

Etudes théorique du comportement de la pulegone et de l'époxy-pulegone en phase gazeuse vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide

Z. Faska¹⁻², M. Znini¹, and L. Majidi¹

¹Laboratoire des Substances Naturelles & Synthèse et Dynamique Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques, Université Moulay Ismail, Errachidia, Maroc

²Centre Régional de métiers de l'éducation et de la formation, Draa-Tafilalet, Errachidia, Maroc

Copyright © 2018 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: The corrosion-inhibition efficiency of Pulegone and Pulegone oxide, and the corresponding protonated molecules have been studied computationally using density functional theory. The iron-inhibitor-iron complexes were constructed by interaction the heteroatom to the iron surface modeled by one iron atom. Relations between molecular properties and corrosion-inhibition efficiency were determined by using linear regression and quantitative structure-activity relationship (QSAR). The QSAR analysis yielded significant correlations between the corrosion-inhibition activity of the studied molecules with molecular properties such as the highest occupied molecular orbital, the lowest unoccupied molecular orbital, dipole moments, and the total atomic charges. Fukui indexes were also calculated for assessing correlation between them and experimental corrosion-inhibition efficiencies. The efficiency order of two inhibitors is found to be Pulegone >Pulegone oxide which accords with experimental results.

KEYWORDS: Pulegone, Pulegone Oxide, corrosion-inhibition efficiency, DFT, linear regression.

RESUME: L'efficacité inhibitrice de la corrosion de Pulégone et de l'époxy-pulégone et ses molécules protonées correspondantes ont été étudiées de façon computationnelle à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les complexes inhibiteurs-fer ont été construits en fixant l'hétéroatome d'inhibiteur à la surface du fer, modélisée. Les relations entre les propriétés moléculaires et l'efficacité inhibitrice de la corrosion ont été déterminées en utilisant une régression linéaire et une relation structure-activité quantitative (QSAR). L'analyse QSAR a donné des corrélations significatives entre l'activité d'inhibition de la corrosion des molécules étudiées avec des propriétés moléculaires telles que l'orbital moléculaire occupé le plus élevé(HOMO), l'orbital moléculaire inoccupé le plus bas(LUMO), les moments dipolaires et les charges atomiques totales. Les indices de Fukui ont également été calculés pour évaluer la corrélation entre eux et des résultats expérimentaux d'inhibition de la corrosion. L'ordre d'efficacité inhibitrice de deux inhibiteurs utilisés se trouve Pulegone > Epoxy-pulegone, qui conforme bien aux résultats expérimentaux.

MOTS-CLEFS: Pulégone, Epoxy-pulégone, corrosion-inhibition, DFT, Efficacité.

1 INTRODUCTION

L'importance de la chimie quantique n'est plus à démontrer. En effet, son utilisation dans divers domaines a prouvé son efficacité dans l'élucidation de plusieurs phénomènes. En outre, ces dernières années, l'utilisation des calculs de chimie quantique a été exploitée dans le domaine de la corrosion, en l'occurrence l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion des métaux dans divers milieux acides, via les composés organiques [1-6].

En 2008, nous avons rapporté, lors de la recherche entreprise dans notre laboratoire des inhibiteurs naturels de la corrosion de l'acier en milieu acide, l'importance de l'efficacité inhibitrice de la pulégone et de son époxyde vis-à-vis de la protection de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M [7]. Lors de cette étude, nous avons observé que l'époxy pulégone (**PO**) présente une efficacité inhibitrice plus ou moins importante que celle de la pulégone (**P**). Il est important de rappeler que notre objectif dans le greffage d'un atome d'oxygène sur le squelette carboné de la pulégone est d'améliorer son efficacité inhibitrice. En effet, des études dans le domaine de la corrosion ont bien confirmé l'importance de l'existence d'hétéroatomes, en particulier l'oxygène et l'azote, dans la structure des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieux acides [8].

Partant du fait que l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur de la corrosion est directement lié à son affinité vis-à-vis de la surface métallique et que ce comportement dépend de la densité électronique des différents sites actifs des molécules inhibitrice, nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'élucidation de la structure électronique de la pulégone et de son époxyde afin de trouver une explication plausible au comportement de l'époxy pulégone vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. Ainsi, cette étude a été réalisée à l'aide de la méthode DFT (density functional theory) au niveau B3LYB (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr). Avec la base 6-31G (d,p). Tous les calculs théoriques ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 09 [8]. En effet, les différents indices chimiques ont été calculés, à savoir l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule (ΔE), le moment dipolaire (d), la mollesse (σ), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la fraction des électrons transférés de l'inhibiteur à la surface du métal (ΔN) et l'énergie totale (E_{tot}), les indices de Fukui (f_k) et les mollesse locales (S_k).

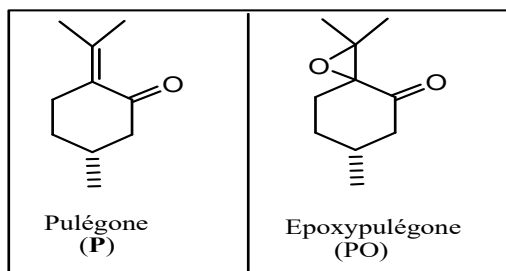


Figure 1 : Structures de deux molécules étudiées

2 MATERIELS ET METHODES

La volonté de préparer des composés originaux susceptibles de présenter une efficacité inhibitrice importante, nous a poussés à effectuer cette étude théorique limitée pour la pulégone P et son époxyde PO. Ainsi, elle a été entreprise afin d'évaluer, d'une part, le rôle structural et électronique de ces substituants et d'autre part, de faire l'approche avec les résultats expérimentaux [8]. Afin d'atteindre ce but, des méthodes de mécanique quantique sont mises en oeuvre pour obtenir des descriptions électroniques structurales et énergétiques de ces composés. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue un outil incontournable de la chimie quantique pour une modélisation précise applicable à la chimie moléculaire.

Tous les calculs sont effectués par la série des programmes Gaussian 09. L'optimisation des géométries a été réalisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la méthode hybride B3LYP avec la base 3-211G(d;p).

Les calculs de la régression linéaire ont été effectués par la méthode de moindres carrés en utilisant le programme Matlab (matrix laboratory). Tous les paramètres quantiques ont été injectés dans l'équation précédente. Les efficacités inhibitrices calculées E_{cal} (%) par la B3LYP/6-311G à différentes concentrations en inhibiteurs proviennent de l'équation suivante :

$$E_{cal,i} = \sum_{j=1} (A_j X_j C_i + K) \times 100\%$$

Où E_{cal} est l'efficacité calculée de l'inhibition de la corrosion, A_j et K sont obtenus à partir de l'analyse de la régression linéaire, X_j représente les paramètres chimiques quantiques pour la molécule j , C_i correspond à la concentration en inhibiteur pour (i).

3 RESULTAT ET DISCUSSION

3.1 INHIBITEURS NON PROTONÉS

Pour bien comprendre la classification expérimentale de ces inhibiteurs utilisés, nous avons effectué des calculs théoriques d'optimisation des géométries des molécules de la R-(+)-pulégone et son époxyde. Les résultats obtenus ne montrent aucun changement structural au niveau de l'optimisation des longueurs de liaison sauf la double liaison C₄-C₁₆ qui devient une simple liaison hybride sp³ dans le cas de l'époxydulégone, par contre nous avons observé un changement légère des angles dièdres (tableau 1) quand on passe de la pulégone à son époxyde.

Tableau 1 : angles dièdres optimisées en A° des molécules de la pulégone (P) et l'époxydulégone (PO)

| Liaisons dièdres | C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅ | C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₁₆ | O ₁₄ -C ₃ -C ₄ -C ₁₆ | O ₁₄ -C ₃ -C ₄ -C ₅ | O ₁₄ -C ₃ -C ₄ -O ₂₈ |
|------------------|--|---|--|---|--|
| p | 29,23 | 151,74 | 26,31 | 152,70 | --- |
| PO | 44,20 | 112,17 | 66,29 | 137,33 | 0,40 |

Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO calculées pour chacun des inhibiteurs sont rassemblés dans le tableau 2 suivant :

Tableau2: paramètres chimiques quantiques calculées E_{HOMO}, E_{LUMO}, ΔE, la dureté (η), la mollesse (σ) et l'efficacité inhibitrice pour chaque inhibiteur

| Inhibiteur | E _{tot} (eV) | E _{HOMO} (eV) | E _{LUMO} (eV) | ΔE (eV) | Dureté η (eV) | mollesse σ (eV) | d (Debye) | E (%) |
|------------|-----------------------|------------------------|------------------------|---------|---------------|-----------------|-----------|-------|
| P | -12678,994 | -6,187 | -0,999 | 5.187 | 2.5940 | 0.385 | 2.8127 | 84 |
| PO | -14725,373 | -6,459 | -0,6220 | 5.857 | 2.9185 | 0.342 | 2.1870 | 77 |

Les valeurs de E_{HOMO} évoluent dans le sens: P > PO se qui explique que la pulégone (P) a un pouvoir inhibiteur important en comparant par son oxyde (PO) ;

La molécule de la pulégone a la plus faible de ΔE (5,188 eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique et augmente donc son efficacité inhibitrice.

On peut déduire une corrélation entre ces paramètres chimiques quantiques et le pouvoir inhibiteur obtenu.

La mollesse(σ) da la pulégone (**0.385eV**) est plus élevée par rapport à la mollesse de l'époxydulégone (0.342eV). Ces résultats montrent qu'il y a une bonne corrélation entre la mollesse d'une molécule et son efficacité inhibitrice. Le meilleur inhibiteur (pulégone E= 84%) présente une mollesse plus élevée (0.385eV).

Bien que la littérature ne rapporte pas suffisamment de preuves sur la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice [9], de nombreux chercheurs ont soutenu l'idée que l'adsorption des composés polaires, ayant des moments dipolaires élevés, est plus grande à la surface métallique, ce qui augmente leur pouvoir d'inhibiteur [10]. La molécule de la pulégone à un moment dipolaire grand donnerait une efficacité inhibitrice plus grande, ce qui est le cas. Donc les efficacités inhibitrices et les moments dipolaires sont corrélés dans cette étude (tableau 2).

La fraction d'électrons transférés ΔN exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}$$

χ_{Fe} et χ_{inh} : électronégativité absolues du fer et de la molécule inhibitrice respectivement.

Pour calculer la fraction d'électrons transférés ΔN, une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{Fe} \sim 7\text{eV}$ et une dureté globale $\eta_{Fe} = 0$ (la mollesse est très élevée) [11].

La fraction des électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal et l'efficacité inhibitrice obtenue sont regroupés dans le tableau 3 suivant:

Tableau3 : l'électronégativité, la fraction des électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal et l'efficacité inhibitrice obtenue

| Inhibiteur | χ_{inh} | η_{inh} | ΔN | E% |
|------------|--------------|--------------|------------|----|
| P | 3.593 | 2.594 | 0.656 | 84 |
| PO | 3.540 | 2.918 | 0.592 | 77 |

L'étude de Lukovit [12] montre que si $\Delta N < 3.6$; l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. En effet, dans notre étude, les deux inhibiteurs étudiés ont présenté des valeurs de $\Delta N < 3.6$ et par conséquent les molécules inhibitrices étudiées sont des donneurs d'électrons et la surface métallique est un accepteur. On peut déduire encore dans le tableau7 que la molécule de Pulégone a la plus grande valeur de ΔN et donc a la plus grande aptitude à donner des électrons par rapport à l'époxy-pulégone.

Pour analyser ces différences structurales; le calcul de la régression linéaire peut être un outil de comparaison. Autrement dit, plusieurs modules de régressions linéaires ou non linéaire sont proposés dans la littérature dans les études de la corrélation entre l'efficacité inhibitrices des composés organiques et leurs structures moléculaires en utilisant la méthode appelés QSAR : Relation quantitative structure à activité (en anglais : *Quantitative structure-activity relationship*[13]).

Les calculs de la régression linéaire ont été effectués par la méthode de moindres carrées en utilisant le programme Matlab (matrix laboratory). Tous les paramètres quantiques ont été injectés dans l'équation précédente. Les efficacités inhibitrices calculées E_{cal} (%) par la B3LYP/6-311G à différentes concentrations en inhibiteurs proviennent de l'équation suivante :

$$E_{cal} (\%) = [(A_1 E_{HOMO} + A_2 E_{LUMO} + A_3 \mu + A_4 TNC) C_i + K] * 100$$

$$A_1 = -8,57 \quad A_2 = 5,4433 \quad A_3 = 0 \quad A_4 = 10,499 \quad K = 0,6167$$

La régression linéaire multidimensionnelles donne un coefficient de corrélation calculé $R^2 = 0,904$. Le tableau 4 regroupe les pourcentages de l'efficacité théorique comparé de celle de l'expérience.

Tableau4 : comparaison entre l'efficacité de l'inhibition de la corrosion expérimentale E_{exp} et calculée E_{cal} d'inhibiteurs non protonés en phase gazeuse

| Inhibiteur | Concentration (g/l) | E_{cal} (%) | E_{exp} (%) |
|----------------|---------------------|---------------|---------------|
| Pulégone | 1 | 64,00 | 64,00 |
| | 2 | 66,34 | 67,00 |
| | 3 | 68,67 | 71,50 |
| | 4 | 71,01 | 78,00 |
| | 5 | 73,35 | 79,70 |
| | 10 | 85,02 | 85,00 |
| Epoxy-pulégone | 1 | 56,72 | 50,00 |
| | 2 | 59,24 | 64,00 |
| | 3 | 61,76 | 67,00 |
| | 4 | 64,28 | 71,00 |
| | 5 | 67,80 | 75,00 |
| | 10 | 79,40 | 78,00 |

D'après la figure 2, on remarque que les points calculés sont proches de la courbe de tendance et le coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,904$. Ceci ne peut que justifier une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice de la corrosion mesurée E_{exp} et l'efficacité inhibitrice calculée E_{cal} .

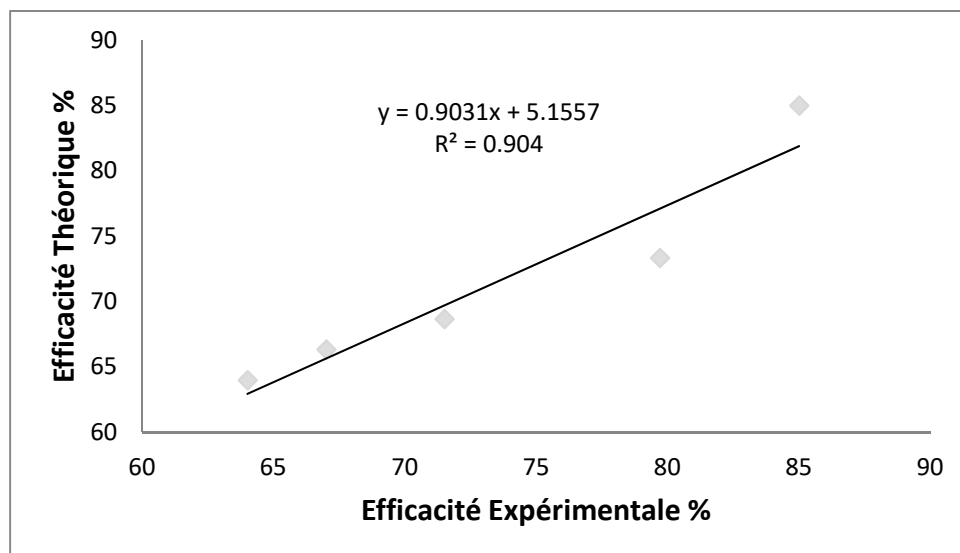


Figure 2 : Schéma de corrélation entre l'efficacité inhibitrice expérimentale et calculée pour l'inhibiteur non protoné (Pulégone) en phase gazeuse.

En plus, d'après la figure 3, on trouve un coefficient de corrélation $R^2 = 0,87$ qui est moins important que pour le cas calculé auparavant (figure 5a) vue que les points calculés sont un peu décalés. Par conséquent, on peut conclure qu'il y a une corrélation satisfaisante pour la pulégone par rapport à celle de l'époxydepulégone.

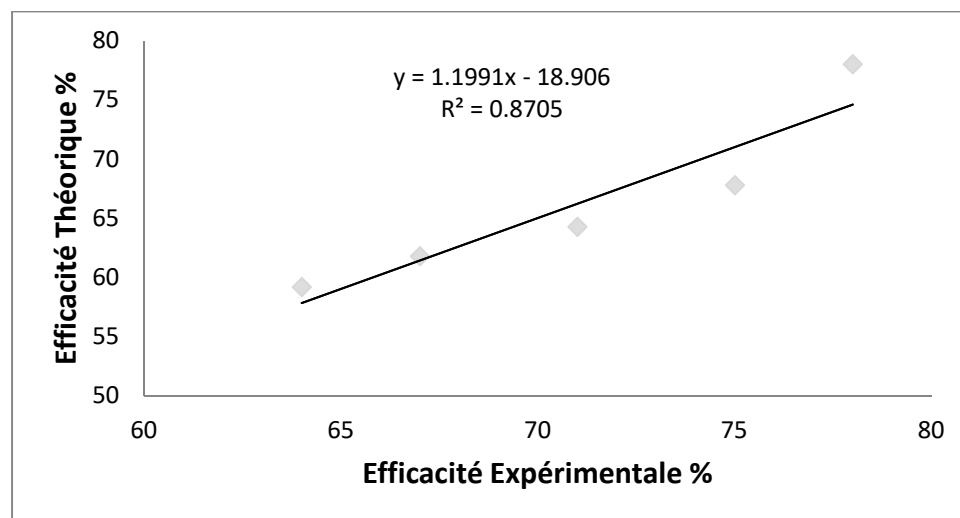


Figure 3 : Schéma de corrélation entre l'efficacité inhibitrice expérimentale et calculée pour l'inhibiteur non protoné (Epoxydulégone) en phase gazeuse.

3.2 INHIBITEURS PROTONÉS

Dans le but de caractériser le mécanisme de l'attaque des molécules organiques en milieu acide chlorhydrique, nous nous sommes intéressés à la protonation des molécules en particulier à la distribution de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO qui prévoit la localisation spatiale de ces orbitales sur quel type d'atome est majoritaire et en déduire leur réactivité. Il en résulte que les atomes d'oxygène prévoient comme les centres d'attaque, d'où la raison de les considérer comme des sites potentiels à la protonation.

L'autre analyse de la population de Mulliken [14-16] (Tableau5) montre effectivement que les atomes de la pulégone et l'époxy-pulégone respectivement suivants (C3, C16, C20, O15) et (C3, C16, C20, O15, O28) possèdent les valeurs les plus élevées de la charge et peut être des sites préférentiels pour la protonation.

Tableau5 : Densité de charges des molécules d'inhibiteurs

| | C3 | C12 | C13 | O15 | C16 | C20 | O28 |
|----|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|
| P | -0.4728 | -0.1637 | 0.1039 | -0.5778 | -0.7081 | -0.7037 | --- |
| PO | -0.4771 | +0.1553 | 0.2625 | -0.5435 | -0.6914 | -0.6918 | -0.5589 |

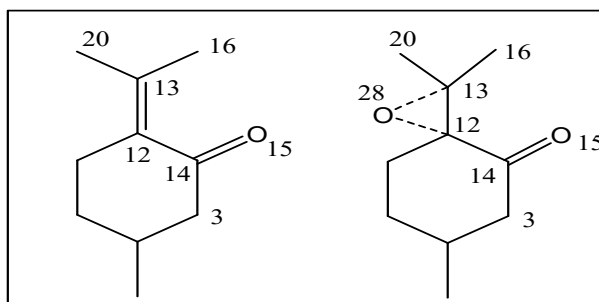


Figure 4 : Numérotation des atomes des molécules utilisées dans nos calculs.

Pour rechercher les sites de protonation les plus potentiels, nous nous sommes intéressés au calcul des indices de Fukui, en se basant sur la localisation des régions nucléophiliques et électrophiliques de chaque atome dans la molécule.

L'analyse des résultats obtenus (tableau 6 et 7) montre qu'il y a :

- un seul site préférentiel pour la protonation de la pulégone (O₁₅)
- deux sites préférentiels pour la protonation de l'époxy-pulégone (O₁₅ et O₂₈). En effet, l'atome O₁₅ possède la valeur la plus élevée de f_k^- , et il reste donc le site approprié de l'attaque du proton (H⁺). Vu la grande précision de la base étendue, on l'a donc utilisée dans ce modèle.

Tableau6 : les fonctions de Fukui calculées pour la molécule P en phase gazeuse

| Pulégone (P) | | | | | | | |
|--------------|----------------|------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Atom N° | q _N | q _{N+1} | q _{N-1} | f _k ⁺ | f _k ⁻ | S _k ⁺ | S _k ⁻ |
| C12 | -0,16376 | -0,19610 | -0,13159 | -0,03234 | -0,03217 | -0,01246 | -0,01240 |
| C13 | 0,10392 | -0,10116 | 0,19862 | -0,20508 | -0,09470 | -0,07905 | -0,03650 |
| C14 | 0,55789 | 0,33969 | 0,58068 | -0,21819 | -0,02279 | -0,08411 | -0,00878 |
| O15 | -0,57783 | -0,74555 | -0,19913 | -0,16772 | -0,37870 | -0,06465 | -0,14598 |
| C16 | -0,70814 | -0,68760 | -0,71277 | 0,02054 | 0,00463 | 0,00791 | 0,001784 |
| H17 | 0,24595 | 0,20707 | 0,27773 | -0,03888 | -0,03178 | -0,01498 | -0,01225 |
| H18 | 0,24899 | 0,19919 | 0,28353 | -0,04980 | -0,03454 | -0,01919 | -0,01331 |
| H19 | 0,24134 | 0,21222 | 0,26442 | -0,02912 | -0,02308 | -0,01122 | -0,00889 |
| C20 | -0,70373 | -0,68608 | -0,70628 | 0,01765 | 0,00255 | 0,00680 | 0,00098 |

Tableau7: les fonctions de Fukui calculées pour la molécule PO en phase gazeuse

| Epoxy pulégone (PO) | | | | | | | |
|---------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Atom N° | q _N | q _{N+1} | q _{N-1} | f _k ⁺ | f _k ⁻ | S _k ⁺ | S _k ⁻ |
| C12 | 0,15533 | 0,15388 | 0,15407 | -0,00145 | 0,00126 | -0,00050 | 0,00044 |
| C13 | 0,26255 | 0,23372 | 0,27297 | -0,02883 | -0,01042 | -0,01007 | -0,00364 |
| C14 | 0,57758 | 0,22557 | 0,61374 | -0,35201 | -0,03616 | -0,12302 | -0,01263 |
| O15 | -0,54346 | -0,77120 | -0,22799 | -0,22778 | -0,31547 | -0,07960 | -0,11025 |
| C16 | -0,69146 | -0,68530 | -0,70894 | 0,00616 | 0,01748 | 0,00215 | 0,00610 |
| H17 | 0,23662 | 0,20727 | 0,2685 | -0,02935 | -0,03188 | -0,01025 | -0,01114 |
| H18 | 0,26160 | 0,23661 | 0,27344 | -0,02499 | -0,01184 | -0,00873 | -0,00413 |
| H19 | 0,23525 | 0,22128 | 0,24605 | -0,01397 | -0,01080 | -0,00488 | -0,00377 |
| C20 | -0,6918 | -0,68680 | -0,71397 | 0,00503 | 0,02217 | 0,00175 | 0,00774 |
| O28 | -0,55893 | -0,61390 | -0,34621 | -0,05493 | -0,21272 | -0,01919 | -0,07434 |

Les paramètres chimiques calculés de nos inhibiteurs protonés en O15 ou O28 pour le cas de l'époxyde sont regroupés dans le tableau8. L'analyse de ces nouveaux résultats montre une certaine corrélation entre les paramètres quantiques calculés et le pouvoir inhibiteur des molécules. Effectivement, la pulégone protonée (PH⁺) possède des valeurs significativement élevés du E_{HOMO} (-11,553eV) et de la mollesse (0,449 eV⁻¹), justifiant encore une fois la différence notable par rapport à l'époxy pulégone protoné (POH⁺). En plus, la basse énergie de la LUMO de la pulégone protonée (PH⁺) montre qu'elle est un bon accepteur d'électrons par rapport à l'époxy pulégone (POH⁺). A partir de ces résultats, on peut prédire un classement de l'affinité croissante des inhibiteurs en phase gazeuse comme suit : PH⁺ > POH⁺

Nous avons remarqué également que la faible valeur de ΔE de la pulégone est égale à 4,446eV confirme encore une grande réactivité de la molécule.

Pour le cas d'époxy pulégone, la différence d'énergie ΔE de la forme protoné en O15 est faible par rapport à la forme protonée en O28 explique bien que la protonation en O₁₅ est plus réactive que la protonation en O28.

En plus on remarque que la protonation des inhibiteurs change le moment dipolaire dans le sens inverse. En effet, le moment dipolaire de l'époxyde protonée est très élevé (4.172 debye) au cas de la pulégone protoné (2.824 debye). Donc les efficacités inhibitrices et les moments dipolaires ne sont pas corrélés après la protonation des inhibiteurs dans cette étude.

Tableau8 : Paramètres chimiques quantiques calculées pour la forme protonée d'inhibiteurs en phase gazeuse en utilisant B3LYP/6-311G(d,p)

| | Etot | E _{HOMO} | E _{LUMO} | ΔE | H | S | χ | ω | D |
|--------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Protonation en O ₁₅ | | | | | | | | | |
| PH ⁺ | -12688,97 | -11,553 | -7,106 | 4,446 | 2,223 | 0,449 | 9,329 | 19,575 | 2.824 |
| POH ⁺ | -14734.53 | -11.594 | -7,022 | 4.572 | 2.286 | 0.437 | 9.308 | 19.561 | 4.172 |
| Protonation en O ₂₈ | | | | | | | | | |
| POH ⁺ | -14734.52 | -11.078 | -5.527 | 5.551 | 2.776 | 0.360 | 8.303 | 12.417 | 5.66 |

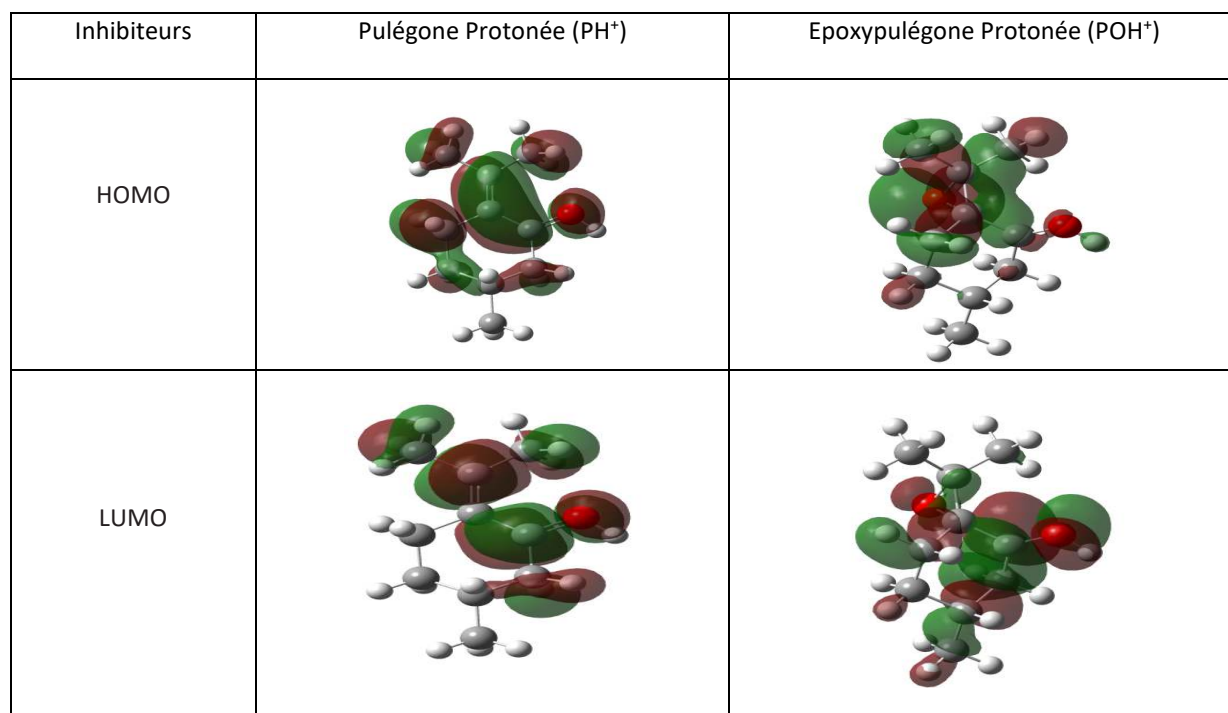


Figure 5 : Répartition de la densité électronique HOMO et LUMO des molécules PH⁺ et POH⁺ en phase gazeuse en utilisant B3LYP/6-311G (d,p)

Dans le but de déterminer les sites de réactivité dans les formes protonées PH⁺ et POH⁺ les indices du Fukui ont été aussi calculés. D'après le tableau 9, pour la pulégone protonée, on observe que l'atome de carbone C12 est un site favorable à l'attaque électrophile du fait de sa valeur élevée de f^+ . Par contre les sites C13, C14 restent des sites favorables aux attaques nucléophiles du fait de leurs valeurs élevées de f^- . En plus, d'après le tableau 10, pour l'époxy-pulégone protonée, on remarque que l'atome de l'oxygène O28 est un site favorable à l'attaque électrophile du fait de sa valeur élevée de f^+ . Par contre le site C14 reste un site favorable à l'attaque nucléophile du fait de sa valeur élevée de f^- .

Tableau 9 : les fonctions de Fukui calculées pour la molécule PH⁺ en phase gazeuse

| atome | Pulégone Protonée PH ⁺ (g) | | | | |
|------------|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| | q_N | q_{N+1} | q_{N-1} | f^+ | f^- |
| C12 | -0,16193 | -0,13775 | 0,07908 | 0,02418 | -0,24101 |
| C13 | 0,21492 | -0,002 | 0,32989 | -0,21692 | -0,11497 |
| C14 | 0,64244 | 0,34333 | 0,67646 | -0,29911 | -0,03402 |
| O15 | -0,59886 | -0,68469 | -0,54902 | -0,08583 | -0,04984 |
| C16 | -0,72066 | -0,70047 | -0,73252 | 0,02019 | 0,01186 |
| H17 | 0,27338 | 0,23505 | 0,3145 | -0,03833 | -0,04112 |
| H18 | 0,28161 | 0,23405 | 0,33303 | -0,04756 | -0,05142 |
| H19 | 0,26182 | 0,23241 | 0,28552 | -0,02941 | -0,0237 |
| C20 | -0,72007 | -0,70166 | -0,73591 | 0,01841 | 0,01584 |

Tableau10 : les fonctions de Fukui calculées pour la molécule POH⁺ en phase gazeuse

| Epoxydulégone Protonée POH ⁺ (g) | | | | | |
|---|----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Atomes | q _N | q _{N+1} | q _{N-1} | f ⁺ | f ⁻ |
| C12 | 0,10243 | 0,17197 | 0,13553 | 0,06954 | -0,0331 |
| C13 | 0,30538 | 0,24822 | 0,29718 | -0,05716 | 0,0082 |
| C14 | 0,69726 | 0,31297 | 0,70907 | -0,38429 | -0,01181 |
| O15 | -0,56395 | -0,68842 | -0,52945 | -0,12447 | -0,0345 |
| C16 | -0,71777 | -0,68875 | -0,70074 | 0,02902 | -0,01703 |
| H17 | 0,26630 | 0,22957 | 0,31175 | -0,03673 | -0,04545 |
| H18 | 0,27572 | 0,25712 | 0,31173 | -0,0186 | -0,03601 |
| H19 | 0,25213 | 0,23515 | 0,28393 | -0,01698 | -0,0318 |
| C20 | -0,72347 | -0,69021 | -0,7109 | 0,03326 | -0,01257 |
| O28 | -0,44638 | -0,57769 | -0,10622 | -0,13131 | -0,34016 |

Pour voir la bonne protonation des molécules étudiées, nous nous sommes intéressé à évaluer l'affinité de potentiel **AP** qui considère comme étant la force de liaison et mesure aussi la stabilité du complexe formé. La formule suivante a été utilisée à cet objectif:

$$AP = E_{\text{prot}} - (E_{\text{non prot}} + E_{\text{H}^+})$$

E_{nonprot} : l'énergie totale de la molécule inhibitrice avant la protonation;

E_{prot} : l'énergie totale de la molécule inhibitrice protonée.

E_{H^+} peut calculer par la formule suivante: $E_{\text{H}^+} = E_{\text{H}_3\text{O}^+} - E_{\text{H}_2\text{O}}$

$E_{\text{H}_3\text{O}^+}$: l'énergie totale de la molécule hydronium;

$E_{\text{H}_2\text{O}}$: l'énergie totale de la molécule de l'eau.

D'après le tableau 13 on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les valeurs de l'affinité de potentiel **AP** sont négatives expliquant que l'adsorption peut se produire spontanément avec une affinité de protonation respective égale à (-2.49, -1.48eV) pour les complexes (P-H⁺) et (PO-H⁺),
- La forme protonée (P-H⁺) possède une affinité de protonation plus basse montrant une bonne protonation par rapport au complexe (PO-H⁺).

Tableau11 : Affinité de protonation et les énergies totales calculées pour la forme non protonée et protonée [inhibiteur-H⁺] en phase gazeuse en utilisant B3LYP/6-311G(d,p)

| | E_{nonprot} (au) | E_{prot} (au) | $E_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (au) | $E_{\text{H}_2\text{O}}$ (au) | AP (au) | AP (eV) |
|-------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------|------------|
| P-H ⁺ | -465.94 | -466.31 | -76.7056 | -76.4267 | -0.37 | -2.49 |
| PO-H ⁺ | -541.15 | -541.48 | -76.7056 | -76.4267 | -0.333 | -1.48 |

Les résultats de calculs de la régression linéaire des formes protonée P-H⁺ ont été réalisés de la même façon qu'auparavant à partir de l'équation de régression précédente en utilisant la B3LYP/6-311G(d,p).

$$E_{\text{cal},i} (\%) = [(A_1 E_{\text{HOMO}} + A_2 E_{\text{LUMO}} + A_3 \mu + A_4 \text{TNC}) C_i + K] * 100$$

$$A_1 = -0.002 ; A_2 = 0.00 ; A_3 = 0.00 ; A_4 = 0.00 ; K = 0.6435 ; R^2 = 0.904$$

Les différents constants sont calculés à partir de la méthode de moindre carré en utilisant le programme Matlab. Les résultats sont donnés dans la figure 6.

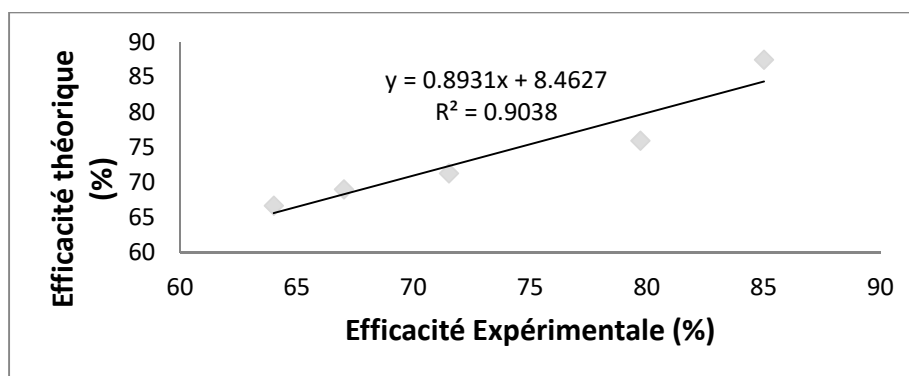


Figure 6 : Schéma de corrélation entre l'efficacité inhibitrice expérimentale et calculée pour la pulégone protonée en phase gazeuse.

D'après la figure 6, on observe qu'effectivement la corrélation peut s'établir entre les valeurs expérimentales de l'efficacité inhibitrice et calculées. Le modèle linéaire multidimensionnel donnant un coefficient de corrélation acceptable de l'ordre de $R^2=0.903$, qui est presque égale au coefficient de corrélation pour le cas calculé auparavant (cas de forme non protonée). On conclut qu'il n'a pas une modification satisfaisante de corrélation quand on passe de l'inhibiteur non protoné à l'inhibiteur protoné dans cette étude ($R^2=0.903$).

Dans le même objectif d'analyse, l'efficacité des inhibiteurs, nous avons étudié l'interaction (Surface-Inhibiteur). Dans une première approche, nous avons simulé l'interaction métal-ligand avec un seul atome de fer coordonné aux molécules organiques (pulegone protonée, époxyde protoné). Il est évident qu'un seul atome de fer n'est pas suffisant pour modéliser une surface, mais à titre d'approche pour voir tout d'abord les effets de la corrélation on a tenté une complexation d'un atome de fer par les inhibiteurs protonés précédemment. Les structures moléculaires "Fer-inhibiteur" ont été optimisées avec "B3LYP/6-311G (d,p)". Nous remarquons tout d'abord une bonne interaction métal-ligand, due au bon recouvrement entre les orbitales "d" du fer et "p" de l'oxygène. On remarque donc l'obtention de courtes distances de Fe-C₁₂, Fe-C₁₃, Fe-C₁₄ respectivement égales à (1,860, 1,99 et 1,96 Å) dans le complexe Fe-PH⁺ et de Fe-C₁₄ égale à 1,90Å dans le complexe Fe-EPH⁺ (voir tableau 12).

Tableau12: longueurs des liaisons en Å dans les molécules Fe-P-H⁺ et Fe-PO-H⁺ optimisées en utilisant B3LYP/6-311G (d,p)

| Liaison | C ₁₂ -Fe | C ₁₃ -Fe | C ₁₄ -Fe | O ₁₅ -Fe | O ₁₈ -Fe |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Fe-PH ⁺ | 1.860 | 1.990 | 1.959 | 2.445 | --- |
| Fe-POH ⁺ | 3.003 | 2.847 | 1.8979 | 2.001 | 3.1934 |

Dans le but de voir la bonne stabilité de ces complexes, nous nous sommes intéressés à évaluer l'énergie de combinaison E_{com} qui considère comme étant la force de liaison et mesure aussi la stabilité du complexe formé. La formule suivante a été utilisée à cet objectif:

$$E_{com} = E_{(Fe-inh)} - (E_{Fe} + E_{inh})$$

E_{Fe} : l'énergie totale de l'atome de fer libre,

E_{inh} : l'énergie totale de la molécule inhibitrice protonée,

$E_{(Fe-inh)}$: l'énergie du complexe formé (inhibiteur-fer).

D'après le tableau 13 on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les valeurs de E_{com} sont négatives expliquant que l'adsorption peut se produire spontanément avec une énergie de combinaison respective égale à (-3.51, -3.38eV) pour les complexes (Fe-PH⁺) et (Fe-POH⁺),
- le complexe (Fe-PH⁺) possède une énergie de combinaison plus basse montrant une bonne adsorption par rapport au complexe (Fe-POH⁺).
- Le complexe Fe-PH⁺ possède une valeur d'énergie ΔE supérieure au complexe Fe-POH⁺ et égale à 3.652 eV et acquiert bien une bonne stabilité.

Tableau13 : Les énergies de combinaisons et les paramètres chimiques quantiques calculées pour le complexe [Fe-inhibiteur-H⁺] en phase gazeuse en utilisant B3LYP/6-311G(d,p).

| | E _{com} | E _{HOMO} | E _{LUMO} | ΔE | η | S |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| Fe-PH ⁺ | -3.511 | -10.131 | -6.477 | 3.652 | 1.826 | 0.547 |
| Fe-POH ⁺ | -3.383 | -10.082 | -6.545 | 3.537 | 1.768 | 0.566 |

La figure 5 représente la répartition de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO des complexes étudiés. On remarque que les orbitales HOMO et LUMO sont encore localisés sur quelques atomes de complexe et en particulier LUMO de complexe Fe-PH⁺ montre aussi qu'il est possible de former des liaisons métal-ligand à travers les atomes C₁₂ C₁₃ C₁₄ dans le cas de complexe F-PH⁺ et à travers l'atome C₁₄ pour le cas de complexe Fe-POH⁺.

D'après le tableau 14, nous remarquons que la charge du fer dans les deux complexes formés [Fe-PH⁺] et [Fe-POH⁺] est positive et respectivement égale à 1.216, 1.105 ; confirmant que le fer dans les deux cas est un donneur des électrons. En plus nous observons une augmentation de la charge négative des atomes C₁₂, C₁₃, C₁₄ quand on passe de la forme protoné P-H⁺ au complexe [Fe-PH⁺] et deviennent des sites accepteurs des électrons. Ces résultats nous permettent de penser qu'il y a possibilité de formation des liaisons qui peuvent s'établir entre les orbitales d du fer et les orbitales p des carbones et principalement en C₁₃ et C₁₄. Les liaisons peuvent se stabiliser à travers un échange des électrons via les orbitales de la pulégone et du fer en favorisant l'adsorption chimique de ces inhibiteurs sur la surface métallique du fer.

Tableau14: Calcul de charges atomiques des inhibiteurs protonés et des complexes en utilisant B3LYP/6-311G(d,p).

| complexe | Fe | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₁₄ | O ₁₅ | O ₂₀ |
|------------------------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P-H ⁺ | -- | -0.1619 | 0.21492 | 0.64244 | -0.5988 | -- |
| [Fe-PH ⁺] | 1.19431 | -0.23621 | -0.12440 | 0.24312 | - 0.70466 | -- |
| PO-H ⁺ | -- | 0.10243 | 0.30538 | 0.69726 | - 0.56395 | - 0.44638 |
| [Fe-POH ⁺] | 1.10551 | 0.1974 | 0.2632 | 0.06403 | -0.7226 | - 0.57229 |

4 CONCLUSION

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent l'importance de l'application des méthodes de calculs théoriques à l'étude de l'inhibition de la corrosion par des molécules organiques à savoir la pulégone et son époxyde.

Ainsi, on a établi à partir des données issues des méthodes de calculs théoriques telle que DFT une corrélation significative entre l'efficacité expérimentale et les paramètres chimiques quantiques tels que les énergies des orbitales HOMO et LUMO, la gap d'énergie ΔE, la dureté globale absolue et la mollesse. D'ailleurs, Il se trouve que la protonation des inhibiteurs modifie d'une façon très significative les propriétés chimiques quantiques des inhibiteurs en augmentant leurs capacités d'interagir et d'adsorber sur la surface métallique du fer en jouant plus particulièrement sur les paramètres intrinsèques des molécules.

En outre, les résultats trouvés en cas de protonation permettent d'avoir une interprétation plus rationnelle du phénomène d'inhibition et d'aboutir à un classement similaire des inhibiteurs aux résultats trouvés par l'expérience.

REFERENCES

- [01] H.El Sayed, A. ElNemr, S. A. Esawy, S. Ragab, *Electrochim.Acta*, vol.51 p.3957, 2006
- [02] J. Vosta, J. Elia'sek, *corros.Sci.*, vol.11, pp. 223, 1971
- [03] P.Zhao, Q.Liang, Y. Li, *Appl. Surf.Sci.*,vol. 252 pp. 1596, 2005
- [04] J.M.Costa, J.M.Luch, *Corros. Sci.*, vol. 24, pp. 929, 1984.
- [05] Y. Xiao6Ci, Z. Hong, L. Ming-DAO, R. hong-Xuang, Y. Lu-An, *Corros.Sci.*,vol. 42, pp.645, 2000.
- [06] Daxi Wang, Shuyuan Li, Yu Ying, Mingjun Wang, Heming Xiao, Zhaoxu Chen, *corros.Sci.*, vol. 41, pp.1911, 1999.
- [07] Z. Faska , A. Bellioua, M. Bouklah, L. Majidi, R. Fihi , A. Bouyanzer, B. Hammouti , *Monatsh Chem*. Vol. 139, pp. 1417-1422, 2008.
- [08] G. Bereket, E. Hur,*J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, vol. 578, pp. 79, 2002.
- [09] G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta*, vol. 52, pp. 4554, 2007
- [10] A. Stoyanova, G. Petkova, SD. Peyerimhoff, *chem., Phys.*, vol.1, pp. 279, 2002.
- [11] S. Martinez, *Materials Chemistry and Physics*, vol.77, pp. 97, 2002.
- [12] I. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, *Corrosion*, vol. 57, pp. 3, 2001
- [13] C. Hansch, A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*; John Wiley and Sons: New York, 1979.
- [14] R G. Parr, L V .Szentpaly , S Liu 1999 *J. Am.Chem. Soc.*, pp. 21, 1922
- [15] L. Salem, *Electrons in Chemical Reaction: First Principles*, J. Wiley, New York 1982.
- [16] W. Langenaeker, K. Demel, and P. Geerlings, *J. Mol. Struct. Theochem* , vol. 259, pp. 317, 1992.