, 14258-14263.
- [67] Bernad. Sablonnière, *Biochimie et Biologie moléculaire*, 2006.
- [68] <https://chemicalize.com/>
- [69] Obayes et al.: Quantum chemical assessment of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors. *Chemistry Central Journal* 2014 8:21.

<b>Tableau I-1</b>	Codage des acides aminés naturels .....	<b>2</b>
<b>Tableau I-2</b>	Acides aminés essentiels et non essentiels.....	<b>3</b>
<b>Tableau I-3</b>	Les principaux facteurs de corrosion.....	<b>10</b>
<b>Tableau II-1</b>	Résultats et constatations expérimentaux.....	<b>20</b>
<b>Tableau III-1</b>	pH <sub>i</sub> des acides aminés et aminophosphonés et leur solubilité en fonction des valeurs du pH des milieux à 25°.....	<b>30</b>
<b>Tableau III-2</b>	Prédominance de différentes formes de l'Ala en fonction des pH du milieu à 25°C, et leur pKa.....	<b>31</b>
<b>Tableau III-3</b>	Prédominance de différentes formes de la Val en fonction des pH du milieu à 25°C, et leur pKa.....	<b>32</b>
<b>Tableau III-4</b>	Prédominance de différentes formes de Phos1 en fonction des pH du milieu à 25°C, et leur pKa.....	<b>33</b>
<b>Tableau III-5</b>	Prédominance de différentes formes de Phos2 en fonction des pH du milieu à 25°C, et leur pKa.....	<b>34</b>
<b>Tableau III-6</b>	Moments dipolaires électriques (Debye) d'Ala et Val.....	<b>36</b>
<b>Tableau III-7</b>	Energies HOMO, LUMO, écarts énergétiques (HOMO-LUMO) et les indices de réactivité de l'Ala.....	<b>39</b>
<b>Tableau III-8</b>	Energies HOMO, LUMO, écarts énergétiques (HOMO/LUMO) et Indices de réactivité de Val.....	<b>39</b>
<b>Tableau III-9</b>	Moments dipolaires (Debye) de Phos1 et Phos2 dans tous les forms.....	<b>43</b>
<b>Tableau III-10</b>	Energies HOMO, LUMO, écarts énergétiques et Indices de réactivité de Phos1.....	<b>46</b>
<b>Tableau III-11</b>	Energies HOMO, LUMO, écarts énergétiques et Indices de réactivité de Phos2.....	<b>46</b>
<b>Tableau III-12</b>	Parameter quantique des AA.....	<b>50</b>
<b>Tableau III-13</b>	Parameter quantique des A. Phos.....	<b>50</b>
<b>Tableau III-14</b>	Indice de Fukui de l'Alanine à l'état zwitterionique.....	<b>51</b>
<b>Tableau III-15</b>	Indice de Fukui de la Valine à l'état zwitterionique.....	<b>52</b>
<b>Tableau III-16</b>	Indice de Fukui de Phos1 à l'état zwitterionique.....	<b>52</b>
<b>Tableau III-17</b>	Indice de Fukui de Phos2 à l'état zwitterionique.....	<b>53</b>
<b>Tableau III-18</b>	Paramètres quantiques en forme zwitterionique des acides aminés choisis.....	<b>55</b>
<b>Tableau III-19</b>	Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme zwitterionique.....	<b>56</b>
<b>Tableau III-20</b>	Paramètre quantique en forme cationique des acides aminés choisis.....	<b>56</b>
<b>Tableau III-21</b>	Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme cationique .....	<b>56</b>
<b>Tableau III-22</b>	Paramètres quantiques en forme anionique des acides aminés choisis.....	<b>57</b>
<b>Tableau III-23</b>	Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme anionique... ..	<b>57</b>

<b>Tableau III.24</b>	Paramètres quantiques en forme zwitterionique des acides aminophosphonés choisis.....	<b>58</b>
<b>Tableau III.25</b>	Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme zwitterionique.....	<b>58</b>
<b>Tableau III.26</b>	Paramètres quantiques en forme cationique des acides aminophosphonés choisis.....	<b>59</b>
<b>Tableau III.27</b>	Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme cationique.....	<b>59</b>
<b>Tableau III.28</b>	Paramètres quantiques en forme Anionique des acides aminophosphonés choisis.....	<b>60</b>
<b>Tableau III.29</b>	Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme Anionique .....	<b>60</b>
<b>Tableau III.30</b>	Paramètres quantiques en forme Anionique (-2H) des acides aminophosphonés choisis.....	<b>61</b>
<b>Tableau III.31</b>	Résultats de l'efficacité d'inhibition en forme Anionique (-2H) .....	<b>61</b>
<b>Tableau III.32</b>	Réactivité théorique selon les déférences forme à l'Etat liquide.....	<b>62</b>

<b>Figure I-1</b>	Structure d'un acide aminé.....	<b>2</b>
<b>Figure I-2</b>	Les acides aminés aliphatiques neutres.....	<b>4</b>
<b>Figure I-3</b>	Structure générale des aminophosphonate.....	<b>6</b>
<b>Figure I-4</b>	Structures des (a) -aminophosphonates, (b) acides -aminophosphoniques (c) acides aminés.....	<b>7</b>
<b>Figure I-5</b>	La différence entre les structures des acides biphosphoniques (a), BPs (b) et PPs (c).....	<b>7</b>
<b>Figure I-6</b>	La différence entre la structure des nucléosides phosphonates(a) et nucléosides (b).....	<b>8</b>
<b>Figure I-7</b>	Structure chimique des (a) -hydroxyphosphonates et (b) acides -hydroxyphosphoniques.....	<b>8</b>
<b>Figure I-8</b>	Structure chimique des alkyles-phosphonates et des aryles-phosphonates, (a) ester phosphonique et (b) acide phosphonique.....	<b>8</b>
<b>Figure I-9</b>	Structure chimique des polyphosphonates (R1 : Alkylène, arylène ; R, R2 : H, Alkyle, Aryle).....	<b>9</b>
<b>Figure I-10</b>	Classement des inhibiteurs de corrosion.....	<b>12</b>
<b>Figure II-1</b>	Structures des acides aminés aliphatiques, choisis.....	<b>28</b>
<b>Figure II-2</b>	Structures des acide aminophosphoniques et des acides aminés.....	<b>28</b>
<b>Figure III-1</b>	La solubilité des acides aminés et aminophosphonés en fonction des valeurs du pH des milieux.....	<b>30</b>
<b>Figure III-2</b>	Diagramme de prédominance de différentes formes de Ala en fonction des pH du milieu à 25°C.....	<b>31</b>
<b>Figure III-3</b>	Diagramme de prédominance de différentes formes de Val en fonction des pH du milieu à 25°C.....	<b>32</b>
<b>Figure III-4</b>	Diagramme de prédominance de différentes formes de Phos1 en fonction des pH du milieu à 25°C.....	<b>33</b>
<b>Figure III-5</b>	Diagramme de prédominance de différentes formes de Phos2 en fonction des pH du milieu à 25°C.....	<b>34</b>
<b>Figure III-6</b>	Structures optimisées de l'Ala et la Val dans différents formes.....	<b>35</b>
<b>Figure III-7</b>	Les vecteurs et les magnitudes du moment dipolaire de l'Ala et la Valine dans différents états.....	<b>36</b>
<b>Figure III-8</b>	Les structures électro-énergétiques de l'Ala et la Val dans différents formes.....	<b>38</b>
<b>Figure III-9</b>	Structures optimisées de Phos1 dans différents états.....	<b>42</b>
<b>Figure III-10</b>	Les vecteurs et les magnitudes du moment dipolaire de Phos1 et Phos2 dans différents états.....	<b>43</b>



<b>Figure III-11</b>	Les structures électro-énergétiques de Phos1 et Phos2 dans différents formes.....	<b>45</b>
<b>Figure III-12</b>	Structure général de l'Ala et le Phos1.....	<b>49</b>
<b>Figure III-13</b>	Structure général de la Val et le Phos2.....	<b>49</b>
<b>Figure III-14</b>	Les structures électro-énergétiques de la Gly.....	<b>54</b>
<b>Figure III-15</b>	Les structures électro-énergétiques de le Phos M.....	<b>55</b>

<b>A</b>	L'affinité électronique
<b>AA</b>	Acides aminés
<b>A. Phos</b>	Acides aminophosphoniques
<b>Ala</b>	Alanine
<b>BPs</b>	Les biphosphonates
<b>B3LYP</b>	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
<b>D</b>	Debye
<b>DCI</b>	Dénomination commune internationale
<b>DFT</b>	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
<b>DM</b>	Dynamique moléculaire
<b>E HOMO</b>	Energy of the Highest Occupied Molecular Orbital
<b>E LUMO</b>	Energy of the Lowest Occupied Molecular Orbital
<b>ev</b>	Electron volt
<b>FMO</b>	Orbitales moléculaire frontiers
<b>Gly</b>	glycine
<b>HSAB</b>	Hard and Soft Acids and Bases
<b>H</b>	Hamiltonien
<b>HF</b>	Hartree-fock
<b>HOMO</b>	Highest occupied molecular orbital
<b>I</b>	Potentiel d'ionisation
<b>IR</b>	Infra-Rouge
<b>LUMO</b>	Lowest unoccupied molecular orbital
<b>Log S</b>	Coefficient de Solubilité dans l'eau
<b>MM</b>	Mécanique moléculaire
<b>NACE</b>	National Association of Corrosion Engineers
<b>OM</b>	Orbitales moléculaires

<b>pH</b>	Potentiel hydrogène
<b>pHi</b>	pH isoélectrique ou pH iso-ionique
<b>Phos1</b>	Acide (1-amino-éthyl) phosphonique
<b>Phos2</b>	Acide (1-amino-2-méthylpropyl) phosphonique
<b>Phos M</b>	Acide amino-méthyl phosphonique
<b>pKa</b>	Constante d'acidité
<b>PPs</b>	pyrophosphates inorganiques
<b>QM</b>	Mécanique quantique
<b>s</b>	Mollesse
<b>S</b>	Solubilité
<b>Val</b>	Valine
<b>μ</b>	Moments dipolaires la dureté
<b>( )</b>	l'indice d'électrophile global l'électronégativité
<b>μ</b>	le potentiel chimique électronique
<b>E</b>	La différence d'Energie gap
<b>H</b>	Changements d'enthalpies