

Etude expérimentale et modélisation théorique sur l'impact d'inhibition des composés organiques phosphorés modèles et macromoléculaire

[Experimental study and theoretical modeling of the impact of inhibition of organic phosphorus compounds and macromolecular models]

Y. EL RHAYAM, R. ZIRAOU, and A. EL HARFI

Laboratoire de Chimie Organique & Macromoléculaire, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail,
B.P. 133, 14000 Kenitra, Maroc

Copyright © 2014 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the *Creative Commons Attribution License*, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: this work, we studied two types of compounds used in the protection of iron surface. The first type was performed on the organophosphate models, and the second based epoxy resins functional TGPO/HGAPPO. Thereafter we used the Quantitative Structure-Property Relationship Approach (QSPR) to connect The properties with descriptors to predict the polarization resistance to corrosion and inhibition of structures studied. To do this, we calculated the quantum chemical properties using the Gaussian 03 software hybrid B3LYP with 6-31 G (d) basis set with the aim of comparing the polarization resistance of two epoxy resins with those of phosphorus two organic phosphorus inhibitors. In addition, the electronic properties such as the highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied orbital (LUMO) energy and the molecular density were studied. We found as results of this study that the organophosphorus epoxy resin is very effective than the organic compounds studied.

KEYWORDS: QSPR, Quantum chemistry, polarization resistance.

RESUME: Dans ce travail, nous avons étudié deux types de composés utilisés dans la protection de surface du fer. Le premier type a été réalisé sur les composés organophosphorés modèles, et le deuxième à base des résines époxy fonctionnelles TGPO/HGAPPO. Par la suite nous avons utilisé l'approche Quantitative Relation Propriété -Structure (QSPR) en vue de relier les propriétés avec les descripteurs pour but de prédire la résistance de polarisation et l'inhibition de corrosion des structures étudiée. Pour ce faire, nous avons calculés les propriétés chimie de quantum en utilisant le logiciel gaussien 03 hybride B3LYP avec le 6-31 G(d) ensemble de base dans l'objectif de comparer la résistance de polarisation de deux résines époxydes phosphorées avec celles de deux inhibiteurs organiques phosphorés. En outre, les propriétés électroniques telles que la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO), plus bas, inoccupé orbital (LUMO) et l'énergie densité moléculaire ont été étudiées. Nous avons trouvé comme résultats de cette étude que la résine époxy organophosphorée s'avère très efficace que celle des composés organiques étudiés.

MOTS-CLEFS: QSPR, Chimie de quantum, Résistance de polarisation.

1 INTRODUCTION

Les méthodes chimiques de Quantum se sont déjà montré très utiles en déterminant la structure moléculaire aussi bien que l'élucidation de la structure ainsi que leur réactivité électronique [1]. Par ailleurs, il est devenu une approche courante pour effectuer des calculs chimiques de quantum dans les études d'inhibition de corrosion. Le concept d'évaluer l'efficacité

d'un inhibiteur de corrosion à l'aide de l'outil de chimie informatique est d'une valeur capitale afin d'accéder aux différents composés aya desnt propriétés attendues. Lorsque la corrélation entre la structure et la propriété est mise en évidence, tous les composés synthésisés ou prévus peuvent être aisément examinés selon la méthode chimie de quantum. [2, 3,4]. L'étude du processus de corrosion et leur inhibition par des composés organiques est un domaine de recherche très attrayant [5]. Beaucoup d'études expérimentales dans ce domaine ont montré que l'inhibition dépend principalement de certaines paramètres physico-chimiques ainsi que les propriétés électroniques de l'inhibiteur qui se rapportent aux effets stériques, la densité électronique des atomes donneurs, et le caractère orbitale [6,7, 8]. Récemment, la prédiction théorique de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion est devenue très primordiale selon l'approche de chimie.

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 MÉTHODOLOGIE DU CALCUL

Les calculs de chimie quantique ont été largement utilisés pour étudier les mécanismes de réaction. Ils ont été également prouvés être un outil très puissant pour l'étude des propriétés des molécules [18-19].

Dans ce travail, nous avons étudié la relation entre les paramètres de chimie quantique et la résistance de polarisation de certaines inhibiteurs aussi bien organiques (modèles) que macromoléculaires et ce, dans l'objectif d'atteindre leur efficacité. Les paramètres chimiques quantiques ont été calculés par la méthode semi-empirique à savoir, la méthode DFT, la méthode de trois composés de Becke de paramètre (B3LYP) en utilisant la base 6-31 G. Tous nos calculs ont été effectués par le logiciel gaussien 03.

2.2 SYNTHÈSE

Les composés organiques phosphorés modèles [9] le Bis (3-aminophényl)méthylphosphine oxide (BAPPO) et le Bis(3-diméthylamino phényl) méthyl phosphine oxide (MAMPO) [9] ont été préparés selon deux étapes (figure 1), à savoir la nitration d'oxyde de di-phenylmethylphosphine suivi par la réduction du composé dinitro de la diamine.

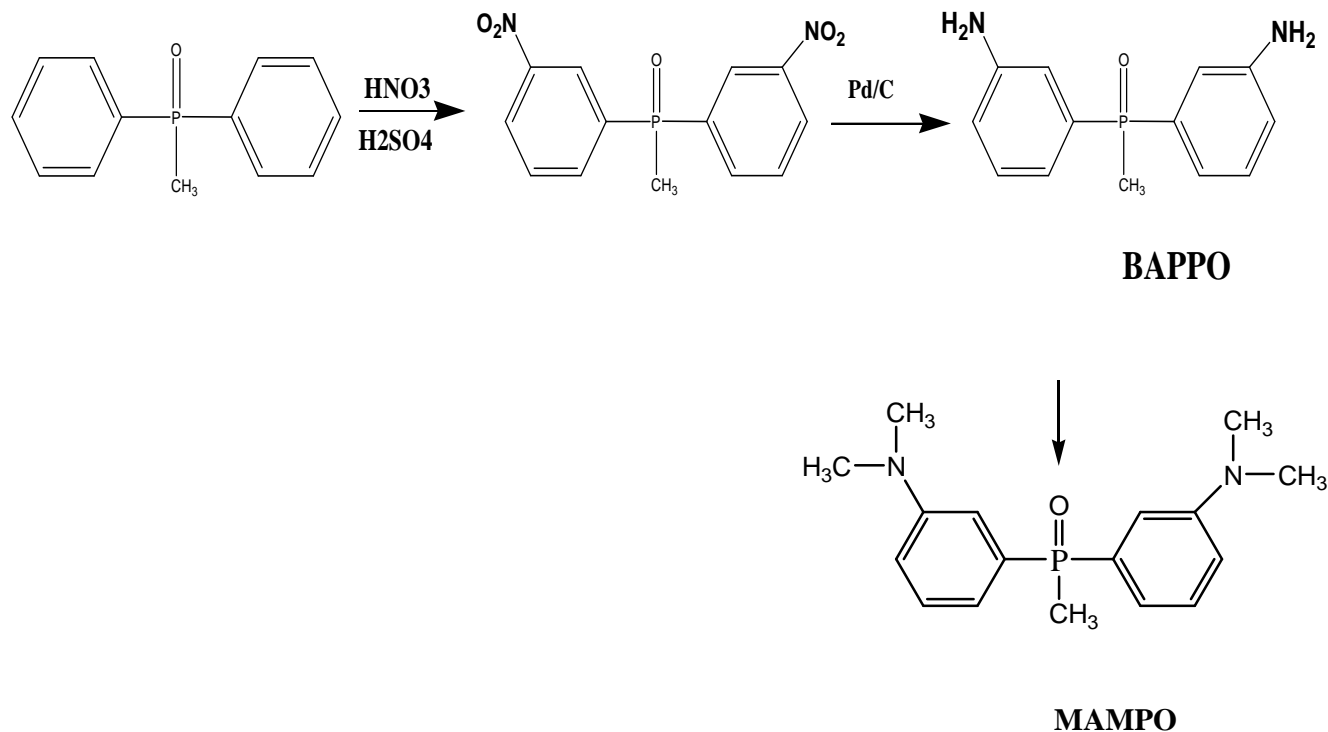


Figure1 : Préparation de composés organiques

La résine époxy organophosphorée TriGlycidyl Posphate Oxide TGPO a été synthétisée au laboratoire selon la réaction (Figure 2) de condensation de glycidol avec le composé correspondant en présence de triéthylamine. Tandis que la résine HexaGlycidylAmino phosphine Oxide (HGAPPO) a été obtenu selon deux étapes (en cours de publication).

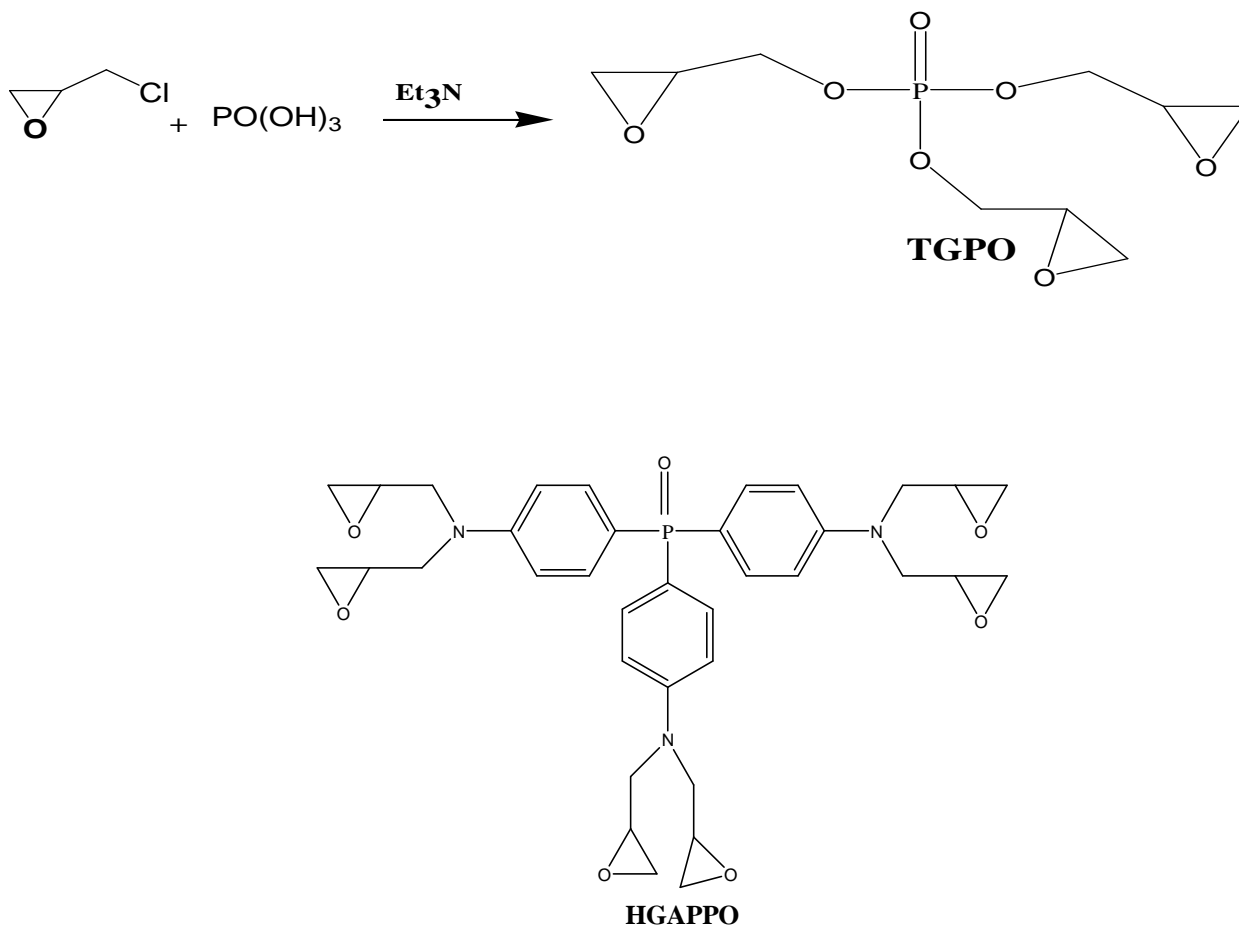


Figure2 : Préparation de composés époxy

3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 PARAMÈTRES QUANTUM CHIMIQUE

Les méthodes de chimie quantique et les techniques de modélisation moléculaire permettent de savoir d'un grand nombre de molécules et la réactivité. En effet l'utilisation des paramètres théoriques présente deux avantages principaux à savoir leur structure moléculaire, ainsi que leur mécanisme d'action [9].

Par ailleurs la présence qu'un atome de phosphore dans les structures étudiées a montré un effet majeur sur l'efficacité d'inhibition.

3.2 RÉSISTANCE DE POLARISATION

Le tableau 1 résume les valeurs expérimentales de la résistance de polarisation des composés organiques phosphorés modèles et macromoléculaire.

Tableau 1 : Valeurs de la résistance de polarisation expérimentale

Molécule	Résistance de polarisation expérimentale Rp
BAPPO	1070,00
MAMPO	2250,00
TGPO	6000,00
HGAPPO	3375,00

3.3 EFFICACITÉ INHIBITION

Le tableau 2 représente les résultats obtenus à partir d'une étude réalisée sur le substrat du fer a été étalé par des composés organophosphorés modèle et macromoléculaire a pour but de comparer leur efficacité d'inhibition.

Tableau 2 : Valeurs d'efficacité d'inhibition expérimentale

Molécule	Efficacité d'inhibition expérimentale (EI)
BAPPO	78,00
MAMPO	74,00
TGPO	83,00
HGAPPO	92,00

3.4 QUANTITATIVE RELATION STRUCTURE -PROPRIÉTÉ (QSPR)

Pour établir un modèle mathématique reliant la température expérimentale caractéristique de thermogrammes aux valeurs obtenues par l'étude quantique des descripteurs proposés (QSPR). Il nous a été appelé de calculer la corrélation entre chaque descripteur et chaque propriété.

Après la synthèse de la résine HexaGlycidyl AminoPhényl Phosphine Oxide suivi de sa réticulation avec les différents durcisseurs, nous avons revêtu cette dernière sur le support métallique (Fer) (Fig3).

Le diagramme d'impédance de l'acier recouvre du film à base de résine époxy durci avec différentes pourcentage est rassemblée dans le diagramme de Nyquist (figure3).

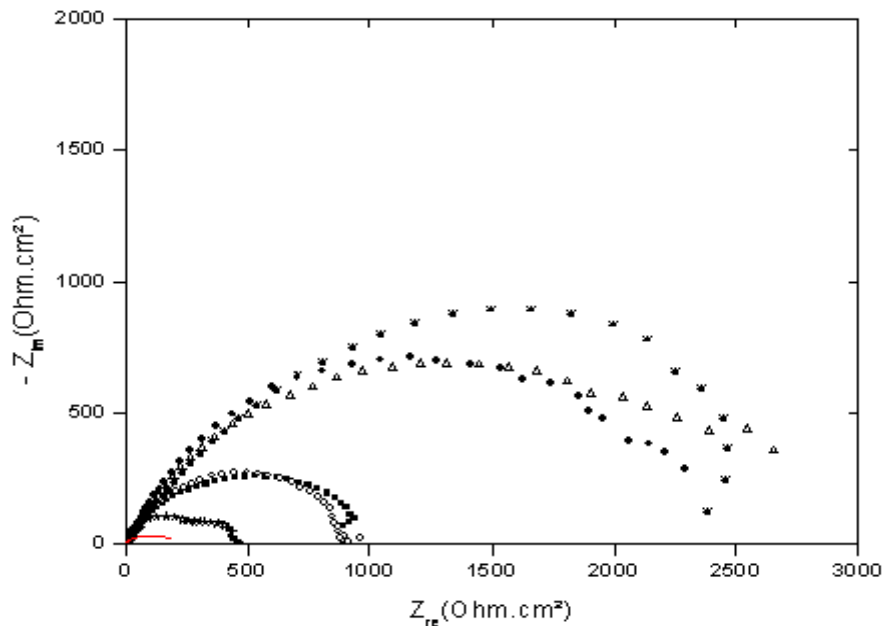


Figure3 : Diagramme de Nyquist de l'acier immergée dans une solution avec différentes concentrations du durcisseur HGAPPO

X EP est la fraction epoxy phosphore / durcisseur

- 100% Epoxy Phosphorus
- ◻ 75% Epoxy phosphorus
- △ 50% Epoxy phosphorus
- 30% Epoxy phosphorus
- * 20% Epoxy Phosphorus
- * 10% Epoxy phosphorus
- temoin

L'analyse de ces résultats révèle que :

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (Rt) deviennent plus importantes avec l'augmentation de fraction de durcisseur.

Le diagramme de l'impédance obtenue n'est pas sous forme de demi-cercle parfait, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence, dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses.

Lorsque la fraction époxy/durcisseur passe de 0,1 à 1, nous avons remarqué que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, peut être attribuée au processus de transfert de charge, est bien marqué. La valeur de l'impédance obtenue dans le cas de témoin est plus faible que celles obtenues expérimentalement dans notre étude.

Ce résultat traduit bien l'influence de l'inhibiteur à base de résine époxy sur le processus à l'interface substrat/époxy.

3.5 MODÉLISATION PAR RÉGRESSION MULTIPLE

Pour étudier l'influence de la propriété électronique sur l'efficacité de la résistance de polarisation, certains paramètres tels que l'énergie des orbitales moléculaires, EHOMO, ELUMO et le moment dipolaire (I) ont été réalisées. Les résultats obtenus par logiciel sont représentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Propriétés électroniques pour les inhibiteurs.

Molécule	EHOMO (eV)	ELUMO (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	Log P	Vi (cm ³ /mol)
BAPPO	-5,582	-0,405	5,177	3,455	2,229	177,892
MAMPO	-5,143	-0,263	4,880	4,651	2,343	216,610
TGPO	-7,287	0,966	8,253	3,469	2,103	155,157
HGAPO	-4,771	-0,179	4,592	2,971	2,615	443,519

3.5.1 RÉSISTANCE DE POLARISATION (Rp)

FORMULE GÉNÉRALE D'ÉQUATION MATHÉMATIQUE

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 \quad \text{Avec :}$$

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$: Sont des coefficients de la régression du modèle

X_1, X_2, X_3, X_4 : Sont des paramètres chimie quantiques

EQUATION DU MODÈLE

En utilisant le modèle de Régression Linéaire Multiple nous avons effectués la corrélation entre les paramètres chimie quantique et la résistance de polarisation. Les solutions de régression linéaire multiple (RLM) sont élucidées par l'équation 1.

$$R_p = -3891,43-529,35 * E_{\text{HOMO}} + 2513,62 * E_{\text{LUMO}} - 744,42 * \mu + 2877,25 * \text{Log P} \quad \text{Equation 1}$$

Le coefficient de corrélation R^2 correspondant est calculé à partir de l'équation formulée ci-dessus.

$$R^2 = 0,899$$

Le tableau 4 ci-après, représente les valeurs de la résistance de polarisation expérimentale et théorique de chacun des composés étudiés.

Tableau 4: Résultats expérimentaux et théoriques de R_p

Molécule	R_p (Théorique)	R_p (expérimentale)	Résidu	Résidu std.
BAPPO	1886,828	1070,000	-816,828	-0,705
MAMPO	1449,045	2250,000	800,955	0,691
TGP	5862,602	6000,000	137,398	0,119
HGAPO	3496,525	3375,000	-121,525	-0,105

Alors que la figure 4 représente la variation de résistance de polarisation expérimentale en fonction de polarisation théorique.

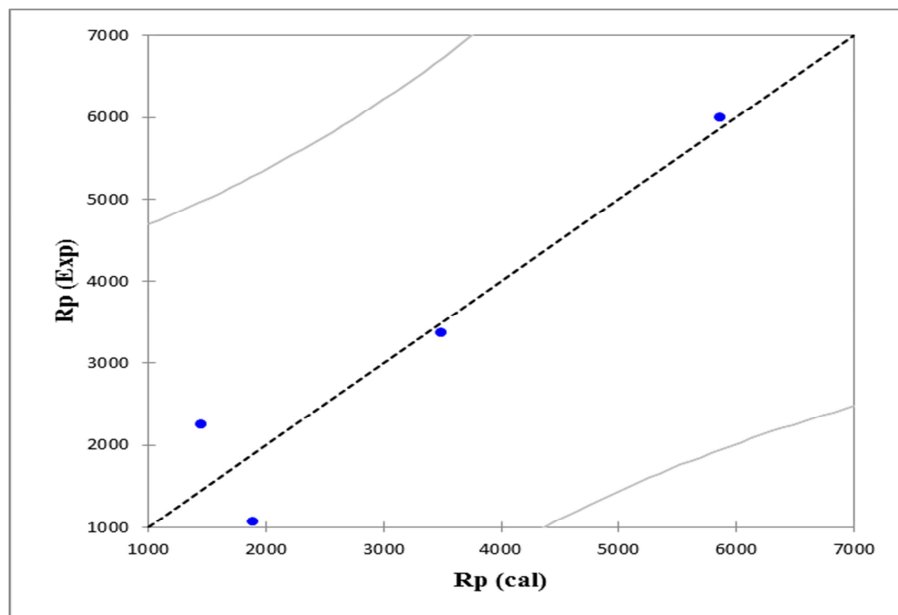


Figure 4: Variation de R_p (Exp) en fonction de R_p (Cal)

Le tableau 4 montre que la variation de la résistance expérimentale et théorique pour TGPO, DAPPO, MAMPO et HGAPO qu'il existe une forte relation entre les valeurs théorique et expérimentale. Ceci indique que ce modèle peut être utilisé pour prédire les propriétés de revêtement qui sont structurellement liées aux résines époxy étudiées.

3.5.2 EFFICACITÉ D'INHIBITION (EI)

CALCUL DE L'EFFICACITÉ D'INHIBITEUR (EI)

$E_{cal} = Ax_j + B$ avec A, et B sont des constantes obtenus par l'analyse de régression

x_j : Quantum chimique caractéristiques de la molécule j

L'analyse de la régression multiple permet de trouver les constantes de l'équation comme le mentionnée dans le tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres du modèle

Paramètres du modèle :	
Variable	%
β_0	72,661
β_1	0,046
β_2	3,660
β_3	-8,099
β_4	16,660

EQUATION DU MODÈLE

En utilisant le modèle de Régression Linéaire Multiple nous avons effectué entre les paramètres chimie quantique et l'efficacité d'inhibition. Les résultats de régression linéaire multiple sont élucidées par l'équation 2.

$$EI (\%) = 72,66 + 0,045 * E_{HOMO} + 3,65 * E_{LUMO} - 8,09 * \mu + 16,65 * \text{Log P} \quad \text{Equation 2}$$

Le coefficient de corrélation R^2 correspondant a été calculé à partir de l'équation ci-dessus.

$$R^2 = 0,966$$

Le tableau 6 représente les valeurs obtenues par la régression linéaire multiple (RLM) en comparaison avec les valeurs expérimentales.

Tableau 6 : Résultats des valeurs expérimentales et théoriques d'efficacité d'inhibiteur

Molécule	EI _{cal} (%)	EI _{Exp} (%)	Résidu	Résidu std.
BAPPO	80,07	78,000	-2,076	-0,832
MAMPO	72,829	74,000	1,171	0,469
TGP	82,803	83,000	0,197	0,079
HGAPO	91,21	92,000	0,709	0,284

La variation de l'efficacité d'inhibiteur expérimentale et théorique est donc représenté par la figure 5 qu'il existe une forte corrélation avec l'efficacité d'inhibiteur Exp et Cal, du fait que elle montre

les points sont allignées sur la droite représentative.

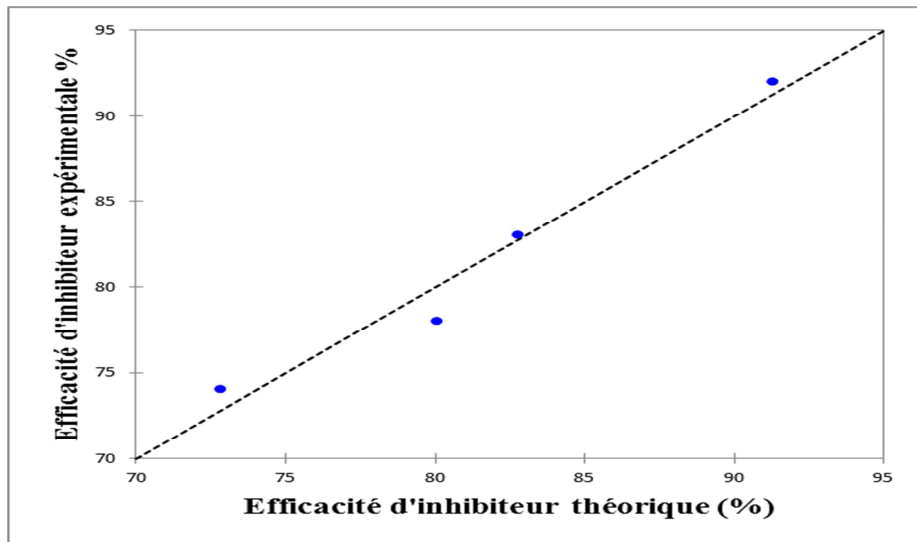
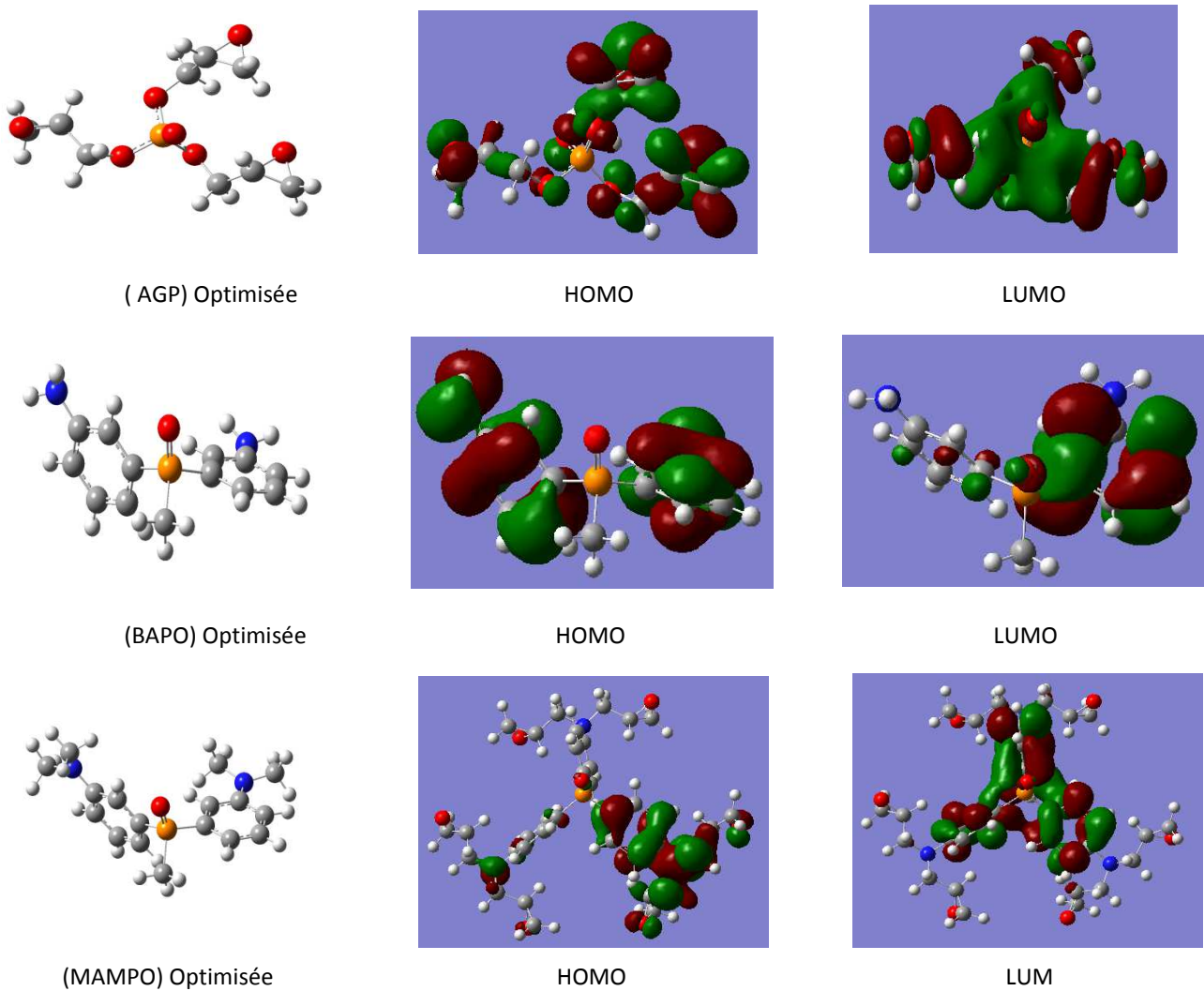


Figure 5: Variation de l'efficacité d'inhibiteur expérimentale en fonction de l'efficacité théorique

Les orbitales HOMO et LUMO des dérivés des résines organophosphorées sont présentées dans la figure 6. Ceci montre clairement que l'effet électronique régit le phénomène de revêtement de fer sur les systèmes époxy-diamine étudiés.



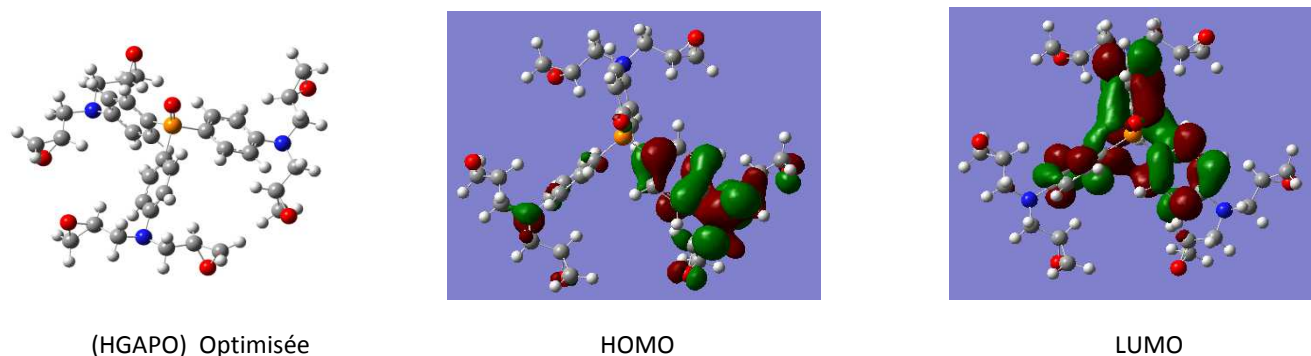


Figure 6 : Optimisation des structures des inhibiteurs étudiés.

4 CONCLUSION

Les mesures électrochimiques ont été utilisées pour étudier les caractéristiques d'inhibition de la corrosion de fer (résistance de polarisation et l'efficacité d'inhibition).

Dans ce travail, nous avons étudié l'impact de l'effet électronique sur les propriétés de revêtement substrat/epoxy d'une variété de résines époxydes dérivés phosphorés (HGAPPO) et des composés organiques modèles (BAPPO/MAMPO) comme inhibiteur de corrosion en vue d'établir un modèle QSPR pour calculer les valeurs d'une caractéristique de revêtement. Tous les résultats théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux. La distribution de la densité d'électrons influence bien sur les propriétés thermiques de la gamme de composés phosphorés étudiés.

RÉFÉRENCES

- [1] E. Kraka, D. Cremer, Computer design of anticancer drugs, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 8245–8264.
- [2] M. Karelson, V. Lobanov, Quantum chemical descriptors in QSAR/QSPR studies, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1027–1043.
- [3] A. Hinchliffe, *Modelling Molecular Structures*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [4] A. Hinchliffe, *Chemical Modelling From Atoms to Liquids*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [5] M. Bouayed, H. Rabaa, A. Srhiri, J.Y. Saillard, A. Ben Bachir, Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium, *Corros. Sci.* 41 (1999) 501–517.
- [6] M.A. Quraishi, R. Sardar, Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 425–431.
- [7] E. Stupnišek-Lisac, S. Podbršček, T. Sorić, Non-toxic organic zinc corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 779–784.
- [8] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corros. Sci.* 42 (2000) 929–940.
- [9] Varma, I.K. and Gupta U., *J Macromol Sci-Chem*, 1986, A23(1):19-36.
- [10] L. Tang, X. Li, L. Li, G. Mu, G. Liu, Interfacial behavior of 4-(2-pyridylazo) resorcin between steel and hydrochloric acid, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 384–388.