

*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 par DFT de l'activité anticorrosive***  
***Des acides aminés à chaîne latérale hydroxylée/soufrée***

**Encadré par :**

- L. Touafri

**Examinatrices :**

- L. Bouhouf

- S. Cherifi

**Réalisé par :**

- M<sup>elle</sup> Bechenine Rahil

- M<sup>elle</sup> Chakrar khalida

**Année universitaire 2019-2020**

## Dédicaces

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots, Que je dédie ce modeste travail de*

*Fin d'étude :*

*À mes chers parents (Malika, Nouredine), qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite et m'ont éclairé le Chemin par leurs conseils judicieux. J'espère qu'un jour, je peux leur rendre un peu de ce Qu'ils aient fait pour moi, que dieu leurs prête bonheur et longue vie inshallah.*

*Je dédie aussi ce travail*

*À mes chers frères : Mohamed, Aboubaker, Khaled, et Yasser.*

*À mes sœur Hadjer et Belkisse et leur maris A.Dahmani , S.Daoudi*

*À ma cousine et ma chère amie Kaouthar*

*A mes chers neveux et nièces : Aya, Lina, Marame et Abd El Wahab*

*Aussi, à ma cousine et ma sœur Khaouthar*

*À tous les membres de ma famille, Bachenine et Mehalli*

*À mon binôme Chakrar Khalida pour son intérêt et sa confiance*

*A mes meilleurs amis : Sabrina, Khaoula, Rachid*

*Aussi, mes fortes dédicaces pour lalaoui mohamed amine en le souhaitant toute la réussite dans sa vie, Merci pour toutes ses aides.*

*Et à tous ceux que j'aime et ceux que je respecte.*

*A tous les membres de la promotion 2019-2020 master chimie pharmaceutique*

**Rahil Bachenine**

## DEDICACES

*A l'aide d'Allah le tout puissant ce modeste travail vient d'être terminé que je le dédie*

*A la perle de ma vie : ma chère mère (Halima) qui m'a toujours supporté et soutenu depuis mon enfance et qui m'a toujours encouragé pendant mes études que dieu la protège et la garde pour moi.*

*A mon cher père (Lakhdar) qui m'a donné de sa tendresse et m'a encouragé à réaliser tout ce que j'ai atteint maintenant, que dieu me le garde.*

*A ma famille Chakrar pour soutien et assistance*

*A mes frères : Khaled, Mohamed, Fathi et Ismail.*

*A mes sœurs : Rahma, Asmhan, Najia et Zahira.*

*A mes adorables amis : B. Imen ; Kh. Sihem ; B. Fatima ; H. Safia et A. Mohamed ;*

*L. Mohamed Amine et Kader.*

*A mon binôme Rahilbachenine merci pour ton sérieux*

*A tous ceux que j'aime et ceux que je respecte.*

*A tous les membres de la promotion 2019-2020 master chimie pharmaceutique*

**Chakrar Khalida**

# Remerciements

*Ce travail est le résultat d'un effort non négligeable, qui a nécessité le soutien et l'encouragement d'un certain nombre de personnes envers lesquels nous tenons à exprimer notre gratitude.*

*Nous remercions tout d'abord ALLAH, qui nous a permis d'aboutir à cette fin tant souhaitée, en nous dotant de la patience et du courage nécessaires pour surmonter les difficultés que nous avons rencontrées au cours de notre cursus.*

*Nous tenons à remercier notre encadreur : **Mr L. TOUAFRI** pour avoir accepté de diriger notre mémoire de Master. Nous tenons principalement à le remercier pour le temps qu'il nous a accordé pour la finalisation de ce projet.*

*Nous remercions les membres du Jury **S. CHIRFI** et **L. BOUHOUF** pour avoir accepté de juger ce travail et apporter leurs remarques positives et constructives.*

*Nous adressons un très grand et sincère remerciement à tous les enseignants de la filière chimie de l'université de **Djilali BOUNAAMA** de Khemis Miliana.*

*Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*A tous merci*

*RAHIL et KHALIDA*

## المخلص:

الهدف من هذه الدراسة هو تقديم الحسابات النظرية بواسطة برنامج Gaussian مع طريقة DFT من أجل الحصول على معلومات عن النشاط المضاد للتآكل للأحماض الأمينية ذات السلسلة الجانبية الهيدروكسيلية والكبريتية ، في هذه الحالة ؛ سيسيتين ، ميثيونين ، ثريونين وسيرين

تُظهر الدراسات النظرية للتنبؤ بقابلية الذوبان و pka (مخططات الغلبة) ، التي أجريت باستخدام برامج عبر الإنترنت ، وأحماض أمينية مختارة ، أن الأخيرة هي منتجات جيدة لمنع تآكل المعادن ، مع الأخذ في الاعتبار أشكال الوجود الأيونية. من ناحية أخرى ، تظهر نتائج الحسابات النظرية ، التي تم إجراؤها بواسطة طريقة DFT ، نشاطاً جيداً مضاداً للتآكل لهذه الأحماض الأمينية المختارة ، في الأشكال الأيونية الثلاثة: المعتدلة (الجزئية والزيوتونية)، البروتونية وديبروتونية وفي كلتا الحالتين الغازية والسائلة.

أخيراً ، تم إجراء تقييم نظري لكفاءة تثبيط التآكل ، بناءً على المعلمات الكمية لـ DFT. في هذا السياق ، تبين أن سيسيتين أفضل من حيث كفاءة التثبيط في المرحلة السائلة وفي شكله البروتوني مقارنة بالأحماض الأمينية الأخرى التي تمت دراستها.

**الكلمات المفتاحية:** أحماض أمينية هيدروكسيلية أحماض أمينية كبريتية ، تفاعلية ، DFT ، ذوبان

## Résumé :

L'objectif de cette étude est de présenter des calculs théoriques par le logiciel Gaussien avec la méthode DFT afin de tirer des informations sur l'activité anticorrosive des acides aminés à chaîne latérale hydroxylée & soufrée, en l'occurrence ; *Cystéine, Méthionine, Thréonine et la Serine*.

Les études théoriques de prédiction de la solubilité et de pka (diagrammes de prédominance), réalisées à l'aide des logiciels en ligne, des acides aminés choisis, montrent que ces derniers sont des bons produits pour l'inhibition de la corrosion métallique, en tenant en compte leurs formes d'existences ioniques.

D'autre part, les résultats des calculs théoriques, réalisés par la méthode de DFT, montrent une bonne activité anticorrosive, de ces acides aminés choisis, sous les trois formes ioniques : neutre (moléculaire et Zwitterionique), protonée et déprotonée et dans les deux phases gaz et liquide.

Enfin, une évaluation théorique de l'efficacité d'inhibition de la corrosion a été effectuée, en se basant sur les paramètres quantiques de la DFT. Dans ce contexte la cystéine s'est montrée meilleure en matière d'efficacité d'inhibition dans la phase liquide et sous sa forme protonée par rapport aux autres acides aminés étudiés.

**Mots clés :** Acides aminés hydroxylés Acides aminés soufrés, Réactivité, DFT, Solubilité.

## Abstract:

The objective of this study is to present theoretical calculations by the Gaussian software with the DFT method in order to draw information on the anticorrosive activity of the amino acids with hydroxyl & sulfur side chains, in this case; Cystein, Methionin, Threonin and Serin. Theoretical studies of solubility prediction and pka (predominance diagrams), carried out using online software, of the selected amino acids show that they are good products for the inhibition of metallic corrosion, taking into account their ionic forms of existent.

On the other hand, the results of the theoretical calculations, carried out by the DFT method, show a good anticorrosive activity of these selected amino acids, in the three ionic forms: neutral (molecular and Zwitterionic), protonated and deprotonated and in both gas and liquid phases.

Finally, a theoretical evaluation of the corrosion inhibition efficiency was performed, based on the quantum parameters of DFT. In this context, cystein was shown to be better in terms of inhibition efficiency in the liquid phase and in its protonated form compared to the other amino acids studied.

**Key words:** Hydroxyl amino acids Sulphur amino acids, Reactivity, DFT, Solubility.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I</b> <i>Méthodes de modélisation, DFT et logiciels utilisés</i>	
I.1. Introduction .....	3
I.2. Les méthodes de modélisation moléculaire .....	3
I.2.1. Mécanique moléculaire.....	3
I.2.2. Mécanique quantique .....	4
I.2.3. Dynamique moléculaire.....	5
I.3. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) .....	5
I.3.1. Historique.....	5
I.3.2. Cadre de la DFT .....	6
I.3.3. Concepts et indices globaux.....	7
I.3.4. Indices locaux de réactivité.....	7
I.3.5. Les avantages de la DFT .....	8
I.3.6. Les applications de la DFT .....	8
I.3.7. Théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique.....	12
I.3.8. Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO.....	13
I.3.9. Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global.....	15
I.4. Méthodes de calculs et logiciels utilisés.....	24
I.4.1. Calculs théoriques par la méthode DFT.....	24
I.4.2. Etapes de calculs.....	24
I.4.3. Les logiciels utilisés.....	25

## Chapitre II

### Corrosion, inhibiteurs de corrosion et les acides aminés

II.1.	Introduction.....	29
II.2.	Corrosion.....	29
II.2.1.	Définitions.....	29
II.2.2.	Types de corrosion.....	30
II.2.3.	Formes de corrosion.....	30
II.2.4.	Les facteurs influençant la corrosion.....	31
II.2.5.	Mécanismes de corrosion .....	31
II.3.	Les inhibiteurs de corrosion.....	33
II.3.1.	Introduction.....	33
II.3.2.	Définition .....	33
II.3.3.	Fonction essentiel.....	34
II.3.4.	Les classes d'inhibiteurs.....	34
II.3.5.	Inhibiteurs amis de l'environnement.....	35
II.4.	Les acides aminés.....	36
II.4.1.	Introduction.....	36
II.4.2.	Codage des acides aminés.....	36
II.4.3.	Les acides aminés essentiels et non essentiels.....	37
II.4.4.	Classification des acides aminés .....	38
II.4.5.	Les propriétés physicochimiques générales des acides aminés.....	39
II.4.5.1.	Propriétés ionique .....	39
II.4.6.	Domaines d'utilisation des acides aminés.....	42
II.5.	Choix des molécules à étudier .....	42

## Chapitre III Résultats et discussion

III.1.	Introduction.....	44
III.2.	Méthodes de calculs utilisées .....	44
III.3.	La solubilité des acides aminés .....	44
III.4.	pka et diagramme de prédominance des acides aminés choisis.....	46
III.5.	Analyse par DFT les acides aminés choisis.....	53
III.5.1.	La Cystéine .....	53
III.5.1.1	Propriétés électro-énergétiques de la Cystéine.....	53
III.5.2.	La Méthionine.....	55
III.5.2.1	Propriétés Electro-énergétiques de la Méthionine.....	56
III.5.3.	La Thréonine.....	58
III.5.3.1	Propriétés électro-énergétique de la Thr .....	58
III.5.4.	Sérine.....	61
III.5.4.1	Propriétés électro-énergétiques de la Ser.....	61
III.5.5.	Comparaison des résultats.....	63
III.5.5.1	Phase liquide.....	63
III.5.6.	Potentiel Electrostatique.....	65
III.5.7.	Indices de Fukui.....	67
III.5.8.	Evaluation théorique de l'inhibition de la corrosion des acides aminés étudiés.....	71
	<b>Conclusion générale&amp; Perspectives.....</b>	<b>74</b>

### Références bibliographiques

#### Liste des tableaux

#### Liste des figures

#### Liste des abréviations

*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 théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique [2].

La modélisation moléculaire qui implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *ab-initio* ou semi-empirique,) 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 infographique 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].

Les ordinateurs sont devenus des outils indispensables en chimie moderne. Leur rôle est essentiel, tant au niveau de la découverte de nouveaux médicaments que du développement de ceux-ci. Les progrès rapides réalisés dans les logiciels et dans le matériel qui les accompagnent fait que la plupart des opérations qui étaient, jadis uniquement, réalisables par des informaticiens avertis peuvent maintenant être exécutées par des pharmaco-chimistes, avec des ordinateurs couramment employés aux laboratoires, pour autant qu'ils possèdent les notions élémentaires de mécanique quantique et autres équations qui ont trait aux molécules [4].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à une série des acides aminés aliphatiques hydrocarbonés à chaîne latérale hydroxylée et soufrée, dans le but de prédire leur activité anticorrosive à l'aide de la méthode DFT.

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

- **Le premier chapitre** : Va décrire les méthodes de modélisation pour l'étude structurale des molécules, théories et concepts de calculs des indices de réactivité par la DFT ainsi que les logiciels utilisés.

- **Le deuxième chapitre** : est consacré à la présentation des notions générales sur les acides aminés, la corrosion et l'inhibition de la corrosion métallique.
- **Dans le troisième chapitre** : on va présenter les résultats des études de prédiction de la solubilité aqueuse et les diagrammes de prédominance des structures, des acides aminés choisis, qui peuvent exister en fonction des valeurs de pH, ainsi que les propriétés énergétiques qui en découlent de la DFT.

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

# *Chapitre I*

*Méthodes de modélisation, DFT et logiciels utilisés*

## I.1.Introduction

La modélisation moléculaire a pour but de prédire la structure et certaines propriétés chimiques de molécules ou de systèmes de molécules. Cependant, la nature même de ces systèmes moléculaires pose un certain nombre de problèmes : de par leur taille qui peut atteindre plusieurs milliers ou millions d'atomes, mais aussi à cause de la complexité des mécanismes et processus chimiques se déroulant en leur sein. La contrainte de taille de ces édifices peut être atténuée en utilisant des méthodes peu coûteuses en mémoire et en temps de calcul comme les méthodes de mécanique moléculaire (MM). Cette classe de méthodes a l'énorme avantage de permettre d'atteindre les phénomènes dynamiques à l'aide de la méthode de dynamique moléculaire (MD). Néanmoins, les nombreux processus et réactions chimiques intervenant dans ce genre de systèmes requièrent souvent la rigueur et la précision des méthodes quantiques (QM), le coût et le temps de ces calculs par rapport aux nombres d'atomes des systèmes étudiés étant très élevés. Ainsi les trois méthodes citées dans ce paragraphe sont celles utilisées dans la modélisation moléculaire [5]. 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 [5] :

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

## I.2. Les méthodes de modélisation moléculaire

### I.2.1. Mécanique moléculaire

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

de paramètres d'interactions interatomiques nécessaires à son calcul constitue le champ de force. Contrairement à la mécanique quantique, les électrons ne sont pas traités explicitement et les atomes sont représentés par des masses ponctuelles chargées. Typiquement, les modèles de MM consistent en des atomes sphériques reliés par des ressorts qui représentent les liaisons [6].

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.

**I.2.2. Mécanique quantique**

Les méthodes de modélisation moléculaire basées sur la mécanique quantique visent à décrire le système étudié par une fonction d'onde qui peut théoriquement être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps [5].

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec :

H : Hamiltonien

Ψ : fonctions propres de H

E : valeurs propres de H

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

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

Born et Oppenheimer [7] ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette approximation l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante :

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

La résolution exacte de l'équation (I.3) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogenoides. 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 [5].

### I.2.3. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la simulation de systèmes réels. Le principe de base de cette méthode est l'échantillonnage de l'espace conformationnelle du système étudié par l'intégration des équations du mouvement de Newton pour tous les atomes présents dans le système. Les simulations de DM consistent à calculer les positions et les vitesses d'un système d'atomes. Elles sont très importantes pour la recherche du comportement structural des biomolécules en fonction du temps. En utilisant la DM, on peut étudier la flexibilité ou la rigidité des biomolécules, mesurer les interactions intermoléculaires entre la protéine et les ligands ou d'autres biomolécules, calculer l'énergie libre ou bien étudier l'effet du solvant sur la structure des biomolécules. Ainsi, au contraire de la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire produit des conformations qui dépendent moins de la structure initiale. Les champs de forces utilisés sont les mêmes que ceux employés dans les méthodes de minimisation. La dynamique moléculaire introduit donc la dimension du temps dans l'étude des molécules. L'évolution temporelle ou trajectoire d'une molécule est décrite par la résolution des équations du mouvement de Newton [6,7] :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \dots \dots \dots (I.4)$$

Où :

$\vec{F}_i$ : Vecteur force agissant sur l'atome i.

$m_i$ : Masse d'atome.

$\vec{a}_i$ : Accélération de l'atome.

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

### I.3.1. Historique

La théorie de la densité fonctionnelle a pour objet de décrire un système en considérant la densité  $\rho(r)$  comme variable de base. Ainsi le problème à  $n$  électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(r)$  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 [8]. 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 [8] un

terme d'échange. Un peu plus tard, en 1951 J. C. Slater <sup>[8]</sup> propose 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, <sup>[9]</sup> qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Alors que le premier réussi 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 à *Pople*. En 1998 dans le cadre de développement de cette méthode.

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 (**D**ensity **F**unctional**T**heory) 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 <sup>[9]</sup>:

- 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 monodéterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

### I.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 ( $\rho$ ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique

R3 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 [10].

### I.3.3. Concepts et indices globaux de réactivité

La théorie DFT est une branche de mécanique quantique qui utilise la fonction de densité électronique,  $\rho(r)$  (la densité est obtenue en intégrant le  $\psi^2$  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  $\rho(r)$ .

Enfin l'introduction des orbitales par Kohn et Sham a permis de trouver un moyen pour calculer approximativement les propriétés de tout système électronique. La DFT qui est utilisée pour la détermination des propriétés électroniques d'un système est appelée DFT fondamentale ou computationnelle, c'est une méthode de calcul qui s'est imposée comme une méthode crédible aux méthodes quantiques *ab initio*. Mais il existe un autre aspect qui n'a pas été mentionné. La DFT est pratique pour la détermination de concepts. Plusieurs concepts chimiques de base (dureté, électronégativité) apparaissent naturellement. Ainsi que la DFT est utile non seulement pour leur calcul mais aussi des mieux comprendre cet aspect de la DFT est la cause d'une nouvelle branche qu'on a nommée DFT conceptuelle [11].

### I.3.4. 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  $\eta$  et la mollesse globale  $S$  d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est à dire à la réactivité chimique. Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les

chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne sont pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les frontières c'est à dire les interactions *Soft-Soft*. En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience. Comme alternative au calcul des charges, les études récentes ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules donc pour la réactivité locale : Dans ce qui suit, nous présentons succinctement le fondement théorique des principaux indices locaux utilisés actuellement pour la prédiction des sites réactifs d'une molécule, en l'occurrence : les indices de Fukui et les molleses locales <sup>[11]</sup>.

### I.3.5. Avantages de la DFT

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

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun 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 <sup>[12]</sup>.

### I.3.6. Applications de la DFT

L'actuelle popularité de l'approche DFT est relativement récente ; W. Kohn ayant obtenu le Prix Nobel pour ses travaux sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en 1998. Les premiers codes commerciaux (DeMon, DGauss et DMol) sont apparus seulement au début des années 90 alors même que le concept de la DFT était tout au plus considéré comme une simple référence dans les

manuels de chimie quantique de l'époque. Au milieu des années 90, la DFT a connu sa véritable ascension et plusieurs applications dans le domaine de la chimie bio-inorganique ont vu le jour. Dans les années 2000, les calculs DFT sur des systèmes possédant des métaux de transition ont régné en maître notamment dans les journaux à publications scientifiques tels que les très connus *Journal of the American Chemical Society*, *Angew and te Chemie* et bien d'autres encore. Très peu de temps après, un certain nombre de groupes de chercheurs expérimentaux se sont intéressés de près aux possibilités que pouvaient représenter les calculs théoriques de type DFT et se sont investis dans des collaborations en ce sens. De nos jours, l'approche DFT s'est notablement démocratisée et elle est maintenant perçue comme un outil performant accessible à tous [10].

Cependant, aux yeux de certains puristes, la DFT, étant une méthode dite "monodéterminantale", elle ne peut a priori pas décrire correctement les systèmes multiconfigurationnels tels que les centres métalliques avec couplage de spin, les complexes formés de ligands dits "non-innocents" - pouvant jouer un rôle dans les processus rédox se produisant au sein de ces composés - ou encore les états de transition. En pratique, les calculs de type "spin non-restreint" - incluant, si nécessaire, l'approche *Broken Symmetry* de Noodleman qui sera décrite ultérieurement - permet de réaliser d'excellentes études sur de tels systèmes. Actuellement, les méthodes *ab initio* Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock et DFT co-existent et sont même complémentaires l'une de l'autre comme dans le domaine de la chimie organique. Au contraire, il est à noter que l'approche *ab initio* est relativement absente en chimie bio-inorganique [10].

La raison étant notamment la limitation que représente la taille des systèmes possédant un (des) centre(s) métallique à couche ouverte, communément étudiés dans ce domaine. Cette situation tend, tout de même, à changer comme nous allons le voir un peu plus loin dans ce paragraphe. De façon générale, il est maintenant usuel d'intégrer des calculs de chimie quantique au sein de publications dans les domaines de recherche appliquée. Ces calculs peuvent servir soit à valider les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à exclure les possibilités qui ont été proposées au préalable. Ainsi, dans le domaine de la chimie bio-inorganique, il devient crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues de calculs théoriques, et ce, en dépit de la complexité des structures électroniques provenant des systèmes ainsi étudiés ou des limites de précision intrinsèques à toute approche théorique. Il faut donc tenter de faire correspondre les calculs avec les contraintes bien connues de l'expérience et, compte tenu du large panel de données spectroscopiques accumulées dans le domaine précité, cela va se révéler très enrichissant pour le chimiste théoricien qui va pouvoir juger de la validité de sa méthode de calcul. Cette vision des choses peut s'appliquer aux points suivants [10] :

- **Géométries**

Les méthodes DFT permettent d'effectuer une bonne estimation de la structure des systèmes bio-inorganiques. Les bases de type DZ plus polarisation pour le ligand et de type TZ plus un jeu de fonctions p (voir même un jeu de fonctions f) pour le(s) site(s) métallique(s) de tels composés sont recommandées pour obtenir des résultats de bonne précision et une convergence rapide des calculs DFT ainsi entrepris. Les programmes ADF ou ORCA. Sont actuellement parmi les plus performants pour optimiser les géométries. La fonctionnelle BP86 est celle qui semble donner les résultats les plus intéressants comparativement à la fonctionnelle B3LYP [10].

- **Energies totales**

L'évaluation de cette observable dans les systèmes contenant des métaux de transition est rendue avec une assez bonne précision à l'aide de calculs DFT associés aux fonctionnelles hybrides telles que B3LYP. En dehors de rares exceptions, l'énergie totale calculée diffère entre 3 et 5 kcal/mol de la valeur attendue par l'expérience. Cette corrélation entre calculs et expérience pourrait être encore améliorée en diminuant la contribution d'échange exacte qui est présent au sein de la fonctionnelle B3LYP [13]. Il est à noter que les calculs DFT sont toujours équivalents à des calculs réalisés dans le vide. Ainsi, si l'on souhaite modéliser l'interaction du système étudié avec son environnement, relatif à la protéine ou au solvant par exemple [13], les calculs couplant mécanique quantique et mécanique moléculaire (QM /MM) ou encore le modèle COSMO [14] implémenté au sein du programme ADF sont parmi les plus adaptés pour ce type de démarche, comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit.

- **Etats de spin**

Le traitement de ce point semble le plus délicat. En effet, les erreurs issues de calculs DFT sont assez substantielles et peuvent excéder les 10 kcal/mol. De manière générale, les calculs effectués avec des fonctionnelles GGA ont tendance à favoriser les états de bas spin. Au contraire, les méthodes *ab initio* favorisent les états de haut spin en raison du déséquilibre relatif à la prise en compte des trous d'échange et de corrélation. Ainsi, le meilleur choix pour ce type de calculs semble être celui des fonctionnelles hybrides sachant, de plus, que le gap existant entre les états de haut spin et de bas spin est lui-même fonction de la fraction d'échange introduite au sein de la fonctionnelle utilisée [13].

- **Couplage d'échange**

La prise en compte du couplage d'échange est un enjeu majeur pour les systèmes contenant des sites métalliques interagissant magnétiquement. La méthode DFT associée d'une part au concept de *Broken Symmetry* développé par Noodleman et collaborateurs et d'autre part aux fonctionnelles hybrides est l'approche qui donne actuellement les meilleurs résultats. La problématique du calcul de la constante d'échange étant un des points-clé de ce travail de thèse, nous ne disséquons pas d'avantage sur cette question pour le moment <sup>[10]</sup>.

- **Propriétés électroniques**

Les propriétés spectroscopiques de l'état fondamental étant intrinsèquement liées à la seule densité électronique, l'approche DFT apparaît comme la méthode la plus naturelle pour ce type de modélisation. Parmi les observables accessibles par des calculs DFT, nous pouvons citer le déplacement isométrique et l'éclatement quadripolaire issus tous deux de la spectroscopie Mössbauer, méthode de choix pour la caractérisation de complexes de fer. Actuellement, les prédictions relatives à l'éclatement quadripolaire ne diffèrent que de quelques dixièmes de mm/s ( $\approx 0.3$  mm/s) des données expérimentales tandis que celles concernant le déplacement isométrique sont précises à 0.1 mm/s. Ceci explique que de nombreux groupes soient impliqués dans le calcul des paramètres Mössbauer de systèmes bio-inorganiques parmi lesquels Noodleman et collaborateurs ou encore Née se et collaborateurs <sup>[10]</sup>.

- **Propriétés Magnétiques**

La modélisation des paramètres relatifs à ce type de propriétés requiert plus de finesse que précédemment. Parmi ceux-ci, le tenseur  $g$  et le couplage hyperfin sont les deux principales observables issues de la spectroscopie RPE, méthode de choix pour la caractérisation d'espèces couplées magnétiquement. Ces deux paramètres sont, en première approximation, liés à l'interaction des spins électroniques et/ou nucléaires avec un champ magnétique. Les prédictions effectuées grâce à des calculs DFT se sont révélées très concluantes dans le cas des radicaux organiques et il est possible, pour de nombreux cas, d'avoir un bon accord entre la théorie et l'expérience sur une fenêtre spectrale relativement large. Cependant, il faut noter la relative difficulté à modéliser ces paramètres dans leur intégralité. Cela se révèle quelque peu difficile, notamment dans le cas des complexes dont le site métallique est à couche ouverte. Ainsi, des calculs DFT associés à des fonctionnelles hybrides ont tendance à surestimer le facteur  $g$  même si ces fonctionnelles donnent de meilleurs résultats que les

GGA ou les LDA usuelles. De la même manière, le couplage hyperfin issu du centre métallique est une propriété particulièrement difficile à calculer avec une bonne précision, la plupart des fonctionnelles utilisées habituellement surestimant la polarisation de spin du cœur métallique. De plus, il faut différencier plusieurs contributions de nature isotropes et anisotropes et si l'on est actuellement capable prédire correctement les contributions anisotropes, il en est clairement autrement pour celles qui sont de nature isotrope. Il paraît donc difficile d'affirmer que l'intégralité de la description physique de la structure électronique de complexes métallique à l'aide de calculs DFT soit modélisable [10].

- **Propriétés Optiques**

De manière usuelle, la méthode TD-DFT est la plus adaptée à ce type de modélisation, notamment pour ce qui du calcul des simples excitations au sein de systèmes à couche fermée dont la déviation vis-à-vis des données expérimentales est inférieure au millier de  $\text{cm}^{-1}$ . La situation est très différente en ce qui concerne le traitement des systèmes à couche ouverte. La raison principale réside dans le fait que la TD-DFT est liée à une approximation adiabatique et ne permet donc pas de prendre en compte la relaxation électronique au sein de tels composés.

Les alternatives à cette méthode sont nommées Delta-SCF et approche de l'état de transition de Slater et correspondent aux techniques que nous avons notamment utilisées au cours de ce travail. La méthode Delta-SCF correspond à la différence d'énergie de deux calculs SCF relatifs aux états suivants :

- Un premier état correspondant à l'état fondamental du système ;
- Un second état issu de la relaxation de l'état fondamental du système étudié et correspondant à la promotion d'un électron vers un niveau orbitalaire vacant.

Ces deux états pouvant être respectivement décrits par un seul déterminant, la simple soustraction des énergies orbitales de ces deux états permet d'accéder à l'énergie d'excitation mono électronique ainsi décrite [10].

### **I.3.7. 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 [15].

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) d'acides aminés. Beaucoup de théories sont utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir :

- La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) [16].
- Le Principe HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*) global [17].
- Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT [18].

### I.3.8. 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 réagissantes. À 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 [16].

#### 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 régio-sélectivité 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 moléculaire 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 moléculaire 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 l'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 [16].

### **b. Les principales hypothèses de la théorie FMO [16].**

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 l'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 déterminées 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.

### I.3.9 Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global

#### I.3.9.1 Considérations expérimentales

Le concept de dureté chimique, à 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 G.N. 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 qu'elles molécules qui sont liées entre elles même avec une liaison chimique faible l'application inclut la plus grande partie chimique. Tout aperçu des propriétés de A et de B qui conduit à la formation d'une forte liaison, ou une grande valeur de  $\Delta H^\circ$ , 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 soufre, et certains sous forme d'oxydes ou de carbonates. L'ensemble de ces résultats et constatations expérimentaux peuvent être résumés dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : résultats et constatations expérimentaux<sup>[17]</sup>.

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 <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup>	Atome accepteur ayant : - Faible charge positive. - Grande taille. - Haute polarisabilité. - Possède souvent des doublets électroniques dans la couche de valence. Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>
Base	Atome donneur ayant : - Faible polarisabilité. - Grande électronégativité. - Difficile à oxyde. - Associe avec des orbitales vides ayant des énergies élevées et donc inaccessibles. P, S, I	Atome donneur ayant : - Grande polarisabilité. - Faible électronégativité. - Facilement oxydable. - Associe avec des orbitales vides basses. O, F, N

### I.3.9.2. Formulation du principe HSAB

En se basant sur cette classification, Pearson <sup>[19]</sup> 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 mène au **tableau III.4**. 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.

### I.3.9.3. 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 "préférant" dans le principe HSAB implique un effet plutôt modeste.

La douceur n'est pas le seul facteur qui détermine les valeurs  $\Delta H^\circ$  dans l'équation (I.5). 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. 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 orbitalaire, 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-mou <sup>[19]</sup>.

### I.3.9.4. Indices de réactivité dérivant de la DFT

C'est le développement de la théorie de Huckel <sup>[20]</sup>. En 1931 qui a marqué le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. À 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.

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 <sup>[20]</sup>. 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 ( $\eta$ ) sont les deux descripteurs globaux à partir desquels peuvent être évalués d'autres indices globaux comme la mollesse globale ( $\sigma$ ) ou l'indice global d'électrophile ( $\omega$ ) l'électronégativité ( $\chi$ ) <sup>[15]</sup>.

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 l'HOMO. Alternativement, une attaque nucléophile aura lieu de préférence sur les sites moléculaires ayant les plus grandes valeurs de la densité LUMO.

### I.3.9.5. 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 (I.6) [15] :

$$I = - E_{\text{HOMO}} \dots \dots \dots (I.6)$$

### I.3.9.6. 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 (I.7) [15] :

$$A = - E_{\text{LUMO}} \dots \dots \dots (I.7)$$

### I.3.9.7. Electronégativité( $\chi$ )

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 est calculée par la formule (I.8) [21] :

$$\chi = \frac{(I+A)}{2} \dots \dots \dots (I.8)$$

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

### I.3.9.8. Potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) et la dureté ( $\eta$ )

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  $\eta$  peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières  $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$  comme suit formules (I.9 et I.10) [22] :

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2 \dots\dots\dots (I.9)$$

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2 \dots\dots\dots (I.10)$$

D'autrepart la dureté globale  $\eta$  peuvent être calculés à partir de I et A sont respectivement le Potentiel d'ionisation et l'affinité électronique formules (I.11).

$$\eta = (I - A) / 2 \dots\dots\dots (I.11)$$

### I.3.9.9. 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 (I.12) [23] :

$$S = 1/\eta \dots\dots\dots (I.12)$$

Avec  $\eta$ : la dureté

### I.3.9.10. Fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ )

La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) peut être exprimée par l'équation suivante [23] :

$$\Delta N = ((\chi)_{\text{fer}} - (\chi)_{\text{inh}}) / (2 * ((\eta)_{\text{fer}} + (\eta)_{\text{inh}})) \dots\dots\dots (I.13)$$

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

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

Dans notre cas :  $\chi_{\text{Fe}} = 7 \text{ eV}$  et  $\eta_{\text{Fe}} = 0$ .

### I.3.9.11. Energie gap ( $\Delta E$ )

La différence d'énergie  $\Delta E = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$  : est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de  $\Delta E$  se traduit par une efficacité inhibitrice

importante. Lorsque  $\Delta E$  diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [22].

### I.3.9.12. Indice de l'électrophile globale ( $\omega$ )

Dans le cadre de la théorie des orbitales frontières, l'**électrophile globale**  $\omega$  est principalement expliquée par un recouvrement maximal de la LUMO de l'électrophile et l'HOMO du nucléophile. Plus l'énergie de stabilisation est importante, plus le système est électrophile, de sorte qu'une mesure de l'électrophile d'un système peut être donnée par formules (I.14) :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \dots \dots \dots \text{(I.14)}$$

$\Omega$  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 [24].

### I.3.9.13. 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 [24].

### I.3.9.14 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 [25]. La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [25] :

$$f^+ [q_{(N+1)} - q_{(N)}] \text{ pour une attaque nucléophile} \dots \dots \dots \text{(I.15)}$$

$$f^- [q_{(N)} - q_{(N-1)}] \text{ pour une attaque électrophile} \dots \dots \dots \text{(I.16)}$$

$$f^0 = [q_{(N+1)} - q_{(N-1)}] / 2 \text{ pour une attaque radicalaire} \dots \dots \dots \text{(I.17)}$$

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.

### I.3.9.15 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 [25].

*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 [26] ou approximativement [27] les dérivées des équations. Cette approche est conceptuellement satisfaisante du fait qu'on peut utiliser des  $\Delta N = 0,1 ; 0,01$  au lieu de ce limiter à  $\Delta N=1$ . Le principal inconvénient de cette méthode 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 [26] ou le théorème de Koopmans étendu [27]. 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 single point en gardant la même géométrie optimisée du système neutre. Cette méthode est la plus utilisée et présente plusieurs avantages comparés 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 oxydoréduction (RIER : redox-induced electron rearrangements), ou l'oxydation d'un complexe métallique induit la réduction d'un ou plusieurs centres métalliques (ou vice versa) <sup>[26]</sup>. Ce phénomène ne peut pas être expliqué par la FMO car quand on enlève un électron de l'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 rendre la fonction de Fukui négative dans certains sites <sup>[28]</sup>. Une étude théorique de la fonction de Fukui a prédit l'existence du RIER même avant que le phénomène soit observé expérimentalement <sup>[29]</sup>, et la meilleure explication du RIER est basée sur des études des fonctions de Fukui négatives <sup>[27,29]</sup>.

### I.3.9.16. Electrophilie locale

Le site le plus électrophile peut être facilement identifié par l'indice de l'électrophilie locale ( $\omega_k$ )<sup>[30]</sup>, défini comme le produit de l'indice d'électrophilie globale ( $\omega$ ) et l'indice de Fukui électrophilique ( $f^+_k$ ).

$$\omega_k = \omega f^+_k \dots \dots \dots (I.18)$$

Avec

$$\sum \omega_k = \omega \dots \dots \dots (I.19)$$

### I.3.9.17. Nucléophilie locale

Il a été montré récemment que le site le plus nucléophile peut être facilement identifié par l'indice de la nucléophilie locale,  $N_k$ <sup>[31]</sup>; défini comme le produit de l'indice de nucléophile globale  $N_u$  et l'indice de Fukui nucléophilique  $f^-_k$ .

$$N_{uK} = N_u f^-_k \dots \dots \dots (I.20)$$

Avec

$$N_u = \sum N_{uK} \dots \dots \dots (I.21)$$

### I.3.9.18. Potentiel électrostatique

Le principe général de ces méthodes, qui datent du milieu des années 1980, consiste à ajuster les charges atomiques de manière à reproduire le plus fidèlement possible le potentiel électrostatique moléculaire (MEP pour moléculaire potentiel ou ESP pour électrostatique surface potentiel) préalablement calculé. La seule contrainte imposée est que la somme des charges atomiques corresponde à la charge globale de la molécule. Le potentiel électrostatique  $V(r)$  au point  $r_A$  déterminée par la méthode CLOA.

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...etc. Elles sont très pertinentes pour l'étude des interactions intermoléculaires, par exemple pour étudier des liaisons hydrogènes liant les bases dans la molécule d'ADN <sup>[15]</sup>.

## I.4. Méthodes de calculs et logiciels utilisés

### I.4.1. 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-09W Révision-D.01-SMP [32]. En combinant les résultats du programme de GAUSSVIEW [33]. 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.

### I.4.2. Etapes de calculs

#### a. Optimisation des structures

Le but de la mécanique moléculaire est, en fait, de déterminer la géométrie de la structure de façon à ce qu'elle ait une énergie minimale. Le rôle de la minimisation est essentiellement de relaxer la structure initiale et d'éliminer les mauvais contacts intra atomiques. Les structures « Minimisées » correspondent généralement au minimum local le plus proche de la structure de départ plutôt qu'au minimum global d'énergie. Cette détermination de la conformation moléculaire de plus basse énergie est effectuée par minimisation de l'énergie. Le principe de base de la minimisation est qu'à partir d'une géométrie très approximative, on recherche le jeu de coordonnées cartésiennes qui réduit à son minimum la somme de toutes les contributions énergétiques dues aux déformations des coordonnées internes et aux interactions entre atomes non liés [18]. Donc, l'analyse conformationnelle reste un moyen efficace de prédiction des conformations stables d'une structure moléculaire correspondant aux minimums 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 stéréoisomères d'une même molécule [17]. Les paramètres des géométries optimisées (longueurs des liaisons et angles) ont été calculés, en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G++ (d, p).

### 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)). À 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'énergie potentielle. Les méthodes ESP sont de plus en plus souvent utilisées et cette voie de détermination des charges atomiques connaît de nombreux développements ChelpBow, Chelmo...etc. Elles sont très pertinentes pour l'étude des interactions intermoléculaires <sup>[33]</sup>.

### c. Approche Chelpg

(Charges from electrostatic Potentials using a grid based method) a été initialement développée par Chirlian et Francl <sup>[34]</sup>, 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 28pm d'écart des atomes les plus proches <sup>[35]</sup>. 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, et on calcule ainsi le MEP.

## I.4.3. Logiciels utilisés

### I.4.3.1. Logiciel de calcul : GAUSSIAN-09W Révision-D.01-SMP

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

- Minimums d'énergie.

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

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

**Tableau I.2:** Quelques logiciels de chimie quantique<sup>[33]</sup>.

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

### I.4.3.2. Logiciel Avogadro

Avogadro est un logiciel éditeur et visualiseur de modèles moléculaires. Il a des multi plateformes, gratuites, librement téléchargeables. Il supporte la plupart des types de fichiers de représentation moléculaire. Il peut ainsi servir à visualiser une structure en 3D comme JMol (également téléchargeable sur SIALLE) et il permet également de concevoir des molécules, atome par atome, sans se soucier de la structure. Le logiciel ordonne lui-même la molécule ainsi formée.

La fonction de visualisation comprend beaucoup d'options : sphères, bâtonnets ...etc. On peut également faire apparaître des informations comme le nom des atomes, leur taille, les distances inter-atomes, les angles...etc. La création de molécules est vraiment simplifiée par l'ergonomie du logiciel [32].

#### Quelques activités

- Une option permet de compléter automatiquement la molécule en construction avec des atomes d'hydrogène.
- Un outil permet d'optimiser automatiquement la géométrie de la molécule.
- Visualisation des molécules construites sous forme de bâtonnets, fil de fer, sphères (modèle éclate ou non).
- Le logiciel donne aussi les longueurs des liaisons, les angles entre les liaisons, la taille des atomes.
- Une bibliothèque contient déjà des exemples de molécules (acides aminés, alcools, acides, amines, amides...).

### I.4.3.3. 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 [33].

#### **I.4.3.4. 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 Chem-Finder, 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<sup>[33]</sup>.

## Chapitre II

*Corrosion, inhibiteurs de corrosion  
et Acides aminés*

## II.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 [36].

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 [36].

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 [36].

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. Dans ce qui suit, on va rappeler certaines définitions et concepts qui sont nécessaires à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus [36].

## II.2. Corrosion

### II.2.1. Définitions

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau à tendance sous l'action d'un milieu agressif, à retourner à son état original d'oxyde de sulfure, de carbonate...etc. Elle représente avec la dégradation des matériaux un problème économique très important dont les dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporelles [36].

La majorité des métaux et des alliages placés dans les environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la

corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux [36].

## II.2.2 Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [37].

### II.2.2.1. 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 [37].

### II.2.2.2. 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 [37].

### II.2.2.3. 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 [37].

### II.2.2.4. 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 [37,38].

## II.2.3. Formes de corrosion

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [39,40] : *Corrosion généralisée*, *Corrosion localisée*, *Corrosion par piqûres*, *Corrosion cavernueuse*, *Corrosion galvanique (bimétallique)*, *Corrosion sous contrainte*, *Corrosion intergranulaire*, *Corrosion liée à des effets mécaniques*.

### II.2.4. Facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (**tableau II.1**) [41].

*Tableau II.1 : Principaux facteurs de corrosion [41].*

<b>Facteurs du milieu Corrosif</b>	<b>Facteurs métallurgiques</b>	<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<b>Facteur dépendant du temps</b>
-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

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois de caractéristiques de ces deux paramètres. La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO<sub>2</sub> [41, 42].

### II.2.5. 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 [15].

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous :

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

Le diagramme de POURBAIX [43] montre pour le cas du fer en milieu aqueux :

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

La présence des substances chimiques telles que : CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCL, H<sub>2</sub>S, ...etc. ; Conduit à une acidification de l'eau.

Lorsque, le pH est dans le domaine acide (pH < 4) (voir figure II.1), en plus de la réduction d'oxygène (milieu aéré), la formation d'hydrogène devient une réaction cathodique supplémentaire. Le film d'oxyde ferreux est dissous et la vitesse de corrosion augmente.

Alors que, dans la zone de pH intermédiaire, soit 4 à 10, le taux de corrosion est presque constant, un dépôt d'oxyde ferreux poreux, peu dense et soluble, recouvre la surface métallique. Il est continuellement renouvelé par le processus de corrosion.

Si le pH est élevé (pH > 10.5), la vitesse de corrosion chute encore. Un film d'oxyde ferreux protecteur se forme à la surface du fer, qui ne se dissout qu'à pH encore plus élevé, en raison de la transformation du fer en espèces types anionique telles que HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup> :

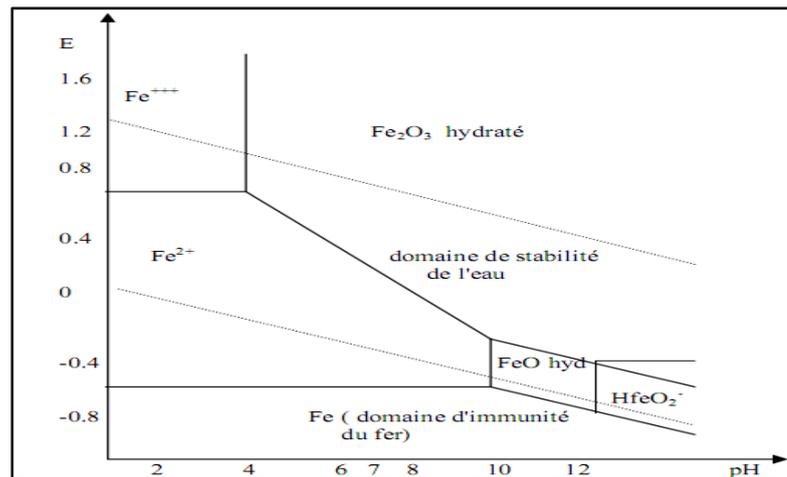


Figure II.1. Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C<sup>[43]</sup>.

## II.3. Inhibiteurs de corrosion

### II.3.1. Introduction

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

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses<sup>[44]</sup>.

Dans ce chapitre, nous donnerons une définition des inhibiteurs, puis nous identifierons leurs types et leur comportement.

### II.3.2. 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<sup>[44]</sup>.

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 [45].

### II.3.3. 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.

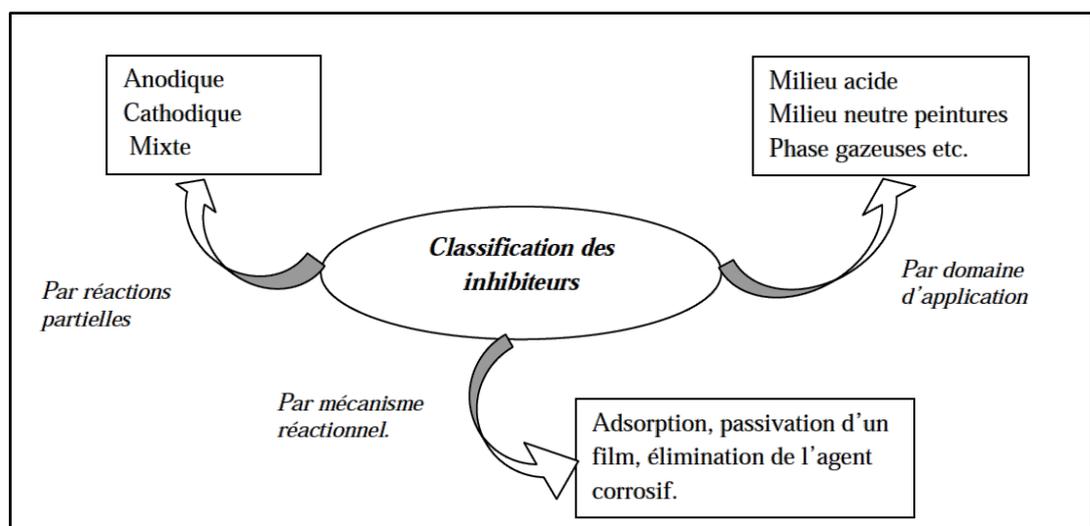
Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [46].

Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables. Enfin, un inhibiteur doit être peu onéreux [47].

### II.3.4. Les classes d'inhibiteurs

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

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel [15].



**Figure II.2.** Classement des inhibiteurs de corrosion [48].

- 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) [48].

### II.3.5. Inhibiteurs amis de l'environnement

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

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

Dans ce contexte, plusieurs inhibiteurs de corrosion caractérisés par une inertie manifestée vis-à-vis de l'environnement et des écosystèmes appelés « eco-friendly » ou produits amis de l'environnement sont mis au point, qui peuvent être des éléments de terres rares ou de composés organiques. Ainsi, certains extraits de plantes naturelles ont suscité un intérêt particulier en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages. Ces extraits sont naturellement disponibles et constituent une source renouvelable [49].

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 [49].

En plus de ces matières végétales, de nombreux chercheurs se sont intéressés à des composés biochimiques à base *d'acides aminés*, non-toxiques, solubles en milieux aqueux et biodégradables, appelés parfois inhibiteurs verts. Ce genre d'inhibiteurs, mis en œuvre dans la protection contre la corrosion acide de certains métaux, tels que le nickel, le cobalt, le cuivre ainsi que le fer et l'acier, a donné beaucoup de satisfaction [49].

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'étudier l'activité anticorrosive de certains produits naturels appartenant aux *acides aminés aliphatiques hydroxylés* (la Thréonine et la Serine) et soufrés (la Cystéine et la Méthionine).

## II.4. Acides aminés

### II.4.1. Introduction

Un acide aminé ou aminoacide est un composé comportant toujours une chaîne carbonée plus ou moins longue, une fonction acide carboxylique (-COOH) et une amine qui, à une exception près, est une amine primaire (-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 [50].

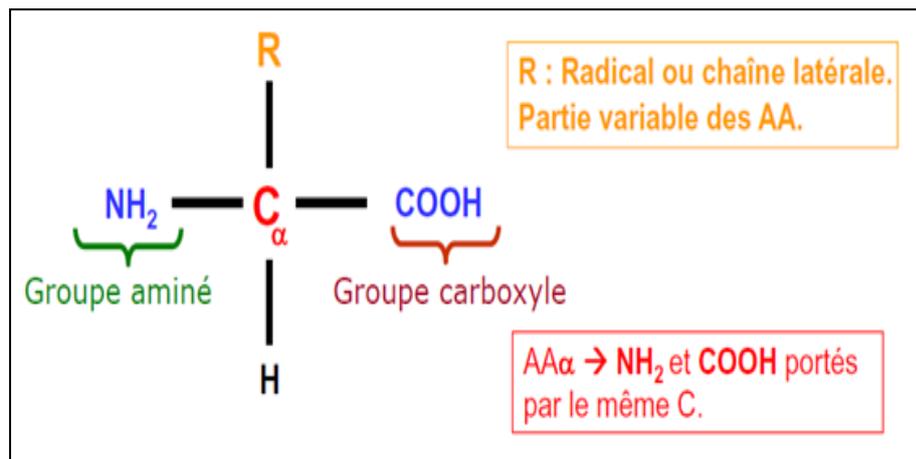


Figure II.3: Structure d'un acide aminé [50].

### II.4.2. Codage des acides aminés

Le tableau ci-dessous (tableau II.2), présente les différentes manières du codage à trois lettres et à une lettre des acides aminés naturels [50].

**Tableau II.2** Codage des acides aminés naturels<sup>[51]</sup>

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	<b>Méthionine</b>	<b>Met</b>	<b>M</b>
Acide aspartique	Asp	D	Phénylalanine	Phe	F
Acide glutamique	Glu	E	Proline	Pro	P
<b>Cystéine</b>	<b>Cys</b>	<b>C</b>	<b>Serine</b>	<b>Ser</b>	<b>S</b>
Glutamine	Gln	Q	<b>Thréonine</b>	<b>Thr</b>	<b>T</b>
Glycine	Gly	G	Tryptophane	Trp	W
Histidine	His	H	Tyrosine	Tyr	Y
Isoleucine	Ile	I	Valine	Val	S
			Séleno-cystéine	Sec	U

### II.4.3. Acides aminés essentiels et non essentiels

#### - Acides aminés essentiels

Un acide aminé est dit essentiel lorsqu'il ne peut être synthétisé par l'organisme ce qui implique qu'il doit être apporté par l'alimentation<sup>[52]</sup>.

#### - Acides aminés non essentiels

Les acides aminés non essentiels peuvent être synthétisés par l'organisme lui-même<sup>[52]</sup>.

La liste des acides aminés essentiels et non essentiels chez l'homme est indiquée sur le tableau II.3

Tableau II.3 : Acides aminés essentiels et non essentiels [52].

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

#### II.4.4. Classification des acides aminés

Il existe plusieurs classification des acides aminés et peuvent être groupés en fonction de la nature de leur chaîne latérale (la nature cyclique ou linéaire du radical) [53] :

##### ➤ 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 II.4) [54].

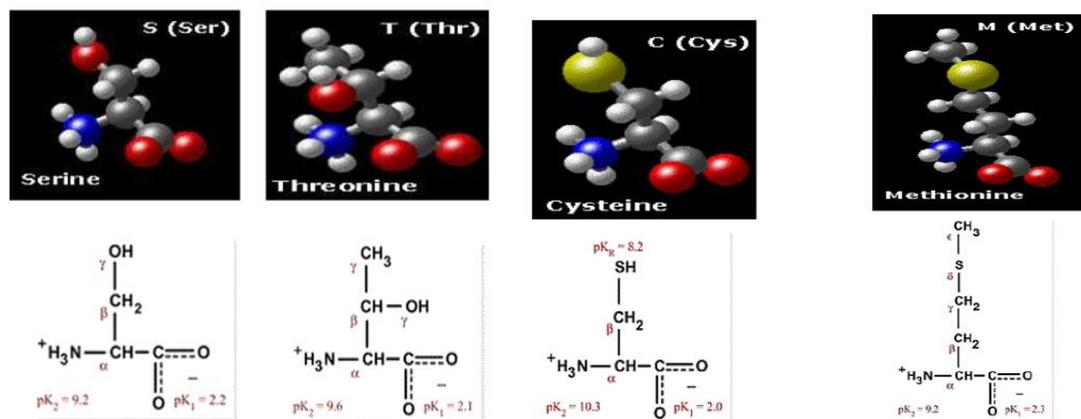


Figure II.4: les acides aminés aliphatiques hydroxylés et soufrés [54].

➤ *Groupes des acides aminés aromatiques et cycliques*

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

### II.4.5.1. Propriétés ioniques

Indépendamment de la nature du radical R, tous les acides aminés possèdent deux fonctions ionisables à pH physiologique [54].

- **Caractère amphotère**

- Les acides aminés contiennent un groupement -COOH acide et un groupement NH<sub>2</sub> basique.

- En solution, les groupements existent sous deux formes, l'une chargée et l'autre neutre **RCOOH**, **RCOO<sup>-</sup> / R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>**, **R-NH<sub>2</sub>**.

- Les acides aminés sont ainsi appelés : **amphotères**.

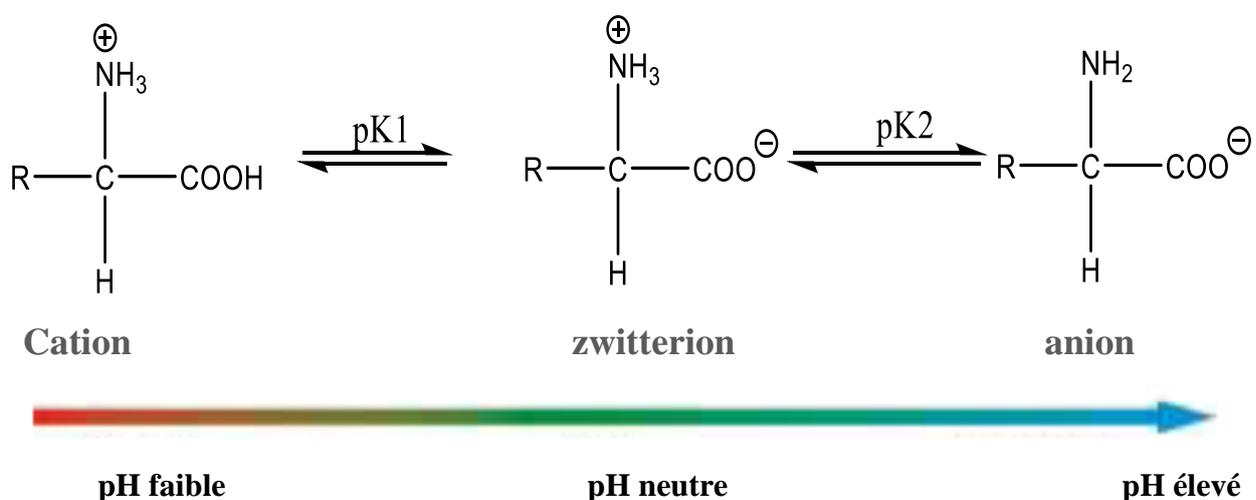
- L'état d'ionisation varie en fonction du pH

- **En milieu acide** : la fonction amine NH<sub>2</sub> s'ionise en captant un proton, l'acide aminé se trouve sous forme de cation (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

- **En milieu basique** : la fonction acide s'ionise en libérant un proton, l'acide aminé se trouve sous forme d'anions (R-COO<sup>-</sup>).

- Le pH pour lequel les deux dissociations s'effectuent, est appelé point isoélectrique pHi [54].

- **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.



*Figure II.5: Caractère amorphe des acides aminés [54].*

- **Ion Zwitterion**

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

- **Notions de pk1, pk2, pkr :**

- Fonction -COOH : pk1**



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

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

On peut déduire  $\text{pk}_1 = -\log K_1 \leftrightarrow \text{pk}_1 = -\log \frac{[\text{-COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{COOH}]}$

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

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

- Donc pour  $\text{pH} = \text{pK}_1$  la concentration de la forme dissociée est égale à celle de la forme non dissociée.
- **pk<sub>1</sub>** correspond au pH de la demi-dissociation de la fonction carboxylique.
- Plus **pk<sub>1</sub>** est faible plus la fonction est acide <sup>[54]</sup>.

- Fonction amine -NH<sub>2</sub> : pk<sub>2</sub>**

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



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

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

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

- Donc pour  $\text{pH} = \text{Pk}_2$  la concentration de la forme dissociée est égale à celle de la forme non dissociée.
- Plus **pk<sub>2</sub>** 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 [42] :

$$\text{pHi} = 1/2(\text{pk}_1 + \text{pk}_2) \dots\dots\dots (\text{II.5})$$

### c. Radical R: pKr

- Le pKr est défini pour les groupements R ionisables.

### d. Constantes caractéristiques des différents acides aminés

- Le point isoélectrique (pHi) est le pH où un A.A se trouve dans sa forme neutre.
- A ce pH, l'Aa existe presque exclusivement sous la forme dipolaire.
- A un pH supérieur au point isoélectrique, les acides aminés forment des anions ; Au-dessous de ce pH critique, ils fixent des protons et existent à l'état de cations.
- Le pHi pour les acides aminés neutres va de pH 4,8 à 6,3.
- Pour les acides aminés basiques, le pHi s'étend de 7,8 à 10,8
- Pour les acides aminés acides, le pHi va de 2,7 à 3,2.

Le tableau III.4 présente les Constantes caractéristiques des différents acides aminés [53].

**Tableau II.4** : Constantes caractéristiques des différents acides aminés <sup>[53]</sup>.

Code	Abrév	Acide aminé	$Pk_a(\alpha\text{-COOH})$	$Pk_b(\alpha\text{-NH}_2)$	$pk_c$	PI	Masse Molaire	Protéines humaines
A	Ala	Alanine	2.35	9.87	-	6.01	89	7.8
C	Cys	Cystéine	1.92	10.70	8.18	5.05	121	1.9
D	Asp	Acide Aspartique	1.99	9.90	3.90	2.85	133	5.3
E	Glu	Acide Glutamique	2.10	9.47	4.07	3.15	147	6.3
F	Phe	Phénylalanine	2.20	9.31	-	5.49	165	3.9
G	Gly	Glycine	2.35	9.78	-	6.06	75	7.2
H	His	Histidine	1.80	9.33	6.04	7.60	155	2.3
I	Ile	Isoleucine	2.32	9.76	-	6.05	131	5.3
K	Lys	Lysine	2.16	9.06	10.54	9.60	146	5.9
L	Leu	Leucine	2.33	9.74	-	6.01	131	9.1
M	Met	Méthionine	2.13	9.28	-	5.74	149	2.3
N	Asn	Asparagine	2.14	8.72	-	5.41	132	4.3
P	Pro	Proline	1.95	10.64	-	6.30	115	5.2
Q	Gln	Glutamine	2.17	9.13	-	5.65	146	4.2
R	Arg	Arginine	1.82	8.99	12.48	10.76	174	5.1
S	Ser	Sérine	2.19	9.21	-	5.68	105	6.8
T	Thr	Thréonine	2.09	9.10	-	5.60	119	5.9
U	Sec	Sélocystéine	-	-	5.73	-	188	-
V	Val	Valine	2.39	9.74	-	6.00	117	6.6
W	Trp	Tryptophane	2.46	9.41	-	5.89	204	1.4
Y	Tyr	Tyrosine	2.20	9.21	10.46	5.64	181	3.2

#### II.4.6. Domaines d'utilisation des acides aminés

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

Beaucoup d'acides aminés sont utilisés au domaine médecine, particulièrement comme ingrédients dans les infusions comme traitement post opératoire. Le tryptophane peut servir d'indicateur de sommeil, et d'antidépresseur. L'arginine est souvent prescrite lors des traitements des désordres hépatiques <sup>[55]</sup>.

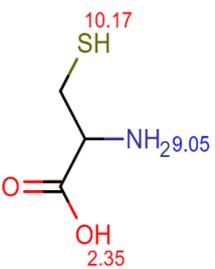
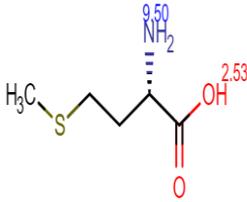
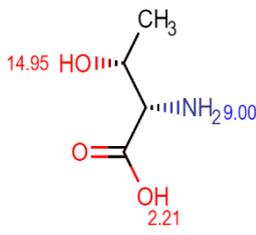
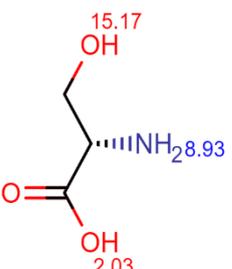
Actuellement, les acides aminés commencent à être utilisés comme inhibiteurs de corrosion de différents métaux en raison de leur solubilité et leur non-interférence avec l'environnement.

#### II.5. Choix des molécules à étudier

Vue l'importance des acides aminés dans notre vie quotidienne ; que ce soit biologique, pharmacologique ou comme un inhibiteur de corrosion. Nous allons baser sur des acides aminés

aliphatiques hydroxylés et soufrés (la Thréonine (Thr), la Serine (Ser), la Cystéine (Cys) et la Méthionine (Met)) et qui sont présentés sur le Tableau III.5 ci-dessous.

**Tableau II.5 :** Quelques caractéristiques des acides aminés à chaîne latérale soufrée hydroxylée <sup>[19]</sup>.

Nom	Cystéine	Méthionine	Thréonine	Serine
<b>Structure et pka</b>				
<b>IUPAC</b>	acide 2-amino-3-mercaptopropanoïque	acide 2-amino-4-(méthylsulfanyl)butanoïque	acide 2-amino-3-hydroxybutanoïque	acide 2-amino-3-hydroxypropanoïque
<b>Formule</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>
<b>Abrév.</b>	C, Cys	M, Met	T, Thr	S, Ser
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	121,158 ± 0,009	149,211 ± 0,011	119,1192 ± 0,0049	105,0926 ± 0,004
<b>S (g/100ml) H<sub>2</sub>O à 20°C</b>	71.169	44.325	224.456	473.329
<b>PF (°C)</b>	240	281	256	215 à 225
<b>Pi à 25°C</b>	5,072	5,742	5,602	5,682

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussions*

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on se propose d'élucider l'activité anticorrosive des acides aminés à chaîne latérale hydroxylée (Sérine (Ser) et la Thréonine (Thr)) et à chaîne latérale soufrée (Cystéine (Cys) et la Méthionine (Met)), tout 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) sont effectuées à l'aide des logiciels appropriés (en ligne via internet).

### III.2. Méthodes de calculs utilisées

Nous avons utilisé la méthode **B3LYP** qui est une variante des méthodes **DFT**. 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/6-31++G (d, p)**, en utilisant le programme **GAUSSIAN 09 W Révision-D.01-SMP**. Les géométries ont été visualisées à l'aide du programme **GausView06**.

Les calculs visent les caractéristiques suivantes :

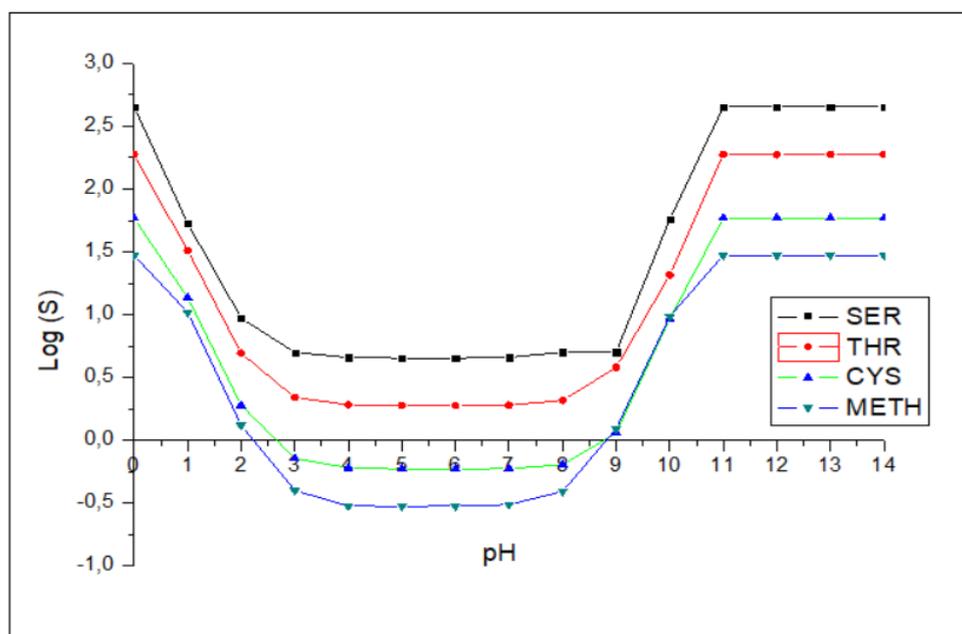
- Les paramètres électroniques et énergétiques.
- Les facteurs de Fukui. Les charges de Chelpg.

### III.3. Solubilité des acides aminés

Du fait de leur polarisation et même leur ionisation, les acides aminés sont considérés comme des produits solubles dans des milieux aqueux. Les valeurs de la solubilité de nos acides aminés en fonction de pH et les valeurs du pHi correspondantes sont regroupées dans le *tableau III.1* et illustrée sur la *figure III.1*.

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

<b><i>PH</i></b> <i>du</i> <i>milieu</i>	<b>S (g / l)</b>			
	<b>Méthionine</b> pHi = 5,742	<b>Thréonine</b> pHi = 5,602	<b>Cystéine</b> pHi = 5,072	<b>Serine</b> pHi=5,682
<b>0</b>	4432,4592	22445,586	7116,9453	47332,8846
<b>1</b>	1552,8956	3843,2425	1649,8303	5591,95
<b>2</b>	195,1817	586,3345	229,0355	985,191
<b>3</b>	59,4103	260,6439	86,9561	524,5156
<b>4</b>	45,8333	228,0769	72,7487	478,453
<b>5</b>	44,4768	224,8401	71,3336	473,9345
<b>6</b>	44,3536	224,7152	71,2481	473,8962
<b>7</b>	44,4655	226,6911	71,8002	478,8783
<b>8</b>	45,7189	246,7722	77,4995	528,7729
<b>9</b>	58,2665	447,6154	138,2778	1027,7648
<b>10</b>	183,7434	2456,0505	1123,1737	6017,6874
<b>11</b>	1438,5128	22445,586	7116,9453	47332,8846
<b>12</b>	4432,4592	22445,586	7116,9453	47332,8846
<b>13</b>	4432,4592	22445,586	7116,9453	47332,8846
<b>14</b>	4432,4592	22445,586	7116,9453	47332,8846



**Figure. III.1 :** Solubilité des acides aminés en fonction des valeurs du pH du milieu.

D'après ces résultats, on note que la solubilité dépend fortement de la nature du radical (R) de l'acide aminé (Aa) : plus la chaîne hydrocarbonée (polaire) est petite, plus la solubilité est forte (cas de la serine avec le groupement -OH). Aussi, cette solubilité dépend également du pHi de l'Aa et du pH du milieu dans lequel l'Aa est introduit. Nous remarquons ici, qu'autant la valeur du pH est voisine à celle du pHi, la solubilité étant minimale.

### III.4. pka et diagramme de prédominance des acides aminés choisis

#### III.4.1. Cas de la Cystéine (Cys)

Le logiciel Chemicalize présente la dépendance au pH de différentes formes de Cys, comme le montre la figure III.2 et le tableau III.2.

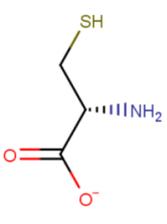
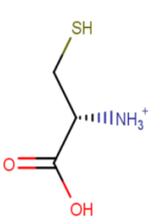
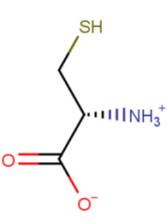
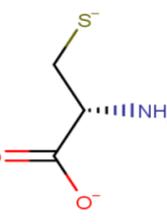
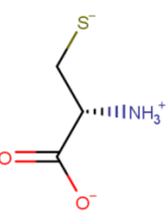
La figure III.2, montre les diagrammes de prédominance relatifs aux taux (%) de présence des différentes formes de la cystéine en solution en fonction du pH.

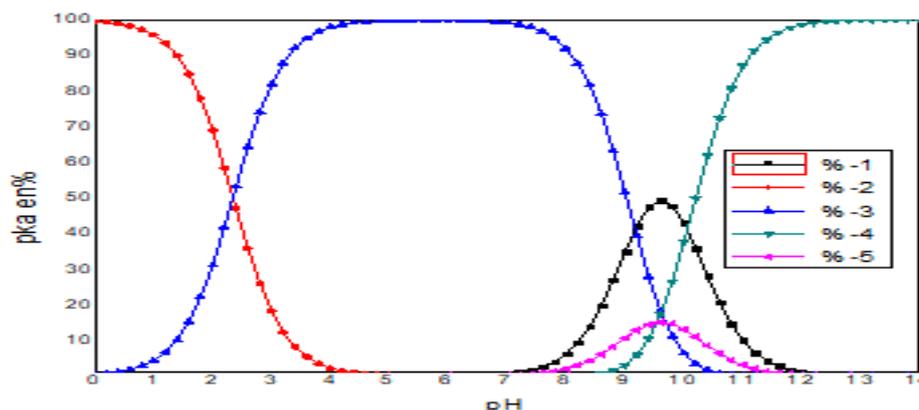
Selon les résultats du tableau III.2, la Cys présente ses groupements principalement ionisés à différentes valeurs du pH (de 0 à 14). Dans un milieu très acide (pH = 0 à 2) la forme cationique (+H) de la Cys. est dominante. Par contre, à des pH moyennement et faiblement acide (pH = 3 à 9) la forme

Zwittérionique (+H, -H) de la Cys est majoritaire. Tandis qu'à des valeurs du pH basiques (pH = 10 à 14), la forme anionique (-2H) de la Cys est dominante.

On note ici, que les formes anioniques (-H) et (-H, +H, -H) de la Cys ont une existence très faible dans les différents domaines du pH.

**Tableaux III.2 : Domaine de prédominance des différentes structures de la Cys en fonction de pH.**

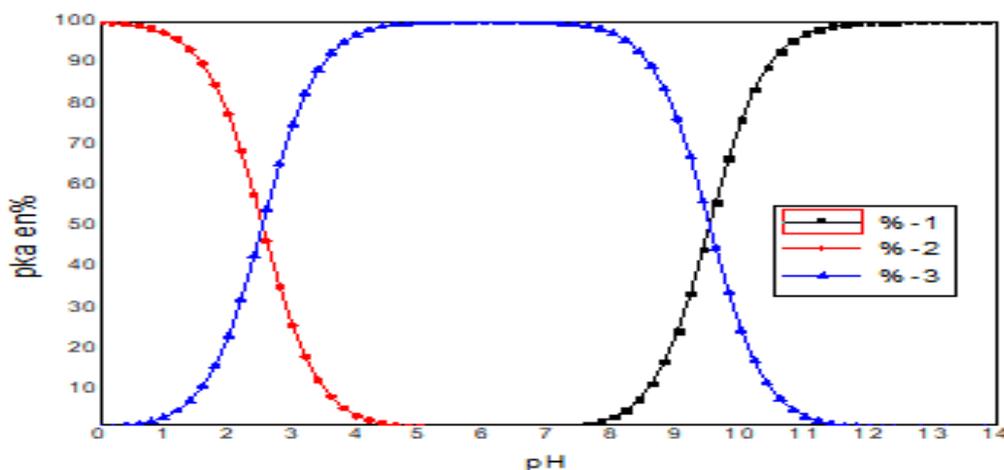
		Taux de présence (%) des différentes formes de la cystéine				
Structure	pH	Forme 1 (-H)	Forme 2 (+H)	Forme 3 (+H, -H)	Forme 4 (-H, -H)	Forme 5 (-H, +H, -H)
						
	0,00	0	99,55	0,45	0	0
	1,00	0	95,69	4,31	0	0
	2,00	0	68,93	31,07	0	0
	3,00	0	18,15	81,84	0	0
	4,00	0	2,17	97,83	0	0
	5,00	0,01	0,22	99,77	0	0
	6,00	0,07	0,02	99,89	0	0,02
	7,00	0,67	0	99,12	0	0,2
	8,00	6,22	0	91,83	0,05	1,9
	9,00	34,84	0	51,47	3,06	10,63
	10,00	42,9	0	6,34	37,68	13,08
	11,00	9,9	0	0,15	86,94	3,02
	12,00	1,12	0	0	98,53	0,34
	13,00	0,11	0	0	99,85	0,03
	14,00	0,01	0	0	99,99	0



**Figure III.2:** Diagramme de prédominance des différentes structures de la Cys en fonction de pH.

### III.4.2. Cas de la Méthionine (Met)

Le diagramme de prédominance (figure III.3), montre des taux (%) relatifs aux différentes formes de Met en solution en fonction du pH.

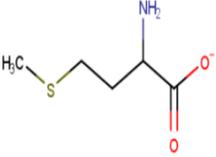
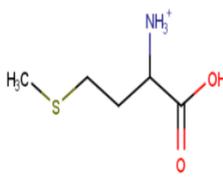
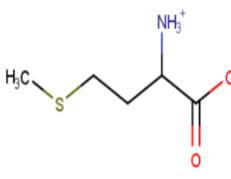


**Figure III.3:** Diagramme de prédominance des différentes structures de la Met en fonction de pH.

Selon les résultats du tableau III.3, la Met présente des structures principalement ionisées à différentes valeurs du pH (de 0 à 14).

Dans un milieu très acide (pH = 0 à 2) la forme cationique (+H) de la Met. est dominante. Par contre, à des pH moyennement et faiblement acide (pH = 3 à 9) la forme Zwitterionique (+H, -H) de la Met est majoritaire. Tandis qu'à des valeurs du pH basiques (pH = 10 à 14), la forme anionique (-1H) de la Met est dominante.

Tableaux III.3 : Domaine de prédominance des différentes structures de la Met en fonction de pH.

		Taux de présence (%) des différentes formes de la Méthionine		
Structure	pH	Forme 1	Forme 2	Forme 3
		(-H)	(+H)	(+H, - H)
				
	0,00	0	99,71	0,29
	1,00	0	97,15	2,85
	2,00	0	77,29	22,71
	3,00	0	25,39	74,61
	4,00	0	3,29	96,71
	5,00	0	0,34	99,66
	6,00	0,03	0,03	99,93
	7,00	0,31	0	99,68
	8,00	3,05	0	96,95
	9,00	23,93	0	76,07
	10,00	75,88	0	24,12
	11,00	96,92	0	3,08
	12,00	99,68	0	0,32
	13,00	99,97	0	0,03
	14,00	100	0	0

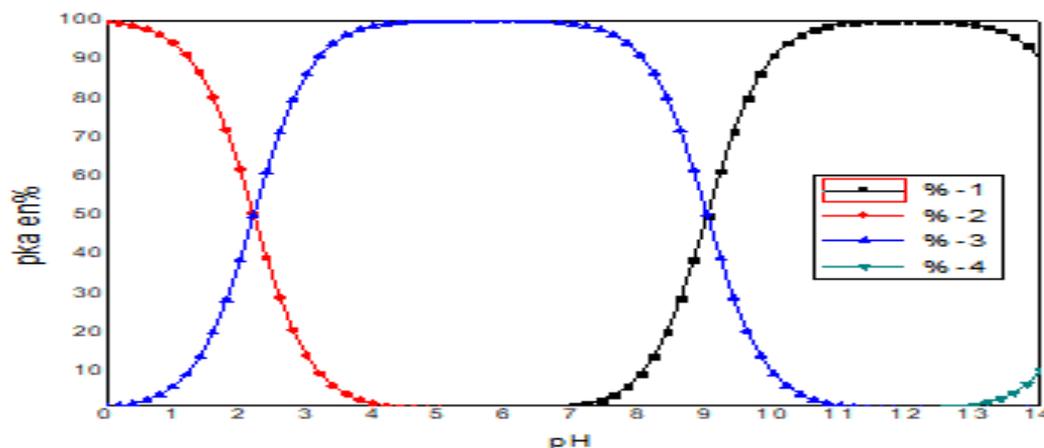
### III.4.3. Cas de la Thréonine (Thr)

Les courbes de prédominance (figure III.4), ci-dessous, montrent des taux (%) relatifs aux différentes formes de Thr en solution en fonction du pH.

Le tableau III.4, montre les valeurs des taux (%) de présence de différentes formes de Thr en solution en fonction du pH.

Tableaux III.4 : Domaine de prédominance des différentes structures de la Thr en fonction de pH.

		Taux de présence (%) des différentes formes de la Thréonine			
Structure	pH	Forme1	Forme2	Forme3	Forme4
		(-H)	(+H)	(+H, - H)	(-H, -H)
	0,00	0	99,38	0,62	0
	1,00	0	94,16	5,84	0
	2,00	0	61,72	38,28	0
	3,00	0	13,88	86,11	0
	4,00	0	1,59	98,41	0
	5,00	0,01	0,16	99,83	0
	6,00	0,1	0,02	99,88	0
	7,00	0,98	0	99,01	0
	8,00	9,04	0	90,96	0
	9,00	49,86	0	50,14	0
	10,00	90,86	0	9,14	0
	11,00	90,00	0	1	0,01
	12,00	99,90	0	0,1	0,11
	13,00	99,99	0	0,01	1,1
	14,00	100	0	0	10,02



**Figure III.4 :** Courbes de prédominance des différentes structures de la Thr en fonction de pH.

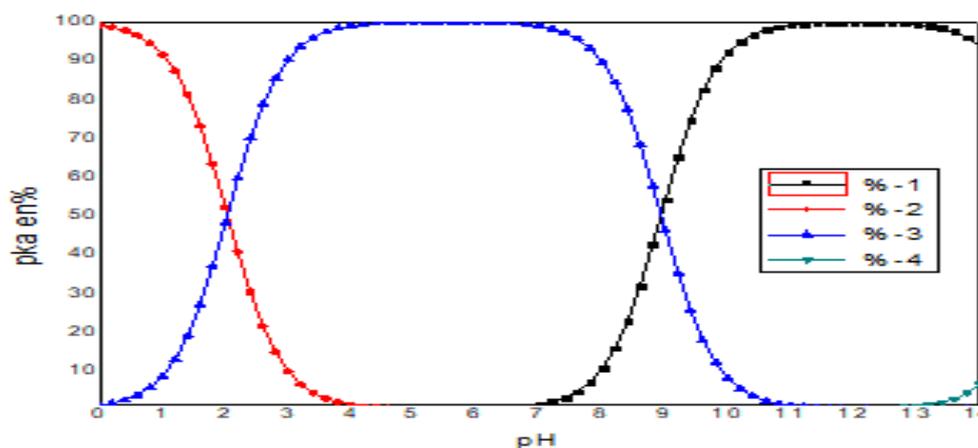
Selon ces résultats (tableau III.4 et la figure III.4), la Thr présente des structures principalement ionisées à différentes valeurs du pH (de 0 à 14).

Dans un milieu très acide (pH = 0 à 2) la forme cationique (+H) de la Thr est dominante. Par contre, à des pH moyennement et faiblement acide (pH = 3 à 9) la forme Zwitterionique (+H, -H) de la Thr est majoritaire. Tandis qu'à des valeurs du pH basiques (pH = 9 à 14), la forme anionique (-1H) de la Thr est dominante.

On note ici, que la forme anionique (-H, -H) de la Thr a une existence très faible dans les différentes valeurs du pH.

#### III.4.4. Cas de la Sérine (Ser).

Le diagramme de prédominance (figure III.5), montre des taux (%) relatifs aux différentes formes de Ser en solution en fonction du pH.



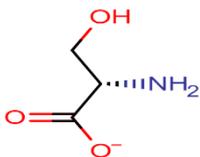
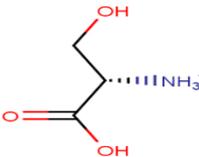
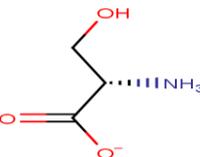
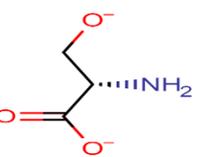
**Figure III.5 :** Diagramme de prédominance des différentes structures de la Ser en fonction de pH.

Dans un milieu très acide (pH = 0 à 1) la forme cationique (+H) de la Ser est dominante.

A pH = 2, les formes cationique (+H) et Zwitterionique (+H, -H) sont dominantes. Par contre, à des pH moyennement et faiblement acide (pH = 3 à 8) la forme Zwitterionique (+H, -H) de la Ser est majoritaire. Tandis qu'à des valeurs du pH basiques (pH = 9 à 14), la forme anionique (-H) de la Ser est dominante.

On note ici, que la forme anionique (-H, -H) de la Ser est presque inexistante dans le domaine du pH étudié.

**Tableaux III.5 : Domaine de prédominance des différentes structures de la Ser en fonction de pH.**

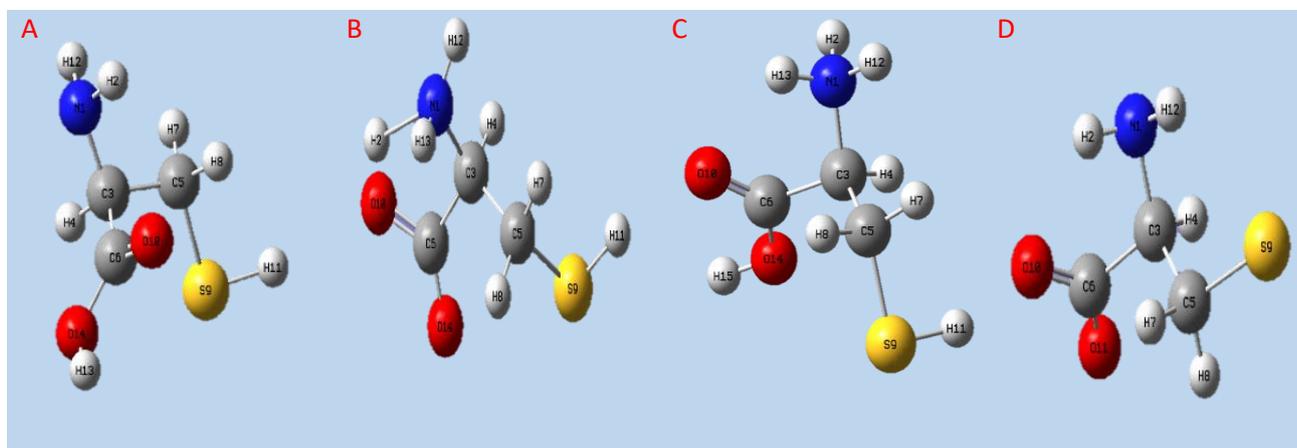
		Taux de présence (%) des différentes formes de la Sérine			
Structure	pH	Forme 1	Forme 2	Forme 3	Forme 4
		(-H)	(+H)	(+H, -H)	(-H, -H)
					
	0,00	0,00	99,08	0,92	0,00
	1,00	0,00	91,54	8,46	0,00
	2,00	0,00	51,96	48,04	0,00
	3,00	0,00	9,76	90,24	0,00
	4,00	0,00	1,07	98,93	0,00
	5,00	0,01	0,11	99,88	0,00
	6,00	0,12	0,01	99,87	0,00
	7,00	1,16	0,00	98,84	0,00
	8,00	10,49	0,00	89,51	0,00
	9,00	53,95	0,00	46,05	0,00
	10,00	92,13	0,00	7,87	0,00
	11,00	99,15	0,00	0,85	0,01
	12,00	99,84	0,00	0,09	0,07
	13,00	99,31	0,00	0,01	0,68
	14,00	93,61	0,00	0,00	6,39

### III.5. Analyse par DFT les acides aminés choisis

Dans cette partie, nous nous sommes proposés de faire des calculs par la méthode de DFT des différentes formes des acides aminés, à savoir la forme neutre (moléculaire et la Zwitterionique), la forme protonée (cationique) et la forme déprotonée (anionique) dans les deux phases gaz et liquide. Autrement dit, des propriétés électro-énergétiques des acides aminés dans les trois formes, en phase aqueuse et en phase gazeuse sont obtenues par la méthode **DFT** dans la base **6-31++G (d, p)**.

#### III.5.1. La Cystéine (Cys)

Les structures optimisées de la molécule Cys, de formule générale  $C_3H_7NO_2S$ , sont présentées sur la figure III.6



*Figure III.6: Structures optimisées de la Cys :*

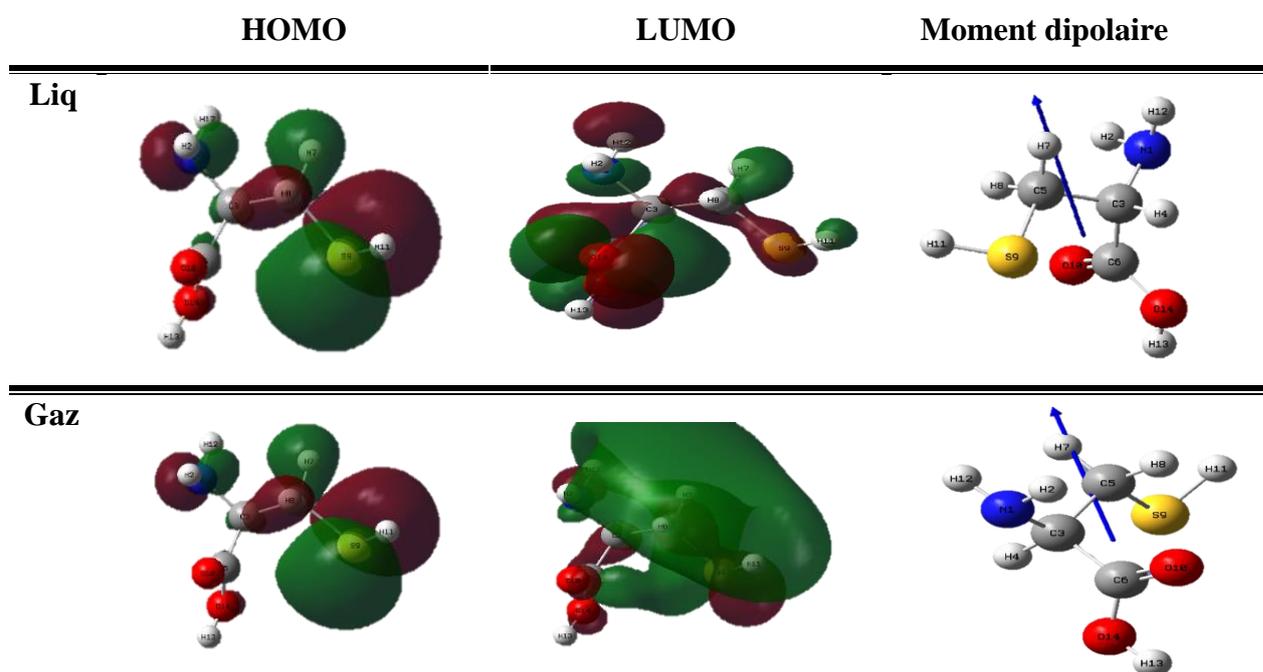
*A : Moléculaire. B : Zwitterionique. C : protonée. D : déprotonée*

#### III.5.1.1. Propriétés électro-énergétiques de la Cys

La réactivité des inhibiteurs de corrosion peut également être discutée en termes de dureté chimique et de paramètres de mollesse. Ces quantités sont souvent associées à la théorie de l'acide de Lewis et bases durs et molles de Pearson [56] ; Une molécule dure a un  $\Delta E$  grand et donc moins réactive. Une molécule molle a un petit  $\Delta E$  et est donc plus réactive [57]. A titre d'illustration graphique, on va présenter les structures des orbitales **HOMO**, **LUMO** et le **moment dipolaire**, obtenues par la méthode **DFT** de la **Cys** dans sa forme neutre moléculaire et qui sont regroupées dans la figure III.7, ci-dessous. 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 phase négative en couleur verte.

Les résultats, qui en découlent, montrent les paramètres électro-énergétiques (paramètres quantiques) de **la Cys** dans toutes ses formes : neutre (moléculaire et Zwitterionique), cationique (protonée) et anionique(déprotonée)et qui sont mentionnés dans le tableau III.6.



**Figure III. 7 :** Orbitales frontières **HOMO**, **LUMO** et moment dipolaire de la Cys dans sa forme **moléculaire**.

Les valeurs de  $\Delta E$  sont plus petites en phase gaz par rapport à la phase liquide. et pour toutes les formes de **Cys**. Par contre les valeurs de la mollesse (**s**) sont plus grandes dans la phase gazeuse.

Ceci, montre que la **Cys**, en phase gazeuse, est plus réactive quel que soit la forme de son existence.

Aussi, les valeurs de  $\Delta E$  et de la mollesse (**s**), montrent que la molécule de la **Cys** est plus réactive dans la forme déprotonée en phase gaz. Donc elle est facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son potentiel anticorrosif.

En phase liquide, les valeurs de  $\Delta E$  et (**s**), indiquent que la forme protonée de la **Cys** est plus réactive par rapport aux autres formes.

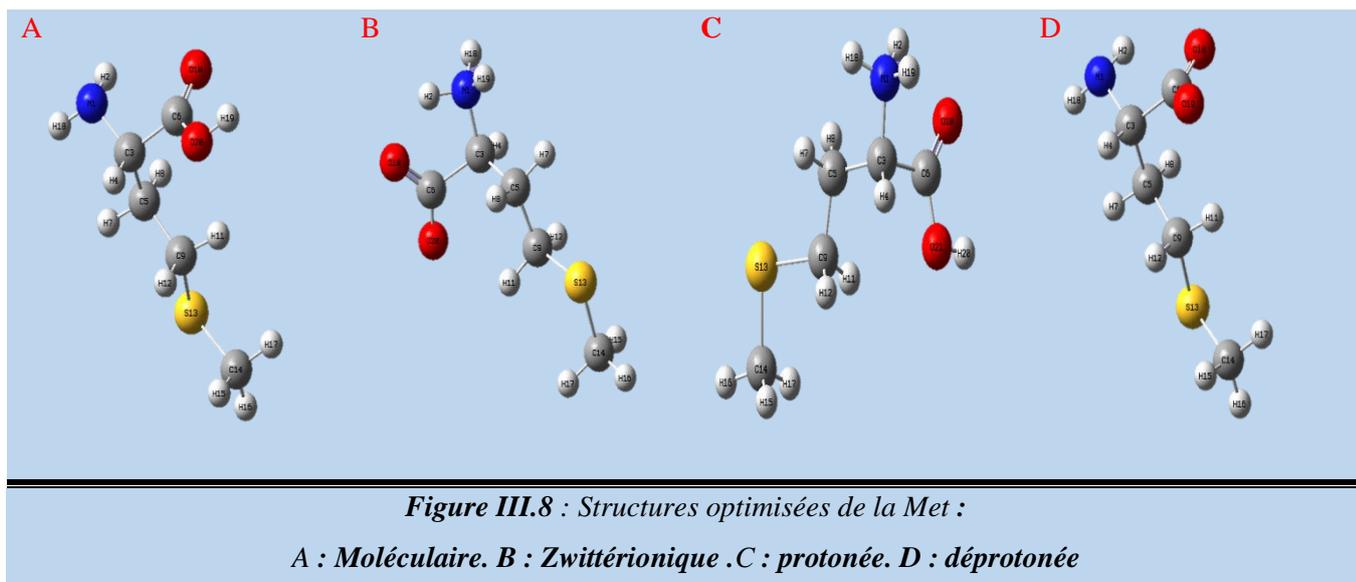
L'analyse des résultats, en termes de  $\Delta N$ , a mis en évidence l'existence d'une bonne corrélation avec les valeurs des indices ( $\Delta E$ ) et ( $s$ ). Ceci est confirmé par la valeur élevée de  $\Delta N$  de la Cys à sa forme déprotonée en phase gazeuse.

**Tableau III.6 : Paramètres quantiques de la Cys en forme neutre (Moléculaire, Zwitterionique), protonée et déprotonée.**

Paramètres quantique	Neutre (0)				Protonée (+1H)		Déprotonée (-2H)	
	Moléculaire		Zwitterionique		Gaz	Liquide	Gaz	Liquide
	Phase gaz	Phase liq	Gaz	liquide				
ET (eV)	-19645,57983	-19576,53007	-19645,55548	-19645,97992	-19655,13436	-19657,95562	-19612,58573	-19618,76832
$E_{LUMO}$ (eV)	-0,628315844	-0,64219376	-1,11758041	-0,58913114	-5,606133832	-1,391329108	6,154447572	1,508066872
$E_{HOMO}$ (eV)	-6,808070204	-6,8845348	-6,73568735	-6,897324252	-10,73470408	-7,279919348	2,91708352	-7,67802506
Energie gap $\Delta E$ (eV)	6,17975436	6,24234104	5,618106936	6,308193112	5,128570248	5,88859024	3,237364052	9,186091928
Potentiel ionisation, I (eV)	6,808070204	6,8845348	6,735687348	6,897324252	10,73470408	7,279919348	-2,91708352	7,678025056
Affinité, A (eV)	0,628315844	0,64219376	1,117580412	0,58913114	5,606133832	1,391329108	-6,154447572	-1,50806687
Dureté, $\eta$ (eV)	3,08987718	3,12117052	2,809053468	3,154096556	2,564285124	2,94429512	1,618682026	4,593045964
Mollesse, $s$ (eV)	0,323637459	0,32039262	0,3559918	0,317047998	0,389972235	0,339639866	0,61778656	0,217720443
Potentiel chimique, $\mu$ (eV)	-3,718193024	-3,76336428	-3,92663388	-3,743227696	-8,170418956	-4,335624228	4,535765546	-3,084979092
Electrophilicite, $\omega$ (eV)	2,237137362	2,268846033	2,744421529	2,221199214	13,0164437	3,192213532	6,354913676	1,036033176
Electronegativité, $\chi$ (eV)	3,718193024	3,76336428	3,92663388	3,743227696	8,170418956	4,335624228	-4,535765546	3,08497909
$\Delta N$ (eV)	0,531057836	0,518497099	0,547046568	0,51627657	-0,228215448	0,452464115	3,563320455	0,42619004
Moment dipolaire (Debye)	1,7994	2,1333	6,4974	14,7094	6,4974	9,0370	1,8575	10,0473

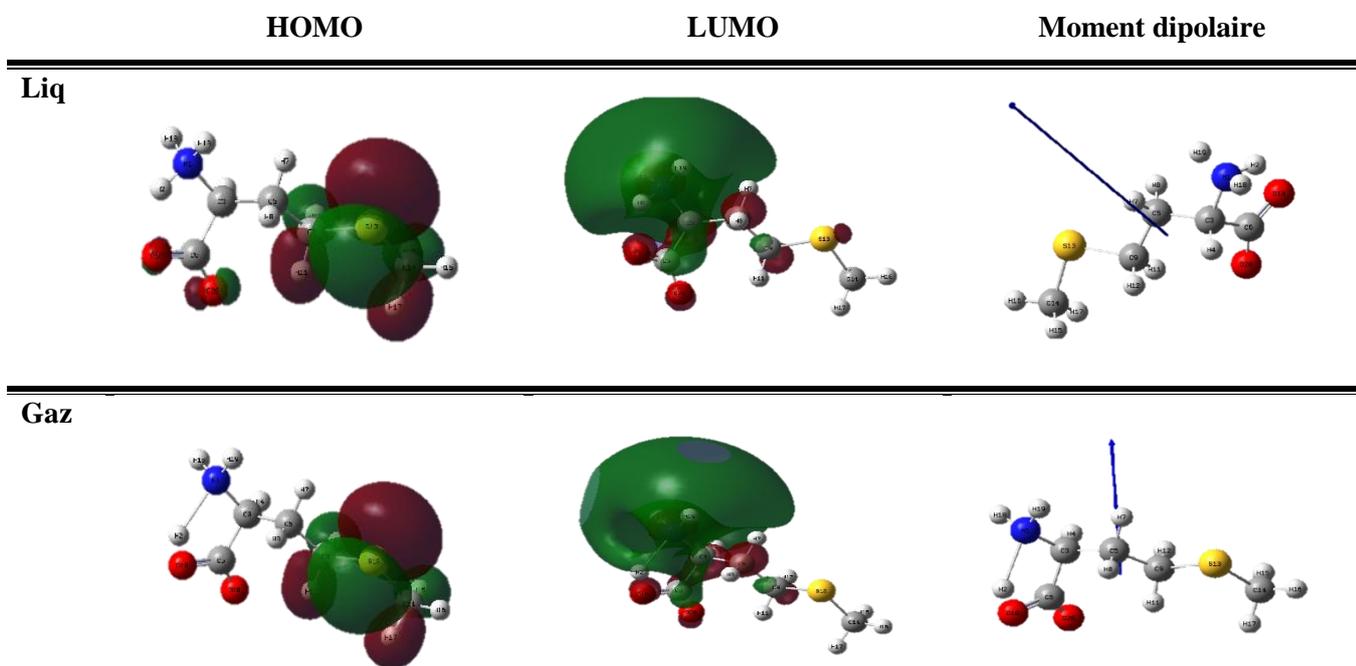
### III.5.2.la Méthionine (Met)

Les structures optimisées de la molécule Met, de formule générale  $C_5H_{11}NO_2S$ , sont présentées sur la **figure III.8**.



### III.5.2.1 Propriétés électro-énergétiques de la Met

De même, les structures des orbitales **HOMO**, **LUMO** et le moment dipolaire de la Méthionine (**Met**) dans sa forme neutre zwittérionique, obtenues par la méthode DFT, sont données dans la **figure III.9**, ci-dessous.



**Figure III.9: Orbitales frontières HOMO, LUMO et moment dipolaire de la Met dans sa forme Zwittérionique.**

Les résultats, qui en découlent, montrent les paramètres électro-énergétiques (paramètres quantiques) de la **Met** dans toutes ses formes : **neutre** (moléculaire et Zwitterionique), **cationique** (protonée) et **anionique** (déprotonée) et qui sont mentionnés dans le tableau III.7.

**Tableau III. 7: Paramètres quantiques de la Met en forme neutre (Moléculaire, Zwitterionique), protonée et déprotonée**

Paramètres quantique	Neutre (0)				Protonée (+1H)		Déprotonée (-1H)	
	Moléculaire		Zwitterionique		Gaz	Liquide	Gaz	Liquide
	Phase gaz	Phase liq	Gaz	liquide				
$E_T$ (eV)	-21785,3898	-21785,7654	-21785,4505	-21785,8438	-21795,1297	-21797,8447	-21770,5872	-21785,8438
$E_{LUMO}$ (eV)	-0,563552236	-0,534163708	-0,792673908	-0,385588372	-5,2926562	-1,2198960	1,98046025	-0,0908867
$E_{HOMO}$ (eV)	-6,226558312	-7,159644076	-6,191727464	-6,291866152	-9,22500452	-7,5936691	-1,55296601	-6,17159088
Energie gap (eV)	5,663006076	6,625480368	5,399053556	5,90627778	3,932348316	6,37377309	3,53342626	6,080704136
Potentiel ionisation(I) (eV)	6,226558312	7,159644076	6,191727464	6,291866152	9,225004516	7,5936691	1,552966012	6,17159088
Affinité (A) (eV)	0,563552236	0,534163708	0,792673908	0,385588372	-1,980460248	1,2198960	-1,98046025	0,090886744
Dureté ( $\eta$ ) (eV)	2,831503038	3,312740184	2,699526778	2,95313889	1,966174158	3,18688653	1,76671313	3,040352068
Mollesse (s) (eV)	0,353169319	0,301864905	0,370435296	0,338622746	0,508601945	0,31378588	0,566022849	0,328909277
Potentiel chimique( $\mu$ ) (eV)	-3,395055274	-3,846903892	-3,492200686	-3,338727262	-7,25883036	-4,4067826	-0,21374712	-3,13123881
Electrophilicité ( $\omega$ ) (eV)	-2,035385475	2,233599487	2,258815458	1,88733076	13,39927543	3,04681895	0,01293017	1,612421239
Electronégativité ( $\chi$ ) (eV)	-2,035385475	2,233599487	2,258815458	1,88733076	13,39927543	3,0468189	0,012930178	1,612421239
$\Delta N$ (eV)	0,63657794	0,47590453	0,649706338	0,61989511	-0,0658208	0,4068575	2,0415729	0,63623572
moment dipolaire (Debay)	2,3378	3,4125	4,2370	11,4829	8,4282	10,7264	9,0630	13,1783

Les valeurs de  $\Delta E$  sont plus petites en phase gaz par rapport à la phase liquide et pour toutes les formes de la **Met**. Par contre les valeurs de la mollesse (s) sont plus grandes dans la phase gazeuse.

Ceci, montre que la **Met**, en phase gazeuse, est plus réactive quel que soit la forme de son existence.

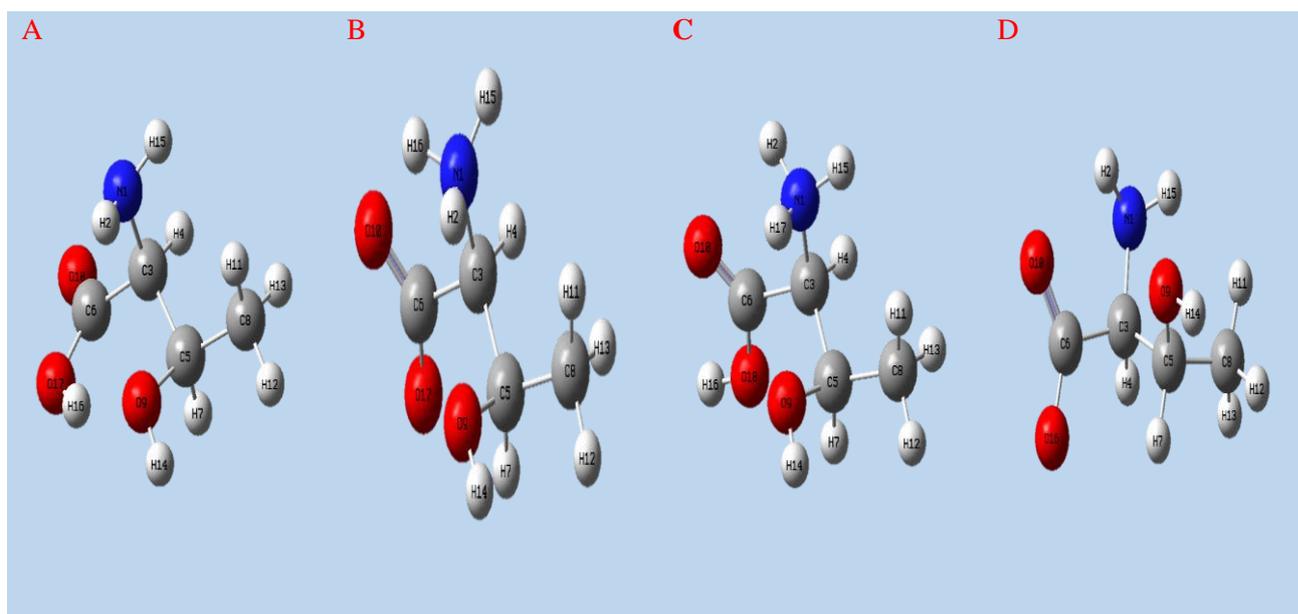
Aussi, les valeurs de  $\Delta E$  et de la mollesse (s), montrent que la molécule de la **Met** est plus réactive dans la forme déprotonée en phase gaz. Donc elle est facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son activité anticorrosive ou son inhibition de la corrosion.

En phase liquide, les valeurs de  $\Delta E$  et (s), indiquent que la forme zwitterionique de la **Met** est plus réactive par rapport aux autres formes.

D'autre part, les résultats de  $\Delta N$ , indiquent une bonne corrélation avec les valeurs des indices ( $\Delta E$ ) et(s). Ceci est confirmé par la valeur élevée de  $\Delta N$  de la **Met** à sa forme déprotonée en phase gazeuse.

### III.5.3. Thréonine (Thr)

Les structures optimisées de la molécule **Thr**, de formule générale  $C_4H_9NO_3$ , sont présentées sur la **figure III.10**.



**Figure III.10** : Structures optimisées de la **Thr** :

*A : Moléculaire. B : Zwitterionique. C : protonée. D : déprotonée*

#### III.5.3.1. Propriétés électro-énergétiques de la Thr

De même, les structures des orbitales **HOMO**, **LUMO** et le moment dipolaire de la Thréonine (**Thr**) dans sa forme protonée, obtenues par la méthode DFT, sont données dans la **figure III.11**, ci-après.

Les résultats, qui en découlent, montrent les paramètres électro-énergétiques (paramètres quantiques) de **la Thr** dans toutes ses formes : **neutre** (moléculaire et Zwitterionique), **cationique** (protonée) et **anionique** (déprotonée) et qui sont mentionnés dans le tableau III.8.

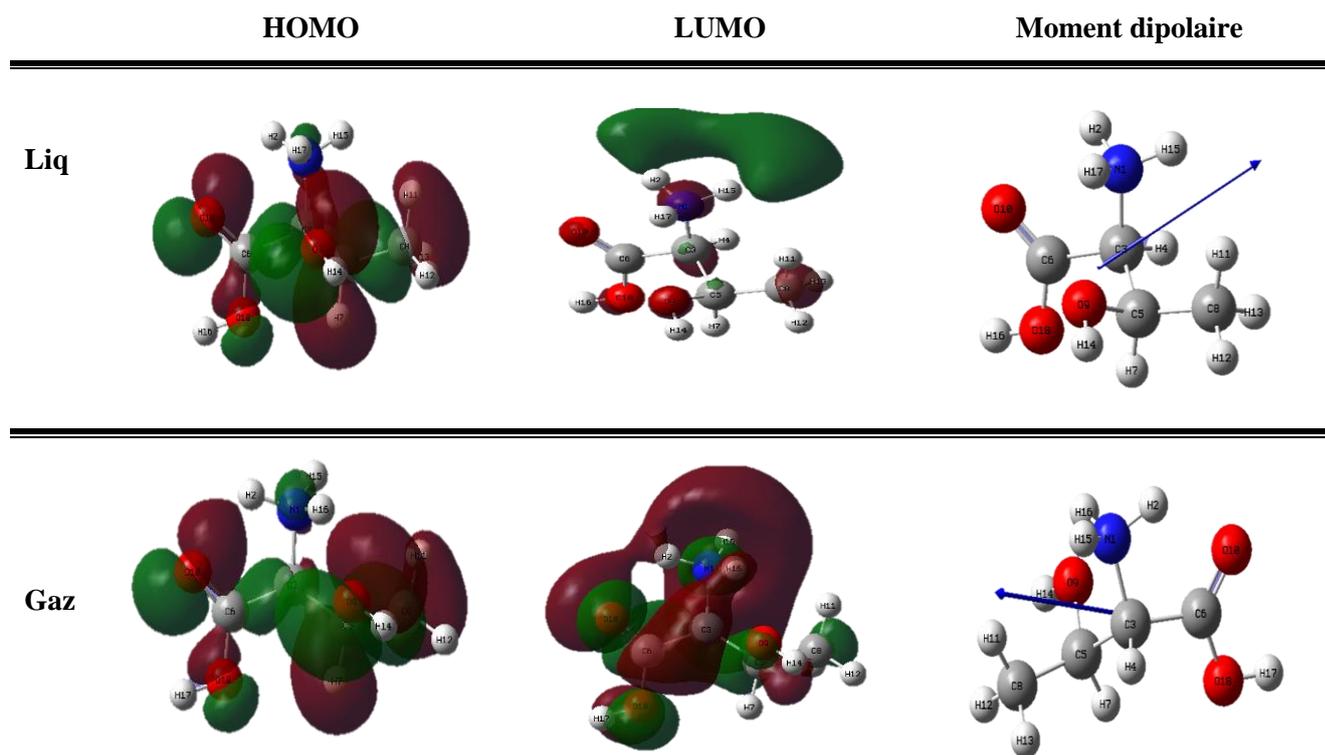


Figure III.11 : Orbitales frontières HOMO, LUMO et moment dipolaire de la Thr dans sa forme protonée.

Les valeurs de  $\Delta E$  sont plus petites en phase gaz par rapport à la phase liquide., dans la forme déprotonée de la **Thr**. Par contre les valeurs de la mollesse (s) sont plus grandes dans cette forme déprotonée en phase gazeuse.

Ceci, montre que la **Thr**, en phase gazeuse, est plus réactive quel que soit la forme de son existence.

Aussi, les valeurs de  $\Delta E$  et de la mollesse (s), montrent que la molécule de la **Thr** est plus réactive dans la forme déprotonée en phase gaz. Donc elle est facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son potentiel anticorrosif.

En phase liquide, les valeurs de  $\Delta E$  et (s), indiquent que la forme déprotonée de la **Thr** est plus réactive par rapport aux autres formes.

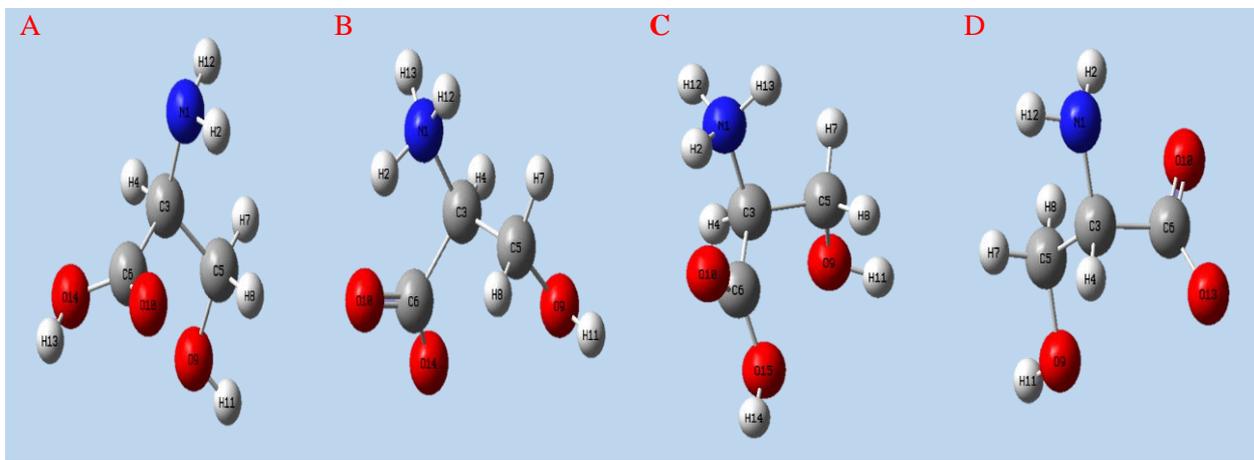
L'analyse des résultats de  $\Delta N$ , montre une bonne corrélation avec les valeurs des indices ( $\Delta E$ ) et (s). Ceci est confirmé par la valeur élevée de  $\Delta N$  de la **Thr** à sa forme déprotonée en phase gazeuse.

**Tableau III.8:** Les paramètres quantiques de la *Thr* en forme **neutre** (Moléculaire, Zwitterionique), **Protonée** et **déprotonée**.

Paramètres quantique	Neutre (0)				Protonée (+1)		Déprotonée (-2)	
	Moléculaire		Zwitterionique		Gaz	Liquide	Gaz	Liquide
	Phase gaz	Phase liq	Gaz	liquide				
ET (eV)	-19645,57983	-19576,53007	-19645,55548	-19645,97992	-19655,13436	-19657,95562	-19612,58573	-19618,76832
E <sub>LUMO</sub> (eV)	-0,628315844	-0,64219376	-1,11758041	-0,58913114	-5,606133832	-1,391329108	6,154447572	1,508066872
E <sub>HOMO</sub> (eV)	-6,808070204	-6,8845348	-6,73568735	-6,897324252	-10,73470408	-7,279919348	2,91708352	-7,67802506
Energie gap(eV)	6,17975436	6,24234104	5,618106936	6,308193112	5,128570248	5,88859024	3,237364052	9,186091928
Potentiel ionisation(I) (eV)	6,808070204	6,8845348	6,735687348	6,897324252	10,73470408	7,279919348	-2,91708352	7,678025056
Affinité (A) (eV)	0,628315844	0,64219376	1,117580412	0,58913114	5,606133832	1,391329108	-6,154447572	-1,50806687
Dureté (η) (eV)	3,08987718	3,12117052	2,809053468	3,154096556	2,564285124	2,94429512	1,618682026	4,593045964
Mollesse (s) (eV)	0,323637459	0,32039262	0,3559918	0,317047998	0,389972235	0,339639866	0,61778656	0,217720443
Potentiel chimique (μ) (eV)	-3,718193024	-3,76336428	-3,92663388	-3,743227696	-8,170418956	-4,335624228	4,535765546	-3,084979092
Electrophilicite (ω) (eV)	2,237137362	2,268846033	2,744421529	2,221199214	13,0164437	3,192213532	6,354913676	1,036033176
Electronégativité (χ) (eV)	3,718193024	3,76336428	3,92663388	3,743227696	8,170418956	4,335624228	-4,535765546	3,08497909
ΔN (eV)	0,531057836	0,518497099	0,547046568	0,51627657	-0,228215448	0,452464115	3,563320455	0,42619004
Moment dipolaire (Debye)	1,7994	2,1333	6,4974	14,7094	6,4974	9,0370	1,8575	10,0473

### III.5.4. La Sérine (Ser)

Les structures optimisées de la molécule **Ser**, de formule générale  $C_3H_7NO_3$ , sont présentées sur la **figure III.12**.

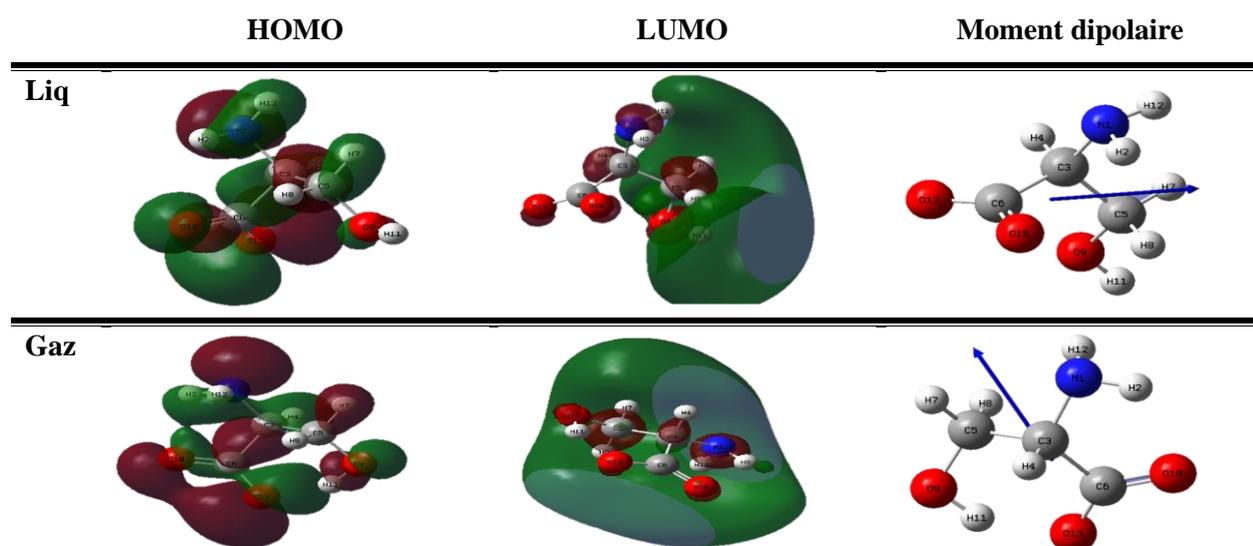


*Figure III.12 : Structures optimisées de la Ser :*

*A : Moléculaire . B : Zwitterionique . C : protonée . D : déprotonée*

#### III.5.4.1. Propriétés électro-énergétiques de la Ser

Les structures des orbitales **HOMO**, **LUMO** et le moment dipolaire de la Serine (**Ser**) dans sa forme déprotonée, obtenues par la méthode DFT, sont données dans la **figure III.13**, ci-après.



*Figure III.13: Orbitales frontières HOMO, LUMO et moment dipolaire de la Ser dans sa forme déprotonée.*

Les résultats, qui en découlent et qui sont mentionnés dans le tableau III.9, montrent les paramètres électro-énergétiques (paramètres quantiques) de **la Ser** dans toutes les formes : **neutre** (moléculaire et Zwitterionique), **cationique** (protonée) et **anionique** (déprotonée).

**Tableau III. 9: Paramètres quantiques de la Ser en forme neutre (Moléculaire, Zwitterionique), protonée et déprotonée**

Paramètres quantique	Neutre (0)				Protonée (+1)		Déprotonée (-1)	
	Moléculaire		Zwitterionique		Gaz	Liquide	Gaz	Liquide
	Phase gaz	Phase liq	Gaz	Liquide				
ET(eV)	-10857,11068	-10857,53193	-10857,32278	-10857,49792	-10866,69348	-10869,63882	-10842,70878	-10783,84443
E <sub>LUMO</sub> (eV)	-0,533891592	-0,61879178	-1,05526585	-0,41307209	-5,49728743	-1,257992268	2,84470172	-0,11211179
E <sub>HOMO</sub> (eV)	-7,086172756	-7,24345580	-7,46087649	-6,94684936	-12,26807774	-8,635873376	-1,88848504	-6,19036688
Energie gap (eV)	6,552281164	6,62466402	6,40561064	6,533777276	6,77079031	7,377881108	4,73318676	6,07825509
Potentiel ionisation (I) (eV)	7,086172756	7,243455804	7,46087649	6,946849364	12,26807774	8,635873376	1,8884850	6,19036688
Affinité (A) (eV)	0,533891592	0,618791784	1,05526585	0,413072088	5,49728743	1,257992268	-2,84470172	0,11211179
Dureté (η) (eV)	3,276140582	3,31233201	3,20280532	3,266888638	3,38539515	3,688940554	2,36659338	3,03912755
Mollesse (s) (eV)	0,305237207	0,301902103	0,31222628	0,306101649	0,295386492	0,271080541	0,42254830	0,32904180
Potentiel chimique (μ) (eV)	-3,810032174	-3,93112379	-4,25807117	-3,67996073	-8,88268259	-4,946932822	0,47810834	-3,15123934
Electrophilicité (ω) (eV)	2,215464325	2,332757441	2,83051392	2,072631247	11,65329989	3,316961061	0,04829465	1,63374344
Electronégativité (χ) (eV)	3,810032174	3,931123794	4,25807117	3,679960726	8,88268259	4,946932822	-0,47810834	3,15123934
ΔN (eV)	0,486848434	0,46325009	0,428051124	0,508134749	-0,27805950	0,27827328	1,57993097	0,63320157
moment dipolaire (Debye)	2,3963	3,5609	5,2444	13,4672	5,2022	10,7409	3,8287	12,1605

Les valeurs de ΔE sont plus petites en phase gaz par rapport à la phase liquide. et pour toutes les formes de **Ser**. Par contre les valeurs de la mollesse (s) sont plus grandes dans la phase gazeuse.

Ceci, montre que la **Ser**, en phase gazeuse, est plus réactive quel que soit la forme de son existence.

Aussi, les valeurs de  $\Delta E$  et de la mollesse (s), montrent que la molécule de la **Ser** est plus réactive dans la forme déprotonée en phase gaz. Donc elle est facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son activité inhibitrice de la corrosion.

En phase liquide, les valeurs de  $\Delta E$  et (s), indiquent que la forme déprotonée de la **Ser** est plus réactive par rapport aux autres formes.

L'analyse des résultats obtenus a mis en évidence l'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs des indices  $\Delta N$ ,  $\Delta E$  et **S**. Ceci est confirmé par la valeur élevée de  $\Delta N$  de la **Ser** à sa forme déprotonée en phase gazeuse.

### III.5.5. Comparaison des résultats

#### III.5.5.1. Phase liquide

Le tableau III.10, montre quelques indices de réactivité des acides aminés étudiés *en formes : protonée, neutre (Moléculaire, Zwitterionique) et déprotonée et dans la Phase liquide.*

**Tableau III.10:** Paramètres quantique des acides aminés en formes : *protonée, neutre (Moléculaire, Zwitterionique) et déprotonée et dans la Phase liquide.*

	Neutre (0)								Protone (+)				Déprotonée (-)			
	Moléculaire				Zwitterionique											
Aa Paramètre	Cys	Met	Thr	Ser	Cys	Met	Thr	Ser	Cys	Met	Thr	Ser	Cys	Met	Thr	Ser
$\Delta E$ (eV)	6.242	6.625	6.495	6.624	6.308	5.906	6.495	6.533	5.888	6.373	6.571	7.377	9.186	6.080	6.033	6.078
Mollesse (S) (eV)	0.320	0,302	0,308	0,302	0,317	0,338	0,308	0,306	0.339	0,313	0,304	0,271	0.217	0,328	0,331	0,329
$\Delta N$ (eV)	0,518	0,475	0,486	0,463	0,516	0,619	0,498	0,508	0,452	0,407	0,354	0,278	0,426	0,636	0,621	0,633
$M$ (Debye)	2.133	3,412	5.813	3.561	14,70	11.48	13,74	13.46	9.037	10.72	5.400	10,74	10.04	13.17	12.62	12.16

Les résultats obtenus dans la phase liquide ont montré :

- **Forme neutre (0) moléculaire** : on a obtenu le classement, par ordre croissant de l'activité anticorrosive, selon les valeurs les plus faibles de l'énergie gap ( $\Delta E$ ), suivant :

***Met ≤ Ser < Thr < Cys.***

*Ce classement est valable, selon les valeurs les plus élevées de la mollesse(s).*

- **Forme neutre (0) zwitterionique** : le classement, par ordre croissant de l'activité anticorrosive, selon les valeurs les plus faibles de l'énergie gap ( $\Delta E$ ), est le suivant :

***Ser < Thr < Cys < Met.***

*Ce classement est valable, selon les valeurs les plus élevées de la mollesse(s).*

- **Forme protonée (+)** : le classement, par ordre croissant de l'activité anticorrosive, selon les valeurs les plus faibles de l'énergie gap ( $\Delta E$ ), est le suivant :

***Ser < Thr < Met < Cys.***

*Ce classement est valable, selon les valeurs les plus élevées de la mollesse(s).*

- **Forme déprotonée (-)** : le classement, par ordre croissant de l'activité anticorrosive, selon les valeurs les plus faibles de l'énergie gap ( $\Delta E$ ), est le suivant :

***Cys < Met ≤ Ser < Thr.***

*Ce classement est valable, selon les valeurs les plus élevées de la mollesse(s).*

Notons ici, que les valeurs de  $\Delta N$ , reflètent la force d'adsorption du composé sur la surface métallique.

En effet, si  $\Delta N < 3.6$  ev, la molécule possède une plus grande aptitude à donner des électrons et donc une bonne adsorption sur la surface métallique [58]. Plus la valeur de  $\Delta N$  est grande, plus l'adsorption (chimique ou physique) est forte.

En ce qui concerne le moment dipolaire ( $\vec{M}$ ), **la forme zwitterionique** de la Cys, présente les valeurs les plus élevées par rapport aux autres formes ; donc une polarité plus grande.

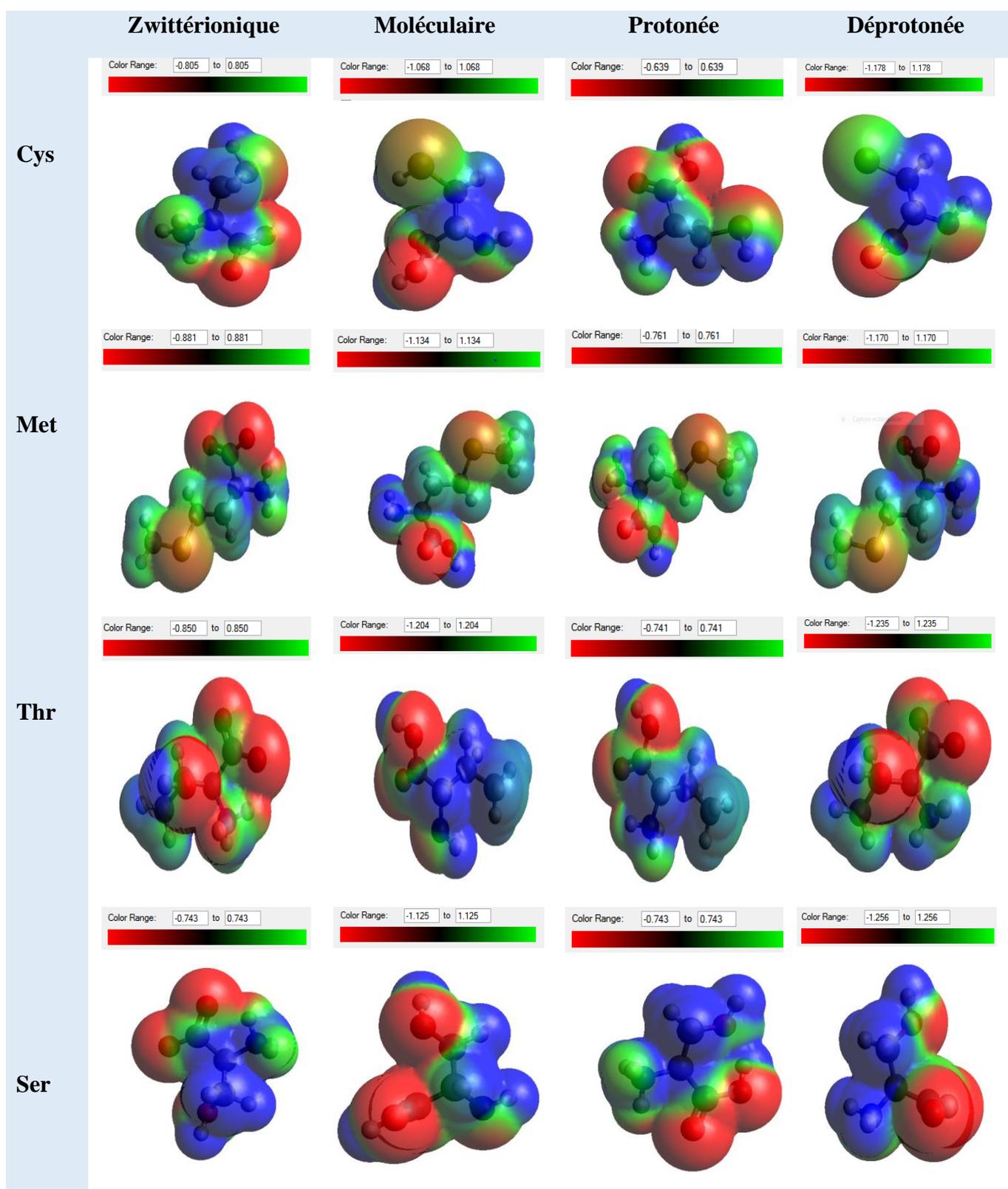
- Pour la méthionine, **la forme déprotonée de Met**, présente les valeurs les plus élevées du moment dipolaire par rapport aux autres formes ; donc une polarité plus grande.
- Pour la Thréonine, **les formes zwitterionique et déprotonée de Thr**, présentent les valeurs les plus élevées du moment dipolaire par rapport aux autres formes ; donc une polarité plus grande.
- Pour la Sérine, **les formes zwitterionique et déprotonée de Ser**, présentent les valeurs les plus élevées du moment dipolaire par rapport aux autres formes ; donc une polarité plus grande.

### III.5.6. Potentiel électrostatique

Le ESP est lié à la densité électronique et est un descripteur très utile dans la détermination des sites pour les réactions électrophiles et nucléophiles ainsi que pour les interactions de liaison hydrogène. Le potentiel électrostatique est également bien adapté pour analyser les processus basés sur la « reconnaissance » d'Une molécule par une autre. Pour prédire les sites réactifs d'attaque électrophile et nucléophile pour la molécule étudiée. Le ESP à la géométrie optimisée B3LYP / 6-31G++ (d, p) a été calculé. La région négative (rouge) du ESP était liée à la réactivité électrophile et la région positive (bleue) à la réactivité nucléophile (*figure. III.14*)

D'après les résultats obtenus la région négative est principalement sur les atomes en rouge. La valeur potentielle électrostatique des Aa choisis indiquant un site possible pour une attaque électrophile :

- Cystéine : en forme Zwitterionique négative est -0.805a.u. La forme moléculaire -1.068a.u la forme protonée -0.639a.u et la forme déprotonée -1.178
- Méthionine : en forme Zwitterionique négative est -0.881a.u. La forme moléculaire -1.134a.u la forme protonée -0.761 a.u et la forme déprotonée -1.170
- Thréonine : en forme Zwitterionique négative est -0.850a.u. La forme moléculaire -1.204a.u la forme protonée -0.741 a.u et la forme déprotonée -1.235
- Sérine : en forme Zwitterionique négative est -0.743 a.u. la forme moléculaire -1.125a.u la forme protonée -0.743 a.u et la forme déprotonée -1.256



**Figure. III.14 :** Potentiel électrostatique des Aa en forme (Zwitterionique, Moléculaire, Protonée et Déprotonée).

### III.5.7. Indices de Fukui

L'utilisation de l'analyse des **charges de Chelpg** pour estimer les centres 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 y a un accord général que l'hétéroatome chargée plus négativement, le plus est sa capacité à s'adsorber sur la surface métallique par une réaction de type donneur- accepteur pour former une liaison de coordination.

Les charges de Chelpg des atomes ont été calculées et sont regroupées dans les tableaux. III.11, III.12, III.13 et III.14.

#### III.5.7.1. La Serine

*Tableau III.11: Indices de Fukui de Ser*

Atomes	P(N)	P (N+1)	P (N-1)	f+	f-	f0
<b>N1</b>	-0,567954	-0,56969	1,457604	-0,001734	-2,025558	-1,013646
<b>H2</b>	0,347161	0,380942	-0,11885	0,033781	0,466012	0,2498965
<b>C3</b>	0,143671	0,114917	-0,18134	-0,02875	0,325006	0,148126
<b>H4</b>	0,055748	0,142971	-0,04283	0,087223	0,098574	0,0928985
<b>C5</b>	0,404116	0,216852	0,895565	-0,18726	-0,491449	-0,3393565
<b>C6</b>	0,840195	0,693507	0,870041	-0,14669	-0,029846	-0,088267
<b>H7</b>	-0,01398	0,088476	-0,20594	0,102456	0,191956	0,147206
<b>H8</b>	-0,02612	0,061811	-0,18784	0,08793	0,161725	0,1248275
<b>O9</b>	-0,78039	-0,55821	-0,86264	0,222183	0,082249	0,152216
<b>O10</b>	-0,80951	-0,55603	-0,9272	0,253484	0,117691	0,1855875
<b>H11</b>	0,469534	0,490255	0,413377	0,020721	0,056157	0,038439
<b>H12</b>	0,360273	0,420894	-1,01185	0,060621	1,372122	0,7163715
<b>H13</b>	0,389879	0,397299	-0,24265	0,00742	0,632526	0,319973
<b>O14</b>	-0,81262	-0,324	-0,85546	0,48862	0,042835	0,2657275

## III.5.7.2. La Thréonine

Tableau III. 12: Indices de Fukui de la Thr.

Atomes	P(N)	P (N+1)	P (N-1)	f+	f-	f0
<b>N1</b>	-0,32364	-0,39048	1,588937	-0,066839	-1,912580	-0,98971
<b>H2</b>	0,298217	0,356645	-0,177948	0,058428	0,476165	0,267297
<b>C3</b>	0,074876	0,103587	0,071903	0,028711	0,002973	0,015842
<b>H4</b>	0,043939	0,114332	-0,192008	0,070393	0,235947	0,15317
<b>C5</b>	0,436854	0,323693	0,75301	-0,11316	-0,31616	-0,21466
<b>C6</b>	0,839850	0,657411	0,850802	-0,18244	-0,01095	-0,0967
<b>H7</b>	-0,008330	0,067899	-0,147834	0,076229	0,139504	0,107867
<b>C8</b>	-0,335106	-0,35125	0,381398	-0,01614	-0,7165	-0,36632
<b>O9</b>	-0,762603	-0,74322	-0,991919	0,019382	0,229316	0,124349
<b>O10</b>	-0,801377	-379020	-0,911312	-379019	0,109935	-189510
<b>H11</b>	0,089722	0,114305	-0,195266	0,024583	0,284988	0,154786
<b>H12</b>	0,099334	0,127955	-0,120205	0,028621	0,219539	0,12408
<b>H13</b>	0,087050	0,10853	-0,203713	0,02148	0,290763	0,156122
<b>H14</b>	0,459388	0,490687	0,44821	0,031299	0,011178	0,021239
<b>H15</b>	0,322954	0,372087	-1,108829	0,049133	1,431783	0,740458
<b>H16</b>	0,295717	0,358586	-0,166067	0,062869	0,461784	0,262327
<b>O17</b>	-0,81684	-0,33175	-0,879161	0,485095	0,06232	0,273708

## III.5.7.3. La Cystéine

Tableau III. 13: Indices de Fukui de CYS

Atomes	P(N)	P (N+1)	P (N-1)	f+	f-	f0
<b>N1</b>	-0,556233	-0,592512	1,382042	-0,036279	-1,938275	-0,987277
<b>H2</b>	0,350822	0,369839	-0,100382	0,019017	0,451204	0,2351105
<b>C3</b>	0,443023	0,311051	0,007871	-0,13197	0,435152	0,15159
<b>H4</b>	-0,038991	0,087114	-0,144216	0,126105	0,105225	0,115665
<b>C5</b>	-0,188539	-0,121403	0,573038	0,067136	-0,76158	-0,3472205
<b>C6</b>	0,737875	0,645952	0,829376	-0,09192	-0,0915	-0,091712
<b>H7</b>	0,124593	0,138686	-0,148396	0,014093	0,272989	0,143541
<b>H8</b>	0,107854	0,115987	-0,150346	0,008133	0,2582	0,1331665
<b>S9</b>	-0,374555	0,096084	-0,482132	0,470639	0,107577	0,289108
<b>O10</b>	-0,805468	-0,620642	-0,924767	0,184826	0,119299	0,1520625
<b>H11</b>	0,219236	0,256779	0,141115	0,037543	0,078121	0,057832
<b>H12</b>	0,377830	0,400969	-0,934812	0,023139	1,312642	0,6678905
<b>H13</b>	0,341470	0,407827	-0,229722	0,066357	0,571192	0,3187745
<b>O14</b>	-0,738916	-0,49573	-0,818669	0,243186	0,079753	0,1614695

## III.5.7.4. La Méthionine

Tableau III.14. Indices de Fukui de la Met

Atomes	P(N)	P (N+1)	P (N-1)	f+	f-	f0
N1	-0,490927	-0,411902	1,739236	0,079025	-2,230163	-1,075569
H2	0,337014	0,31808	-0,165495	-0,01893	0,502509	0,2417875
C3	0,08307	0,180288	-0,466966	0,097218	0,550036	0,323627
H4	0,063689	0,061218	-0,026694	-0,00247	0,090383	0,043956
C5	0,063465	-0,134038	0,434581	-0,1975	-0,37112	-0,2843095
C6	0,825759	0,729291	0,992914	-0,09647	-0,16716	-0,1318115
H7	0,078695	0,095336	-0,090309	0,016641	0,169004	0,0928225
H8	0,052800	0,08036	-0,116705	0,02756	0,169505	0,0985325
C9	-0,396938	0,05427	0,06585	0,451208	-0,46279	-0,00579
O10	-0,792998	-0,67866	-0,934136	0,114338	0,141138	0,127738
H11	0,250272	0,154123	0,163008	-0,09615	0,087264	-0,0044425
H12	0,185705	0,090055	-0,021887	-0,09565	0,207592	0,055971
S13	-0,288137	0,133626	-0,528512	0,421763	0,240375	0,331069
C14	-0,226984	-0,061832	0,408169	0,165152	-0,63515	-0,2350005
H15	0,109833	0,104218	-0,075907	-0,00561	0,18574	0,0900625
H16	0,162745	0,12035	-0,028805	-0,0424	0,19155	0,0745775
H17	0,099792	0,090188	-0,090542	-0,0096	0,190334	0,090365
H18	0,373407	0,36433	-1,106866	-0,009077	1,480273	0,735598
H19	0,334931	0,341973	-0,237062	0,007042	0,571993	0,2895175
O20	-0,82519	-0,631272	-0,913873	0,193921	0,08868	0,1413005

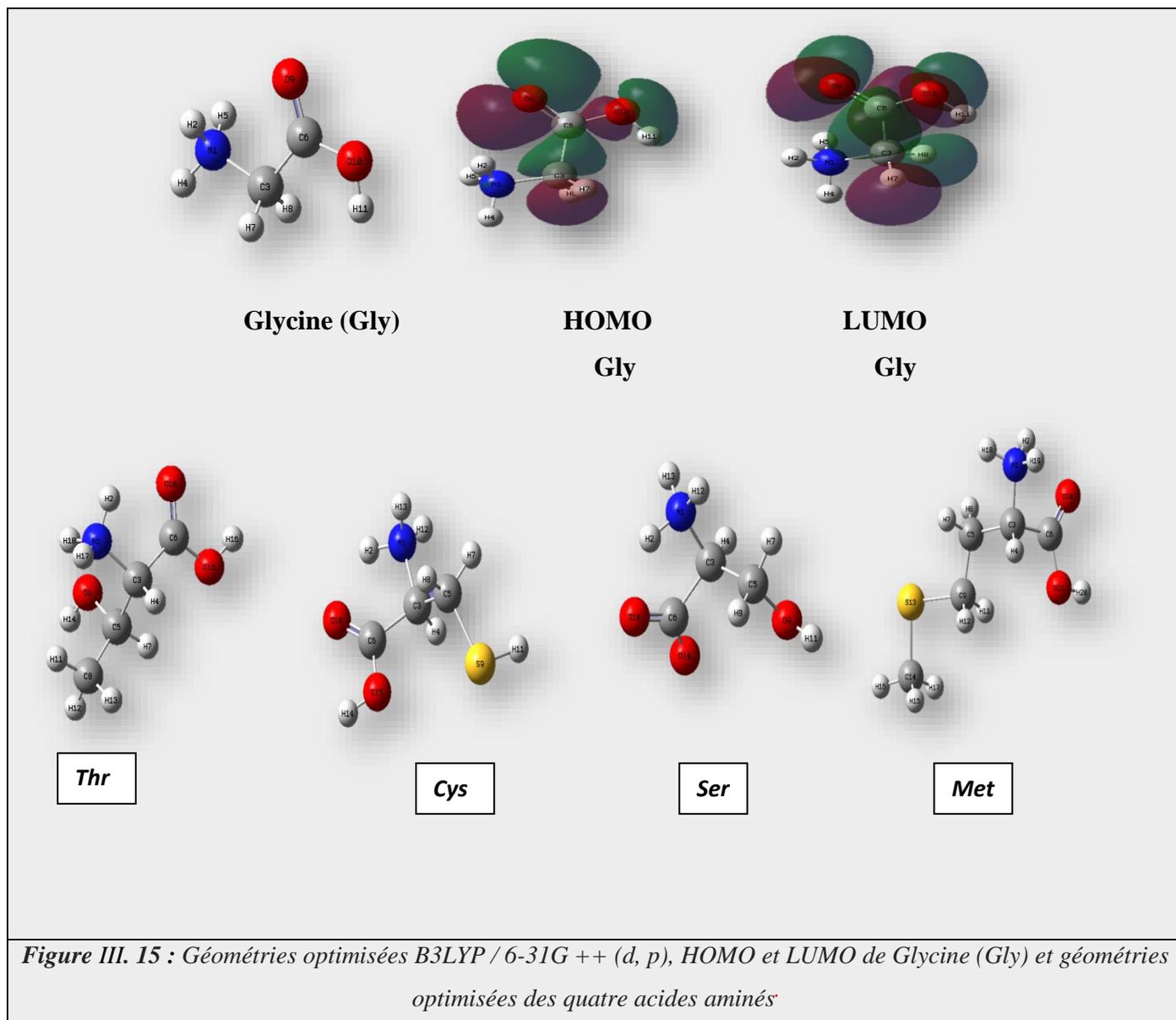
L'examen de ces résultats montre que tous les hétéroatomes ont des charges négatives. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface des métaux.

À partir des valeurs des tableaux III.12. III.13. III.14. III.15. il est possible d'observer que tous les atomes d'azote et d'oxygène présentent un excès considérable de charge négative pour tous les acides aminés choisis, et des charges négatives autour de quelques atomes de carbone, ceci montre que ces atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption de fer.

En conséquence, les molécules d'acides aminés peuvent être adsorbées sur la surface d'acier par l'utilisation des centres actifs tout en diminuant la vitesse de corrosion.

## III.5.8. Evaluation théorique de l'efficacité l'inhibition de la corrosion des acides aminés étudiés

## III.5.8.1- forme protonée liquide



**Tableau III.15:** Paramètres chimiques quantiques pour la glycine et quatre acides aminés obtenus en utilisant la DFT au niveau B3LYP / 6-31 G ++ (d, p)<sup>[59]</sup>.

Molécules	E <sub>LUMO</sub> eV	E <sub>HOMO</sub> eV	Energie gap (ELUMO-EHOMO) eV	Potentiel d'ionisation (I)	Affinité électronique (A)
<b>Gly</b>	-0,31701514	-7,435841816	7,118826676	7,435841816	0,31701514
<b>Ser</b>	-1,257992268	-8,635873376	7,377881108	8,635873376	1,257992268
<b>Thr</b>	-1,38915218	-7,96048146	6,571329284	7,960481464	1,38915218
<b>Cys</b>	-1,391329108	-7,279919348	5,88859024	7,279919348	1,391329108
<b>Met</b>	-1,2198960	-7,5936691	6,37377309	7,5936691	1,2198960

Le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique (A) ont été calculés par le théorème de Koopmans entre les énergies de l'HOMO et du LUMO et l'affinité du potentiel d'ionisation et de l'électron, respectivement :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \text{ et } A = -E_{\text{LUMO}}$$

Les relations [59], ci-dessous, ont servi pour évaluer l'efficacité d'inhibition théorique ( $I_{\text{theo}}\%$ ) des différents acides aminés étudiés, en phase liquide et dans les différentes formes.

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

$$I_{\text{add}}\% = I_{\text{add}} \cdot I_{\text{Gly}}\% \dots \dots \dots \text{(III.2)}$$

$$I_{\text{theor-x}}\% = I_{\text{Gly}}\% + I_{\text{add}} \dots \dots \dots \text{(III.3)}$$

Où :  $I_{\text{Gly}}$  : Potentiel d'ionisation de glycine.

$I_x$  : Potentiel d'ionisation d'acide aminée.

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

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

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

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

**Tableau III.16** : Calcul de l'efficacité d'inhibition (%) pour la Glycine et les quatre acides aminés<sup>[56]</sup>.

Molécules	I add	Ie <sub>add</sub> %	Efficacité d'inhibition (%)	
			Théorique (Ie <sub>theor</sub> %)	Expérimental
<b>Gly</b>	9,0097607	0	30,5	0
<b>Ser</b>	8,6358736	1,265690	31,76569012	-
<b>Met</b>	7,5936691	4,7937783	35,2937783	-
<b>Thr</b>	7,9604814	3,5520386	34,05203866	-
<b>Cys</b>	7,2799193	5,8558894	36,35588946	-

D'après les résultats du tableau III-16, nous remarquons que l'efficacité d'inhibition (%) suit l'ordre suivant :

**Cys>Met>Thr>Ser> Gly.**

La meilleure valeur, théorique, de l'efficacité d'inhibition de Cys est peut-être liée à la présence du groupement thiol (-SH) s dans la chaîne latérale.

Aussi la prédominance de l'efficacité de Cys et Met par rapports Thr et Ser et liée à la présence de l'hétéroatome du soufre(S) dans la chaîne latérale.

*Conclusion générale*

*&*

*Perspectives*

L'objectif de ce mémoire est de présenter des calculs théoriques par la méthode DFT et de traiter les caractéristiques électro-énergétiques d'une catégorie des substances biochimiques, en l'occurrence des acides des acides aminés à chaîne latérale hydroxylée et soufrée : Cystéine (Cys), Méthionine (Met), Sérine (Ser) et la Thréonine (Thr) ; dans le but est de prédire leurs propriétés anticorrosives.

A l'aide du logiciel **GAUSSIAN 09 W Révision-D.01-SMP** 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 spatiales (3D) ont été visualisées à l'aide du programme **GausView06**.

Selon la théorie des orbitales frontières, le paramètre  $E_{HOMO}$  est souvent associé à la capacité de donner des électrons d'une molécule. Les valeurs élevées d' $E_{HOMO}$  indiquent que la molécule a une tendance à donner des électrons. La molécule possédant la plus grande énergie HOMO était et la cystéine (2,91708352eV) dans sa forme déprotonée en phase gaz, ensuite la Méthionine (-1,55296601eV) dans sa forme déprotonée en phase liquide. Se sont alors les molécules qui ont un pouvoir donneur des électrons le plus important par rapport aux autres molécules. Par contre,  $E_{LUMO}$  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' $E_{LUMO}$ .

Plus l' $E_{LUMO}$  est grande, plus il est facile d'accepter les électrons. Sur la base des valeurs d' $E_{LUMO}$ , la molécule de la cystéine présente une valeur de (6,154447572eV) dans sa forme déprotonée en phase gaz, suivie de Méthionine avec une valeur (2,84470172eV) dans sa forme déprotonée en phase gaz.

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

Les valeurs du moment dipolaire montrent que la cystéine, dans sa forme neutre zwitterionique en phase liquide, est le plus grand par rapport aux autres molécules.

L'analyse des charges Chelpg montre que les atomes O et N possèdent des charges négatives, donc ils sont susceptibles de recevoir des attaques électrophiles. Cependant l'atome avec une charge positive qui lui 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 étudiés dans les trois formes (protonée, neutre (moléculaire et Zwitterionique) et déprotonée).

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, en phase liquide et sous la forme protonée, en tenant en compte la glycine, comme molécule de référence de base, montre des résultats prévisionnels intéressants.

Dans ce sens, en phase liquide et sous la forme protonée, la cystéine (Cys) s'avère le meilleur inhibiteur, en comparaison aux autres acides aminés étudiés.

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

- Elargir l'étude par DFT pour avoir l'effet des solvants polaire et apolaire.
- 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] -H. T. Ngoc Phuong, 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] -D.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] -F. Bouklihacene, Thèse de doctorat, université Abou-bekr Tlemcen, 2016, Algérie.
- [6] - J.A. McCammon, S.C. Harvey: *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*, Cambridge, 1987.
- [7] - I.Daoud, Thèse de doctorat, université Abou-bekr Tlemcen, 2015, Algérie
- [8] -D.Berbouche, Mémoire de Master, université Med Khider Biskra, 2013-2014, Algérie
- [9] -C. Corminboeuf, F.Tran, J.Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem*.762, 2006
- [10] -M. Orio, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. France.
- [11] -M. Medjdoub ; A.Ghomri, Thèse de doctorat, université Abou-bekr Tlemcen, 2011-2012, Algérie.
- [12] -C. Benchikh, mémoire de Master en Chimie Pharmaceutique, université de Biskra ,2013
- [13] -D. Schneider ET C. L. Schmidt, *Biochim. Biophys. Acta*. 1710, 1 2005.
- [14] -L. M. Hunsicker-Wang, A. Heine, Y. Chen, E. P. Luna, T. Todaro, Y. M. Zhang, P. A. Williams, D. E. McRee, J. Hirst, D. Stout, et J. A. Fee, *Biochemistry* 42, 7303, 2003.
- [15] - D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, Ed. JAI Press, 1988.
- [16] -K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1975
- [17] -R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.
- [18] -R. G. Parr, W. Wang, *Density Theory for atoms and Molecules*, Oxford
- [19] -M. J. S. DEWAR, *J. Mol. Struct (Theochem)*, 1989, 200, 301-323.
- [20] -Doucet, J.P. Weber, *J. Computer-aided molecular design: Theory and applications*, Academic Press, London, 1996, 266
- [21] - W.VanGunsteren, H. J Berendsen, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*29, 992. 1990.
- [22] -C. Corminboeuf, F.Tran, J.Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem*.762, 2006.
- [23] - C.K.Skylaris, thèse de doctorat, *The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry*, université de Cambridge, (1999).
- [24] -J.Pipek and P.Z.Mezey, *J. Chem. Phys.* 4916-4926, 90,1989.
- [25] -D.Sriram, Yogeess warip, MyneeduSN, SraswatV.*Bioorg Med Chem Lett*;16(8):2127-9,2006.
- [26] - T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua, B. Li. *Thin solid Films*, 515,4080 ,2007.
- [27] -Y. Yi, X. Q. Wei, M.G. Xie, Z.Y. Lu.*Chinese Chemical Letters*, 15,525 ,2004.
- [28] - T. Shamspur, I. Sheikhsheoiaie, M. Mashhadizah, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 476,2005
- [29] -S. Sadeghi, M. Eslahi, M.A. Naseri, H. Naeimi, H. Sharghi, A. Shameli, *Electroanalysis*, 15 1327,2003.
- [30] -B. Miehlich, A.Savin, A. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*200-206, 157, 1989.
- [31] -A.D.Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648; b) C. Lee, W.Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev B*, 1988, 37, 785
- [32] -H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm.Suppl*, 3, 343, 1864.
- [33] -F. Basolo ,Benjamin, p. et R. C. Johnson, *The Chemistry of Metal complexes*, 8, 1964.
- [34] -E. Keskioglu, A.B. Gunduzalp, S. Cete, F. Hamurcu, B. Erk, *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 634. 2008.
- [35] -G. Puthilibai, S. Vasudevan, S.K. Rani, G. Rajagopal, *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72,796,2009.
- [36] -N. Zemzem et M. Melouk, Mémoire de master, Université Djillali Bounaama de Khemis Miliana. 2013/2014.
- [37] -G.BerangerF.Dabosi, Ecole d'été du CNR, Pour le chapitre 1 jusqu'a 20, 1980.
- [38] -V.L.Snoeyink, and D.Jenkins, *Water chemistry*. New York: John Wiley and Sons, 1980.
- [39] -M.Charef, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, Alger, 2000.

- [40] -N. Le Bozec, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, 2000.
- [41] -H.Uhlig, Ed. Dunod, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6 1970.
- [42] -P.Olav Gartland, Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83, 1998.
- [43] -U.R.Evans, 73rd Arnold Edition London, 1992.
- [44] -J.Barralis et G. Maeder, 5eme édition, Nathan ,1990.
- [45] -I. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, 1970.
- [46] -F. Khoukhi, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie, 2008.
- [47] -J.M.Godinez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E.Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion, paper n° 04412, Houston, TX, 2004.
- [48] -P. Bommersbash, INSA Lyon, Décembre, pp 15 – 24, 2005.
- [49] -L.Touafri. Thèse de doctorat, université de mouloud mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2010.
- [50] -L. Stryer, Biochemistry, 3 édition, W. H Freeman and company, New York, 1988.
- [51] -A. Melquionde, Thèse de doctorat, université -Paris 7 - Denis Diderot, 2007.
- [52] -R. Srinivasan, G. Rose. PNAS, 1999, 96, 14258-14263.
- [53] - B. Sablonnière, Biochimie et Biologie moléculaire, 2006.
- [54] - N.Campbell, J.Reece, Biologie, 7<sup>eme</sup> édition; (ed) perrson, Paris, 2007.
- [55] -C.Kessous, Biochimie Structurale, 2006.
- [56] -H.R Obayes, G.H Alwan, A.H MJ Alobaidy, A.AHKad hum8, 21, 2014
- [57] -T. Clark A Handbook of Computational Chemistry, Wiley, New York (1985)
- [58] -A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill (1982)
- [59] -D. Young Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems, John Wiley & Sons (2001)

## Liste des tableaux

Tableau	I.1 :	Résultats et constatations expérimentaux.....	16
Tableau	I.2 :	Quelques logiciels de chimie quantique.....	26
Tableau	II.1:	Les principaux facteurs de corrosion.....	31
Tableau	II.2 :	Codage des acides aminés naturels.....	37
Tableau	II.3 :	Acides aminés essentiels et non essentiels.....	38
Tableau	II.4:	Les Constantes caractéristiques des différents acides aminés.....	42
Tableau	II.5 :	Les acides aminés à chaîne latérale hydroxylée soufrée, Choisis (Cys, Met, Ser, Thr)..	43
Tableau	III.1:	pH <sub>i</sub> des acides aminés et leur solubilité en fonction des valeurs du pH des milieux à 25°.....	45
Tableau	III.2:	Valeurs de pKa de différentes structures de la Cys en fonction du pH.....	47
Tableau	III.3:	Valeurs de pKa de différentes structures de la Met en fonction du pH.....	49
Tableau	III.4:	Valeurs de pKa de différentes structures de la Thr en fonction du pH.....	50
Tableau	III.5:	Valeurs de pKa de différentes structures de la Ser en fonction du pH.....	52
Tableau	III.6:	Les paramètres quantiques de la Cys en forme <b>neutre</b> (Moléculaire, Zwitterionique) <b>protonée, déprotonée</b> .....	55
Tableau	III.7 :	Les paramètres quantiques de la Met en forme <b>neutre</b> (Moléculaire, Zwitterionique) <b>protonée, déprotonée</b> .....	57
Tableau	III.8 :	Les paramètres quantiques de la Thr en forme <b>neutre</b> (Moléculaire, Zwitterionique), <b>protonée, déprotonée</b> .....	60
Tableau	III.9 :	Les paramètres quantiques de la Ser en forme <b>neutre</b> (Moléculaire, Zwitterionique), <b>protonée, déprotonée</b> .....	62
Tableau	III.10:	Les paramètres quantiques des AA en forme. <b>Neutre</b> (Moléculaire, Zwitterionique), <b>protonée, déprotonée en Phase liquide</b> .....	63
Tableau	III.11:	Les paramètres quantiques des AA en forme. <b>Neutre</b> (Moléculaire, Zwitterionique). <b>Protonée. Déprotonée en phase gaz</b> .....	56
Tableau	III.12:	Indice de Fukui de <b>la Ser</b> .....	67
Tableau	III.13 :	Indice de Fukui de <b>la Thr</b> .....	68
Tableau	III.14 :	Indice de Fukui de <b>la Cys</b> .....	69
Tableau	III.15 :	Indice de Fukui de <b>la Met</b> .....	70
Tableau	III.16:	Paramètres chimiques quantiques pour la glycine et quatre A.A obtenus en utilisant la DFT au niveau B3LYP / 6-31 G ++ (d, p). forme protonée liquide.....	72
Tableau	III.17 :	Calcule l'inhibition d'efficacité % pour la Glycine et les quatre A.A. forme protonée liquide. ....	73

## Liste des Figures

<b>Figure</b>	<b>II.1:</b>	Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°.....	<b>33</b>
<b>Figure</b>	<b>II.2 :</b>	Classement des inhibiteurs de corrosion.....	<b>34</b>
<b>Figure</b>	<b>II.3 :</b>	La structure d'un acide aminé.....	<b>36</b>
<b>Figure</b>	<b>II.4:</b>	Les acides aminés aliphatiques hydroxylés et soufre.....	<b>38</b>
<b>Figure</b>	<b>II.5 :</b>	Le caractère amorphe des acides aminés.....	<b>39</b>
<b>Figure</b>	<b>III.1:</b>	La solubilité des acides aminés en fonction des valeurs du pH des milieux.....	<b>46</b>
<b>Figure</b>	<b>III.2:</b>	Les courbes de pKa en fonction du pH pour les différentes structures de la Cys.....	<b>48</b>
<b>Figure</b>	<b>III.3:</b>	Les courbes de pKa en fonction du pH pour les différentes structures de la Met .....	<b>48</b>
<b>Figure</b>	<b>III.4:</b>	Les courbes de pKa en fonction du pH pour les différentes structures de la Thr.....	<b>51</b>
<b>Figure</b>	<b>III.5:</b>	Les courbes de pKa en fonction du pH pour les différentes structures de la Ser.....	<b>51</b>
<b>Figure</b>	<b>III. 6:</b>	Structure moléculaire optimisé de la Cys ; A : Moléculaire B : Zwitterionique, C : protonée, D : déprotonée.....	<b>53</b>
<b>Figure</b>	<b>III.7 :</b>	Orbitales frontières HOMO et LUMO et moment dipolaire de la Cys forme Moléculaire.....	<b>54</b>
<b>Figure</b>	<b>III.8:</b>	Structure moléculaire optimisé de la Met ; A : Moléculaire B : Zwitterionique, C : protonée, D : déprotonée.....	<b>56</b>
<b>Figure</b>	<b>III.9 :</b>	Orbitales frontières HOMO et LUMO et moment dipolaire de la Met forme Zwitterionique.....	<b>56</b>
<b>Figure</b>	<b>III.10:</b>	Structuré moléculaire optimisé de la Thr ; A : Moléculaire B : Zwitterionique, C : protonée, D : déprotonée.....	<b>58</b>
<b>Figure</b>	<b>III.11:</b>	Orbitales frontières HOMO et LUMO et moment dipolaire de la Thr forme protonée.	<b>59</b>
<b>Figure</b>	<b>III.12:</b>	Structure moléculaire optimisé de la Ser; A : Moléculaire B : Zwitterionique, C : protonée, D : déprotonée.....	<b>61</b>
<b>Figure</b>	<b>III.13:</b>	Orbitales frontières HOMO et LUMO et moment dipolaire de la Ser en forme déprotonée.....	<b>61</b>
<b>Figure</b>	<b>III.14:</b>	Potentiel électrostatique des AA en forme (Zwitterionique, Moléculaire, Protonée, Déprotonée).....	<b>66</b>
<b>Figure</b>	<b>III.15:</b>	Géométries optimisées B3LYP / 6-31G ++ (d, p), HOMO et LUMO de la (Gly) et géométries optimisées des quatre acide aminés. Forme protonée liquide.....	<b>71</b>

## Liste des abréviations

**Å°** : Angstrom (=10<sup>-10</sup>m).

**a.u.**: Unité atomique.

**Aa** : Acides aminés.

**B3LYP** : Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr.

**CI** : Configuration Interaction.

**CMI**: Concentration Minimale Inhibitrice.

**D** : Debye.

**DCI** : Dénomination Commune Internationale.

**DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

**DM** : Dynamique Moléculaire.

**eV** : électron volt.

**FMO**: Orbitales Moléculaires Frontières.

**HSAB**: Hard and Soft Acids and Bases.

**HF**: Hartree-Fock.

**HOMO**: Highest Occupied Molecular Orbital.

**LUMO**: lowest unoccupied molecular orbital.

**LogS** : logarithme de Solubilité dans l'eau.

**MM** : Mécanique Moléculaire.

**OM** : Orbitales Moléculaires.

**pH** : Potentiel hydrogène.

**QM** : Mécanique Quantique.

**S** : mollesse.

**ΔE**: Energie gap.

**ΔH** : variation d'enthalpies.

**ΔN** : Fraction d'électrons transférés.

**I** : Potentiel ionisation.

**A** : affinité électronique.

**Ie (%)** : efficacité inhibitrice en pourcentage.

**NH<sub>2</sub>**: Fonction amine.

**COOH**: Fonction carboxylique

**pHi** : point isoélectrique.

**Cys** : Cystéine.

**Met** : Méthionine.

**Ser** : Sérine.

**Thr** : Thréonine.