



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 Août 1955 Skikda

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Ref : D012125040D

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme

Doctorat 3^{ème} Cycle En

Génie des *Procédés*

Option : Génie Chimique

Étude computationnelle par DFT d'inhibiteurs de corrosion métallique par des molécules organiques

Présentée Par : **BOUHADOUCHE Fethi**

Soutenue le 07 décembre 2025

Devant la commission d'examen :

Nom et prénom	Grade	Qualité	Etablissement
SOBHI Chafia	Professeur	Président	Université 20Aout 1955-skikda
ALLAL Hamza	MCA	Rapporteur	Université Salah boubnaider Constantine 3
ZOUAOUI Emna	Professeur	Co-Encadrant	Université 20Aout 1955-skikda
DELIMI Amel	MCA	Examineur	Université 20Aout 1955-skikda
BENOSMANE Ali	MCA	Examineur	Université Larbi Ben M'hidi Oum El-Boughi

Remerciements

La réalisation de cette thèse n'est pas le fruit d'un travail individuel, mais le résultat d'un effort collectif et d'un soutien précieux de nombreuses personnes qui ont marqué mon parcours jusqu'à l'aboutissement de cette recherche.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, **M. Hamza Allal**, Maître de Conférences Classe A à l'Université Salah Boubnaider Constantine 3, pour sa disponibilité, ses conseils éclairés et son accompagnement constant. Je remercie également **Mme Emna Zouaoui**, Professeure à l'Université 20 Août 1955 de Skikda, qui a initié ce projet et m'a offert l'opportunité d'y prendre part. Son soutien continu a été déterminant.

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury. Je remercie **Mme Chafia Sobhi**, Professeure à l'Université 20 Août 1955 de Skikda et Présidente du jury, pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant cette soutenance et pour ses orientations constructives. Mes remerciements vont également à **Mme Amel Delimi**, Maître de Conférences Classe A à la même université, Examineur, ainsi qu'à **M. Ali Benosmane**, Maître de Conférences Classe A à l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El-Bouaghi, Examineur, pour leurs observations et leurs critiques enrichissantes.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance aux chercheurs **M. Salim Bousba** et **M. Maamar Damous**, dont l'accompagnement, les conseils et la confiance ont profondément contribué au développement de ce travail et à ma progression scientifique.

Enfin, j'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont soutenu ou facilité l'accomplissement de cette thèse. Leur présence, leurs encouragements et leur aide ont été essentiels à la réussite de ce parcours.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

- ***Ma chère mère**, qui a été et reste ma source d'inspiration et de soutien à chaque moment de ma vie. Je te remercie infiniment pour tous tes sacrifices et l'amour sans fin que tu m'as donné.*
- ***Mon cher père**, qui a toujours été mon pilier et mon soutien. Je t'exprime toute ma gratitude pour tout ce que tu as fait pour mon bien-être et ma réussite.*
- ***Mon frère Abdelmalek**, qui a toujours été à mes côtés et m'a soutenu tout au long de mon parcours.*
- ***Ma chère épouse**, dont la présence, la compréhension, la patience et le soutien inconditionnel ont illuminé mon chemin et m'ont donné la force d'avancer*
- ***Ma chère tante**, qui a été pour moi une seconde mère, m'offrant amour et soutien à chaque étape de ma vie et contribuant grandement à ma prise en charge et mon épanouissement.*
- ***Les enfants de ma tante**, Guettari Raid, Rihem, Adam et Akram Jawad, qui ont ajouté de la joie à ma vie par leur amour et leur innocence.*
- ***Mes chers amis**, qui ont été à mes côtés tout au long de mon parcours académique, m'offrant leur soutien et leur amitié dans les bons comme dans les moments difficiles.*

SOMMAIRE

Sommaire	IV
Liste des Figures	VII
Liste des Tableaux	IX
Liste des Abréviations	X
Introduction générale	XII

Chapitre I Rappels théoriques et investigation bibliographique

I.1 Introduction	2
I.2 Aluminium et alliages d'aluminium	3
I.3 Inhibiteurs de corrosion	5
I.3.1 Définition	5
I.3.2 Propriétés	5
I.3.3 Utilisations industrielles des inhibiteurs de corrosion	6
I.4 Classification des inhibiteurs	8
I.4.1 Classification basée sur la composition chimique	9
I.4.1.1 Inhibiteurs de corrosion organique	9
I.4.1.2 Inhibiteurs de corrosions inorganiques	13
I.4.1.3 Inhibiteurs de corrosion volatile	14
I.4.2 Classification basée sur le mode d'action	15
I.4.2.1 Inhibiteurs de corrosion anodiques	15
I.4.2.2 Inhibiteurs de corrosion cathodique	15
I.4.2.3 Inhibiteurs de corrosion mixtes	16
I.4.3 Classification basée sur la solubilité	17
I.4.3.1 Inhibiteurs de corrosions solubles	17
I.4.3.2 Inhibiteurs de corrosions insolubles ou passives	17
I.4.4 Classification basée sur l'application	18
I.4.4.1 Inhibiteurs de corrosion pour métaux spécifiques	18

I.4.4.2 Inhibiteurs de corrosion pour des environnements spécifiques	18
I.5 Type d'adsorption	19
I.5.1 Adsorption physique (ou physisorption)	19
I.5.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)	20
I.6 Molécule de la Vanilline	22
I.6.1 Utilisation de la vanilline en tant qu'inhibiteur de corrosion des métaux	23
I.7 Méthodes de modélisation en chimie computationnelle basée sur DFT	25
I.8 Conclusion	33
I.9. Références	34

Chapitre II Mécanisme d'inhibition de la corrosion et adsorption de la vanilline et de ses formes sur la surface Al(111) par DFT

II.1. Introduction	39
II.2. Détails et moyens de calculs DFT	39
II.3. Géométries optimisées	43
II.4. Orbitales moléculaires frontières	44
II.5. Descripteurs globaux	46
II.6. Analyse de la population naturelle (NPA) et potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	48
II.7. Les fonctions condensées de Fukui "Réactivité locale"	50
II.8 Adsorption d'inhibiteurs sur Al (111)	51
(a) Configuration d'adsorption perpendiculaire	56
(b) Configurations d'adsorption parallèles	59
II.9. Conclusion	63
II.10. Références	64

Chapitre III Étude par DFT du mécanisme d'inhibition et de l'adsorption des formes linéaire et cyclique du glucose sur la surface Al(111).

III.1 Introduction	69
III.2. Détails et moyens de calculs DFT	69

III.3. Orbitales moléculaires frontières des géométries optimisées	71
III.4. Descripteurs globaux	73
III.5. Analyse de la population naturelle (NPA)	76
III.6. Analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	77
III.7 Adsorption d'inhibiteurs sur Al (111)	78
III.8 Conclusion	85
III.9 Références	86
Conclusion générale	88
Annexe. I	89
Annexe. II	95
Résumé	110

Liste des Figures

Figure I.1 Évolution de la production mondiale d'aluminium [1].

Figure I.2 Différentes séries d'alliages d'aluminium.

Figure I.3 Classification des inhibiteurs [1].

Figure I.4 Schématisation des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur surface métallique [7].

Figure I.5 Structures moléculaires des dérivés de thiophène utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'Aluminium.

Figure I.6 Composés organiques les plus testés comme corrosion inhibiteurs pour l'Aluminium, et les alliages de l'Aluminium.

Figure I.7 Diagrammes d'Evans [12].

Figure I.8 Sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Figure I.9 Mécanisme d'adsorption physique et chimique sur la surface [18].

Figure I.10 Structure moléculaire de la Vanilline.

Figure I.11 Évolution du nombre de publications concernant la DFT et l'inhibition de la corrosion des métaux [24].

Figure I.12 Produits dérivés de l'énergie et fonctions de réponse dans l'ensemble canonique [26].

Figure II.1 Structures moléculaires 2D de la vanilline (VAN) avec le schéma de numérotation atomique et ses formes protonée ($VANH^+$) et déprotonée ($VAND^-$).

Figure II.2 Structures.

Figure II.3 Distribution des densités des orbitales moléculaires frontalières (HOMO et LUMO) de la molécule de vanilline sous formes neutre (VAN), protonée ($VANH^+$) et déprotonée ($VAND^-$) de la molécule de vanilline.

Figure II.4 Analyse de la population naturelle (NPA) de la molécule de vanilline (VAN).

Figure II.5 potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la molécule de vanilline (VAN).

Figure II.6 Les cartes d'isosurface de Fukui des attaques nucléophiles (à droite) et électrophiles (à gauche) de la vanilline (VAN) et de ses formes protonées (VANH⁺) et déprotonées (VAND⁻).

Figure II.7 Vues de dessus et de côté de la supercellule Al(111).

Figure II.8 Configurations d'adsorption les plus stables de la molécule de vanilline (VAN) à la surface d'Al (111).

Figure II.9 Cartes de différence de densité de charge (CDD) configurations d'adsorption les plus stables de la molécule de vanilline (VAN) à la surface d'Al (111).

Figure II.10 L'adsorption perpendiculaire la plus stable de la vanilline déprotonées (VAND⁻) se forme sur la surface d'Al(111).

Figure II.11 L'adsorption perpendiculaire la plus stable de la vanilline (VAN) sur la surface d'Al(111).

Figure II.12 L'adsorption perpendiculaire la plus stable de la vanilline protonées (VANH⁺) sur la surface d'Al(111).

Figure II.13 L'adsorption parallèle la plus stable de la vanilline (VAN) sur la surface d'Al(111).

Figure II.14 L'adsorption parallèle la plus stable de la vanilline déprotonées (VAND⁻) se forme sur la surface d'Al(111).

Figure II.15 L'adsorption parallèle la plus stable de la vanilline protonées (VANH⁺) sur la surface d'Al(111).

Liste des Tableaux

Tableau II.1 Descripteurs de réactivité chimique calculés de la vanilline (VAN) et de ses formes protonée (VAND⁺) et déprotonée (VAND⁻) au niveau théorique B3LYP/Def2-TZVPP et en solution aqueuse SMD.

Tableau III.1 Descripteurs de réactivité chimique calculés des deux inhibiteur étudiée de la forme linéaire du glucose sous la forme cyclique D-glucose au niveau théorique B3LYP/Def2-TZVPP et en solution aqueuse SMD.

Liste des Abréviations

VAN	Vanilline
<i>VANH</i>⁺	Vanilline protonées
<i>VANHD</i>⁻	Vanilline déprotonées
DFT	Density Function Theory
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>I</i>	Potentiel d'ionisation
<i>A</i>	Affinité électronique
<i>χ</i>	l'électronégativité
ΔE_{Gap}	l'écart énergétique
η	la dureté globale
μ	Moment dipolaire
π	potentiel chimique
σ	Mollesse chimiques
ω	l'indice d'électrophilie
$\langle \alpha \rangle$	la polarisabilité
V^{vdw}	Volume de Van der waals
SA	Surface moléculaire de Van der waals
ω^-	Pouvoir d'électro-donation
ω^+	Pouvoir d'électro-acceptation
$\Delta\omega^\pm$	Indice d'électrophilicité
Δn_{back-d}	Indice de back-donation électronique
TE (a.u.)	l'énergie totale
f_k^+	La fonction de Fukui pour une Attaque nucléophile
f_k^-	La fonction de Fukui pour une Attaque électrophile
δ_k^-	l'indice de douceur locale pour une attaque électrophile
δ_k^+	l'indice de douceur locale pour une attaque nucléophile

NPA	d'analyse de population naturelle
MEP	Le potentiel électrostatique moléculaire
FMO	Les orbitales moléculaires frontières
SMD	Solvation Model based on Density
CCD	la différence de densité de charge
def2	Basis sets of the Karlsruhe group
TZVPP	Basis set with “new” polarization functions

Introduction Générale

Dans notre monde industriel moderne, la préservation des matériaux métalliques et la lutte contre la corrosion occupent une place cruciale, compte tenu de l'importance croissante des infrastructures et des installations industrielles dans divers secteurs. La corrosion est un phénomène naturel inévitable qui affaiblit les matériaux métalliques, compromettant leur stabilité et réduisant leur durée de vie, ce qui entraîne des coûts de maintenance et de réparation considérables. Dans ce contexte, la recherche de méthodes pour protéger ces matériaux en comprenant les facteurs causant la corrosion et en développant des inhibiteurs efficaces est devenue une solution essentielle pour renforcer la sécurité et réduire l'impact environnemental de la dégradation des matériaux métalliques.

Le premier chapitre aborde les bases de la corrosion et ses différents types, en commençant par la corrosion uniforme qui affecte toute la surface métallique de manière homogène, jusqu'aux formes plus complexes comme la corrosion sous contrainte, qui dépend de divers facteurs environnementaux et mécaniques. Ce chapitre met en lumière les facteurs qui influencent la vitesse et la nature de la corrosion, y compris l'environnement, la nature du métal, et les conditions de fonctionnement. En parallèle, il présente les inhibiteurs chimiques, qui sont une méthode essentielle de lutte contre la corrosion, en détaillant les différentes catégories d'inhibiteurs – organiques, inorganiques et polymères – et en expliquant comment chaque catégorie interagit avec la surface métallique pour former des couches de protection efficaces.

Le deuxième chapitre se concentre sur les inhibiteurs de corrosion à base de vanilline et de ses formes protonées, en tant que solutions prometteuses. En s'appuyant sur des outils théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ce chapitre analyse les interactions moléculaires de la vanilline avec la surface métallique. L'étude examine les mécanismes de réaction de la vanilline et de ses différentes formes au niveau moléculaire, permettant d'identifier les zones de réactivité clé qui confèrent à l'inhibiteur sa capacité de protection optimale. Cette approche théorique offre une compréhension approfondie de l'influence des modifications moléculaires de la vanilline sur son efficacité comme inhibiteur de

corrosion, ouvrant la voie au développement d'inhibiteurs aux structures améliorées et à l'efficacité renforcée.

Le troisième chapitre approfondit cette méthodologie théorique en étudiant les inhibiteurs de corrosion basés sur le glucose, en comparant deux formes : le glucose linéaire et la forme cyclique, connue sous le nom de D-glucose. L'objectif est d'évaluer leur efficacité respective dans la prévention de la corrosion. En s'appuyant également sur des outils de la DFT, ce chapitre analyse le comportement du glucose en interaction avec la surface de l'aluminium. Cette analyse permet de distinguer les différences entre les deux formes et de choisir celle qui convient le mieux à la protection des métaux contre la corrosion.

Ces trois chapitres, pris ensemble, constituent une stratégie intégrée de lutte contre la corrosion, en passant par l'identification et la compréhension des types de corrosion fondamentaux, l'étude des inhibiteurs basés sur des composés organiques comme la vanilline, et l'utilisation de substances naturelles comme le glucose pour concevoir des inhibiteurs plus efficaces et respectueux de l'environnement. Grâce à l'utilisation d'outils théoriques avancés, tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité, cette étude permet une analyse précise des mécanismes moléculaires et des interactions chimiques entre les inhibiteurs et la surface métallique. Cette stratégie établit de nouvelles perspectives pour le design scientifique des inhibiteurs de corrosion, contribuant à améliorer la durabilité et la sécurité des installations industrielles tout en réduisant les besoins en maintenance et en protégeant l'environnement des pollutions liées à la dégradation des matériaux métalliques.

CHAPITRE 1

Rappels théoriques et investigation bibliographique

I.1 Introduction

La lutte contre la corrosion et la préservation des matériaux métalliques constituent des enjeux essentiels dans un monde où l'ingénierie et les infrastructures jouent un rôle prépondérant. La corrosion, un processus complexe et inexorable, peut engendrer des dommages considérables sur les métaux, affectant non seulement leur intégrité, mais aussi la durabilité et la sécurité de nos structures et équipements. Face à ce défi omniprésent, il est crucial de comprendre les mécanismes sous-jacents de la corrosion et d'explorer des solutions innovantes pour la prévenir.

Ce chapitre a pour objectif d'examiner en profondeur les aspects clés de la corrosion, en commençant par les principes fondamentaux des différents types de corrosion, allant de la corrosion uniforme à la corrosion sous contrainte. Nous analyserons les caractéristiques distinctives de chaque type de corrosion, en mettant en lumière les facteurs qui influencent leur apparition et leur progression. Cette analyse approfondie des mécanismes corrosifs constituera la base de notre compréhension globale du phénomène. Par la suite, nous nous plongerons dans l'univers des inhibiteurs de corrosion, qui offrent une approche stratégique pour lutter contre la détérioration des métaux. Nous examinerons les différentes catégories d'inhibiteurs, qu'ils soient organiques, inorganiques ou de nature polymère, en mettant en évidence leurs mécanismes d'action et leurs propriétés chimiques spécifiques. En comprenant les divers moyens par lesquels les inhibiteurs de corrosion interagissent avec les surfaces métalliques, nous pourrions envisager comment ils peuvent former des barrières protectrices contre les réactions électrochimiques responsables de la corrosion.

Une partie essentielle de ce chapitre portera sur les méthodes de la chimie computationnelle basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous examinerons comment la DFT, en tant qu'outil théorique puissant, permet d'étudier la structure électronique moléculaire des inhibiteurs et, par conséquent, leurs interactions moléculaires à l'échelle atomique. En appliquant la DFT à la conception et à la modélisation des inhibiteurs de corrosion, nous espérons estimer et élucider les mécanismes d'adsorption ainsi que leur efficacité vis-à-vis du métal, ouvrant ainsi la voie à une conception plus rationnelle et à une optimisation des inhibiteurs de corrosion.

I.2 Aluminium et alliages d'aluminium

Les alliages d'aluminium trouvent des applications étendues dans divers domaines de l'ingénierie, tels que la construction (bâtiments, navires), l'électrotechnique (composants électriques, fils), le transport (automobiles, avions, wagons de chemin de fer) et les emballages (feuilles, aliments, canettes). Chaque secteur impose des exigences spécifiques en matière de propriétés des alliages d'aluminium. Ces alliages se distinguent par plusieurs avantages, notamment leur légèreté, leur durabilité, leur formabilité, leur résistance à la corrosion, leur conductivité thermique, leur efficacité en anodisation, leur aptitude au traitement de surface, ainsi que leur diversité en termes de types et de semi-produits, sans oublier leur facilité de recyclage.

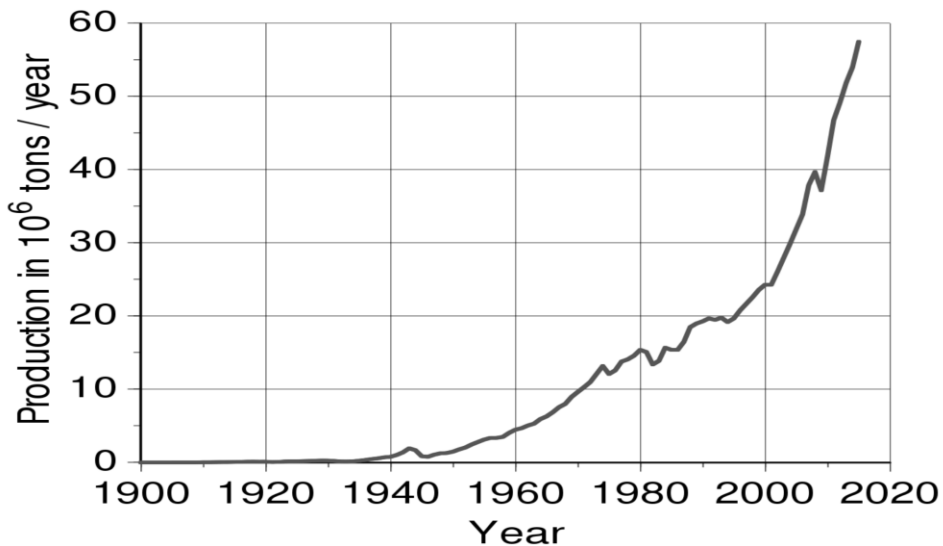


Figure I.1 Évolution de la production mondiale d'aluminium [1]

Bien que l'aluminium pur présente des propriétés naturelles de résistance à la corrosion, sa résistance mécanique relativement faible limite son utilisation dans les applications d'ingénierie nécessitant des propriétés mécaniques spécifiques. Pour surmonter cette limitation, l'aluminium est allié à d'autres éléments tels que le cuivre, le silicium, le magnésium, le manganèse et le zinc, à des concentrations variant de 1 % à 7 %. Ces alliages améliorent les propriétés mécaniques de

l'aluminium, offrant un équilibre optimal entre résistance et formabilité tout en conservant ses qualités intrinsèques.

La classification des alliages d'aluminium repose sur la nature des éléments d'alliage ajoutés (Cu, Si, Mg, Mn, Zn, etc.), comme le résume la Figure I.2. Nous avons brièvement présenté les différentes séries d'alliages d'aluminium proposées par Christian Vargel dans son ouvrage intitulé « Corrosion of Aluminium » [2], en utilisant l'éditeur graphique NovaMind [3].

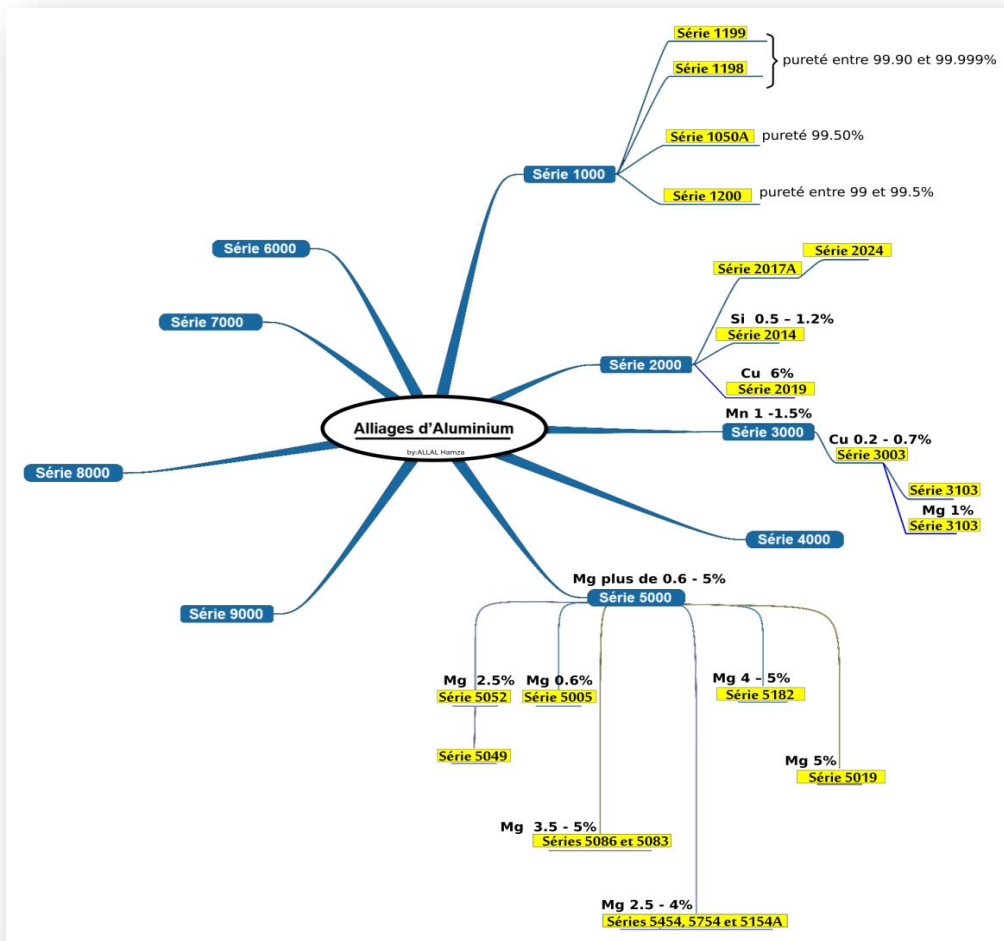


Figure I.2 Différentes séries d'alliages d'aluminium.

I.3 Inhibiteurs de corrosion

I.3.1 Définition

Les inhibiteurs de corrosion, également appelés inhibiteurs de rouille ou agents anticorrosion, sont des substances chimiques conçues pour prévenir ou réduire la corrosion des métaux et des alliages métalliques.

La corrosion est un processus naturel par lequel les métaux réagissent avec l'environnement, en particulier l'oxygène et l'humidité, ce qui entraîne la détérioration progressive et la perte d'intégrité des matériaux métalliques.

Les inhibiteurs de corrosion agissent en formant une couche protectrice sur la surface du métal, empêchant ainsi le contact direct avec les agents corrosifs.

Cette couche peut être constituée de diverses molécules qui adhèrent à la surface métallique, formant une barrière physique ou chimique entre le métal et l'environnement.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés dans une variété d'applications industrielles, allant de la protection des structures métalliques aux pipelines, en passant par les équipements marins et automobiles [4].

I.3.2 Propriétés

Les propriétés des inhibiteurs de corrosion peuvent varier en fonction de leur composition chimique, de leur mode d'action et de leur application spécifique. Voici quelques-unes des propriétés clés associées aux inhibiteurs de corrosion :

Adsorption : Les inhibiteurs de corrosion doivent avoir la capacité de s'adsorber (adhérer) à la surface métallique de manière à former une couche protectrice. Cette adsorption peut être physique (adsorption physique) ou chimique (adsorption chimique) en fonction des interactions moléculaires entre l'inhibiteur et la surface métallique.

Film protecteur : Les inhibiteurs de corrosion doivent former un film protecteur stable à la surface métallique. Ce film agit comme une barrière qui empêche les agents corrosifs tels que l'oxygène et l'humidité d'entrer en contact direct avec le métal.

Stabilité : Les inhibiteurs de corrosion doivent être stables dans l'environnement auquel ils sont exposés. Ils ne doivent pas se décomposer rapidement ou perdre leur efficacité en réaction avec d'autres substances présentes dans le milieu.

Compatibilité : Les inhibiteurs de corrosion doivent être compatibles avec les matériaux métalliques et autres composants du système dans lequel ils sont utilisés. Ils ne doivent pas provoquer de réactions indésirables ou de détérioration des matériaux.

Sélectivité : Certains inhibiteurs de corrosion peuvent être spécifiques à certains types de métaux ou d'alliages. Ils doivent être choisis en fonction du métal ou de l'alliage à protéger.

Action préventive et curative : Certains inhibiteurs de corrosion agissent de manière préventive en formant une couche protectrice avant que la corrosion ne commence, tandis que d'autres agissent de manière curative en ralentissant ou en stoppant le processus de corrosion déjà en cours.

Solubilité : Certains inhibiteurs de corrosion peuvent être solubles dans l'eau ou d'autres solvants. Cela peut être important en fonction de la manière dont ils sont appliqués, par exemple en tant qu'additifs dans des liquides ou des revêtements.

Température et environnement : Les propriétés des inhibiteurs de corrosion peuvent être influencées par les conditions environnementales telles que la température, le pH, la salinité, etc. Ils doivent être efficaces dans les conditions spécifiques d'utilisation.

Effet à long terme : Les inhibiteurs de corrosion doivent offrir une protection à long terme pour réduire la fréquence des maintenances et des applications répétées.

Toxicité et environnement : Il est important que les inhibiteurs de corrosion ne soient pas toxiques pour l'environnement ni pour les utilisateurs. La sécurité environnementale et humaine est une considération importante.

I.3.3 Utilisations industrielles des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans diverses industries pour protéger les métaux et les alliages de la détérioration causée par la corrosion [5].

Dans l'industrie pétrolière et gazière, les pipelines, réservoirs de stockage et équipements sont exposés à des environnements corrosifs en raison de la présence d'eau, de sels et de gaz

agressifs. Pour protéger ces infrastructures, des inhibiteurs de corrosion sont ajoutés aux fluides de forage, aux systèmes de transport et aux réservoirs.

Quant à l'industrie chimique, elle doit faire face à des produits chimiques agressifs qui accélèrent la corrosion des équipements. Afin de préserver l'intégrité de ces derniers et de limiter les risques de défaillance, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est courante.

Dans le domaine de la gestion de l'eau et des eaux usées, les métaux exposés à l'eau et aux produits chimiques sont protégés par des inhibiteurs qui empêchent la corrosion des conduites et des réservoirs.

Concernant le secteur de la construction et des infrastructures, les inhibiteurs de corrosion sont largement employés pour défendre les structures métalliques telles que les ponts et bâtiments contre la corrosion atmosphérique et les conditions environnementales.

Cependant, dans le secteur automobile, ces produits sont utilisés principalement pour prolonger la durée de vie des véhicules, notamment en protégeant les châssis contre la corrosion causée par les intempéries et les conditions routières.

Dans le domaine maritime, où les navires, plates-formes pétrolières offshore et structures marines sont soumis à l'agressivité de l'eau salée, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion devient indispensable pour assurer la longévité des installations.

Par ailleurs, dans l'industrie aérospatiale, les composants métalliques des avions et satellites nécessitent une protection contre l'humidité et les conditions atmosphériques, ce qui est assuré par l'application d'inhibiteurs de corrosion.

L'industrie électrique et électronique, bien qu'elle ne soit pas toujours confrontée à la corrosion, utilise cependant des inhibiteurs pour préserver les composants exposés à des environnements particulièrement corrosifs.

Enfin, l'industrie alimentaire et pharmaceutique, confrontée à des nettoyages fréquents et à l'usage de produits chimiques, recourt à ces inhibiteurs pour protéger ses équipements en acier inoxydable contre la corrosion.

I.4 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés de différentes manières en fonction de divers critères. Voici une classification commune basée sur les principales caractéristiques des inhibiteurs de corrosion :

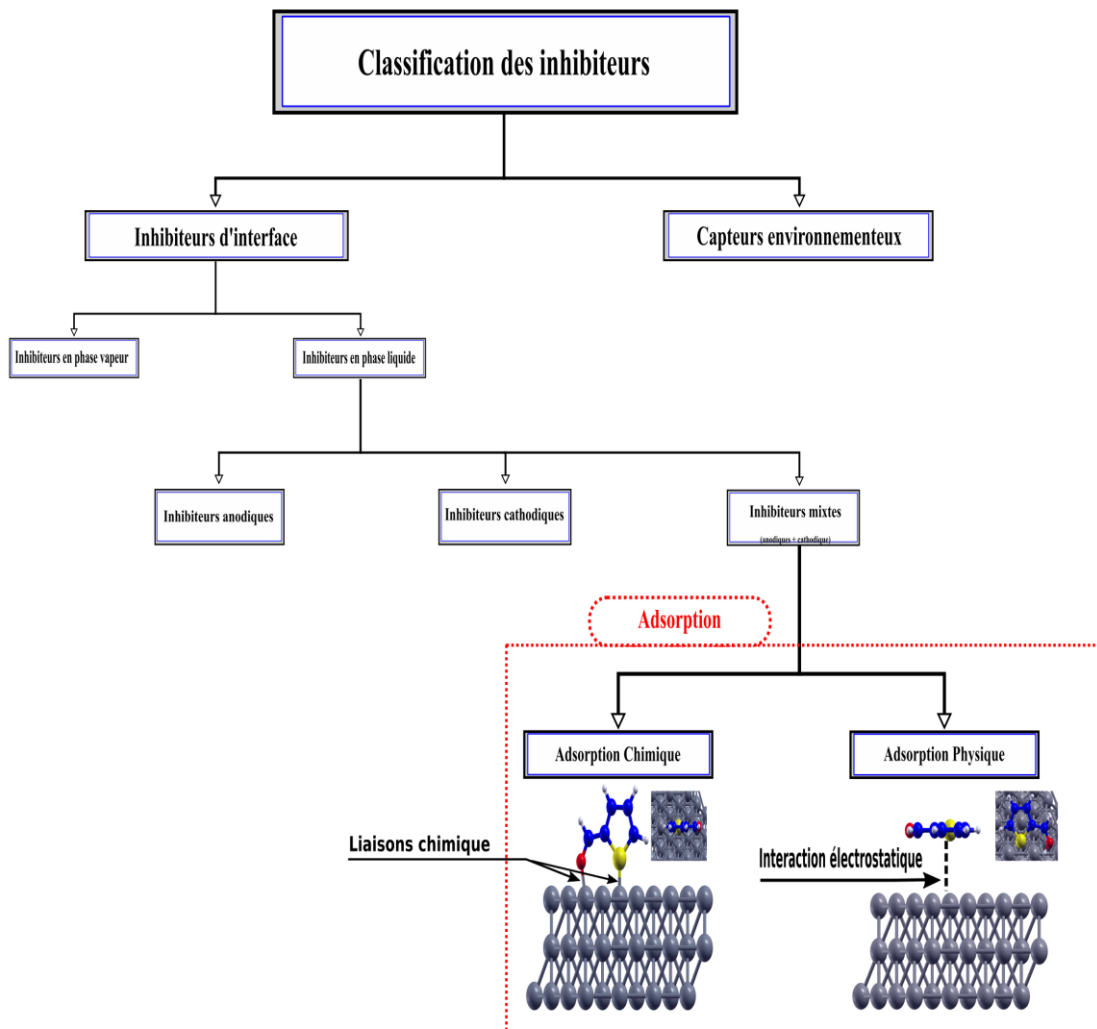


Figure I.3 Classification des inhibiteurs [1]

I.4.1 Classification basée sur la composition chimique

I.4.1.1 Inhibiteurs de corrosion organique

Dans des conditions acides, des inhibiteurs organiques sont souvent utilisés. Ces inhibiteurs se composent d'un ou plusieurs groupements fonctionnels polaires hydrophiles, tels que les groupes hydroxyle (-OH), amine (-NH), mercapto (-SH) et carboxyle (-COOH), ainsi que leurs dérivés. Ces groupes leur permettent de se fixer à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques sont généralement partiellement polaires et hydrophobes, possédant une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées.

Bien qu'il existe des inhibiteurs inorganiques, les inhibiteurs organiques sont aujourd'hui privilégiés, principalement en raison de leur écotoxicité réduite. Selon Bommersbach, ces inhibiteurs possèdent au moins un hétéroatome qui joue un rôle clé dans la fixation aux métaux.

Cet hétéroatome peut être de l'azote (présent dans les amines, imidazolines, triazoles, amides...), de l'oxygène (dans les alcools, acétyliques, carboxylates, oxadiazoles...), du soufre (dans les thiourées, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou du phosphore (dans les phosphonates). Le phosphore est souvent un meilleur donneur d'électrons que l'azote.

L'efficacité remarquable de ces inhibiteurs, même à faibles doses, constitue leur principal avantage. De plus, un poids moléculaire plus élevé tend à augmenter l'activité inhibitrice de ces composés.

L'effet inhibiteur de ces composés organiques, souvent sans rapport avec les processus de corrosion anodique et cathodique, est associé à la création (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui obstrue l'accès de la solution au métal.

La capacité des composés organiques insaturés (ceux avec des doubles ou triples liaisons) à empêcher la formation de liaisons entre les atomes métalliques est cruciale puisque ces composés sont porteurs d'électrons capables de le faire. Les inhibiteurs organiques sont souvent constitués de déchets de l'industrie pétrolière [6].

Une des limites de l'utilisation de ces produits est l'élévation de température. En effet, les molécules organiques sont souvent instables à des températures élevées.

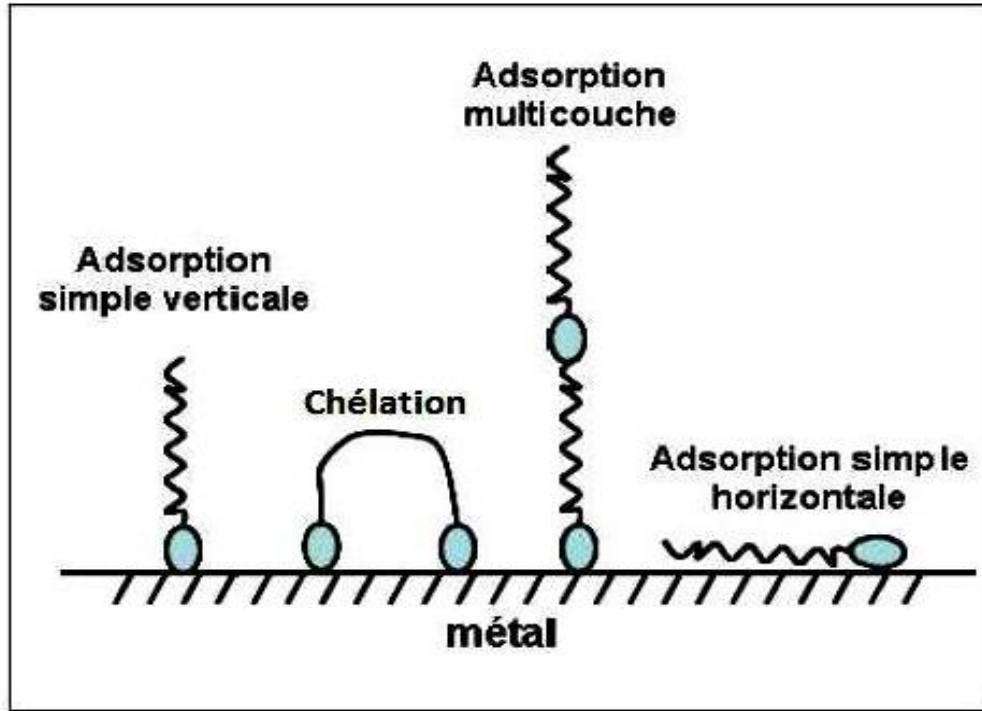


Figure I.4 Schématisation des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur surface métallique [7].

De nombreux chercheurs ont étudié les composés organiques en tant qu'inhibiteurs de corrosion en raison de leur capacité à protéger les métaux contre les agressions corrosives. Ces composés organiques jouent un rôle crucial en formant une couche protectrice sur la surface du métal, ce qui empêche le contact direct entre le métal et l'environnement corrosif.

Hamza ALLAL et ses collaborateurs [8] ont réalisé une étude approfondie pour évaluer l'efficacité de divers composés organiques à base de thiophène dans l'inhibition de la corrosion de l'aluminium.

Les composés examinés, tels que TPHCAL, ACTPH, TPHCAC, CLTPH et TPH, ont été analysés en détail pour déterminer leur capacité à protéger l'aluminium contre la corrosion. Les résultats ont révélé une corrélation significative entre la structure chimique des composés et leur efficacité inhibitrice. Parmi les composés testés, TPHCAL s'est avéré être le plus efficace, tant dans sa forme neutre que protonée.

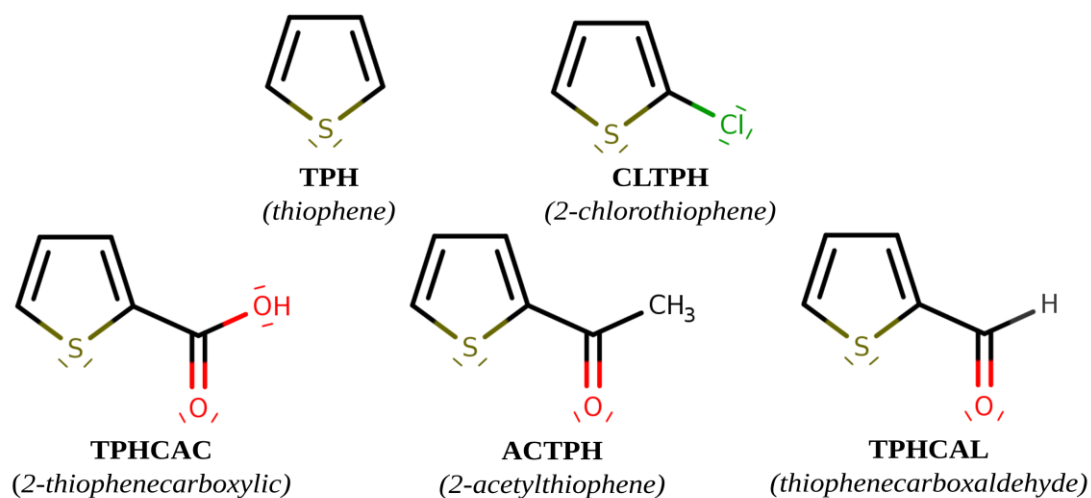


Figure I.5 Structures moléculaires des dérivés de thiophène utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'Aluminium.

Cette conclusion repose sur une analyse minutieuse des indices globaux obtenus dans les phases gazeuse et aqueuse. De plus, les énergies d'interaction calculées ont montré que TPHCAC, ACTPH et TPHCAL interagissent de manière particulièrement intense avec la surface d'aluminium (111).

Ces résultats soulignent l'importance des propriétés moléculaires pour l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, offrant des perspectives prometteuses pour le développement de nouveaux inhibiteurs efficaces et ciblés pour la protection des métaux contre la corrosion.

M. Abdallah et son équipe [9] ont mené une étude approfondie pour évaluer l'efficacité des colorants azoïques bidentés à base de 1-(4-aminophényl) propane-1-one en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium.

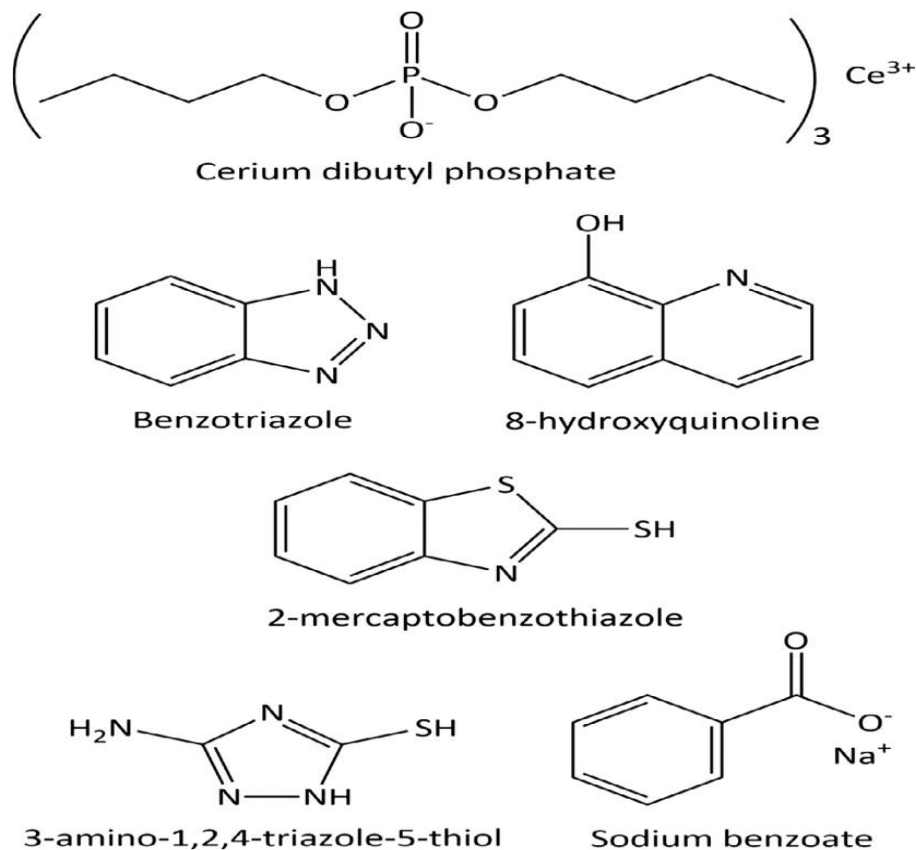


Figure I.6 Composés organiques les plus testés comme corrosion inhibiteurs pour l'Aluminium. et les alliages de l'Aluminium.

Réalisée dans une solution de NaOH 0,1 M, l'étude a utilisé des méthodes telles que la mesure de perte de poids et la polarisation galvanostatique pour évaluer l'inhibition. Les résultats ont montré que ces colorants azoïques bidentés exercent une inhibition significative de la corrosion de l'aluminium dans cette solution.

L'efficacité d'inhibition augmentait avec la concentration des inhibiteurs, et des conditions optimales ont été déterminées, incluant la réduction de la température et la présence de groupes donneurs d'électrons dans la structure des inhibiteurs.

L'étude réalisée par Klodian Xhanari et ses collègues en 2019 [10] a apporté des éclaircissements importants sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion organiques pour protéger l'aluminium et ses alliages dans des environnements alcalins et chlorés.

L'accent a été mis sur l'identification des types d'inhibiteurs, leur efficacité et les mécanismes de leur action. Les résultats ont révélé que les composés mercapto, les dérivés azolés, les colorants organiques, ainsi que divers polymères figurent parmi les inhibiteurs les plus utilisés dans ces contextes.

Ces inhibiteurs ont démontré une capacité significative à réduire la corrosion de l'aluminium et de ses alliages. Les méthodes de perte de poids et les techniques électrochimiques se sont révélées cruciales pour évaluer leur efficacité.

I.4.1.2 Inhibiteurs de corrosions inorganiques

Les molécules minérales sont le plus souvent utilisées en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide.

Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations).

Les oxo-anions de type XO^{4n} , tels que les chromates, les molybdates, les phosphates et les silicates, figurent parmi les principaux anions inhibiteurs. Quant aux cations, les plus courants incluent Ca^{2+} et Zn^{2+} , ainsi que ceux qui, combinés à certains anions comme l'hydroxyle (OH^-), forment des sels insolubles [11,6].

Ces inhibiteurs agissent soit en limitant la diffusion des espèces agressives vers le substrat en adsorbant les molécules (comme les chromates), soit en formant un film protecteur à la surface du métal, augmentant ainsi la résistance à la corrosion (molybdates, tungstates, phosphates, silicates et borates).

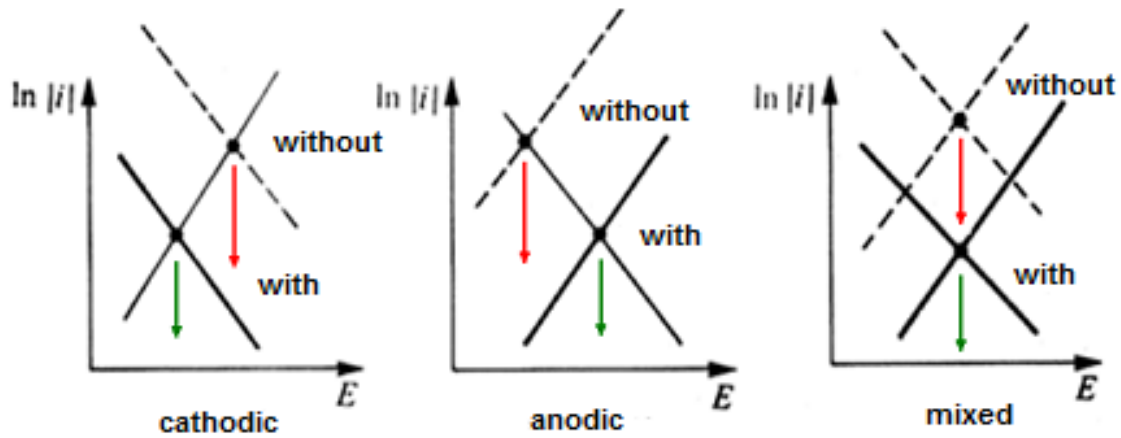


Figure I.7 Diagrammes d'Evans [12].

Toutefois, l'utilisation de ces molécules est de plus en plus limitée en raison de leur impact environnemental, les produits les plus efficaces étant souvent non respectueux de l'environnement.

Cependant, de nouveaux complexes organiques de Chrome(III) combinés à d'autres cations (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Zr^{2+} ...) ont été développés. Ils se révèlent non seulement efficaces contre la corrosion, mais également non toxiques [13].

Ces inhibiteurs peuvent agir sur la réaction électrochimique soit en tant qu'inhibiteurs cathodiques, anodiques, ou mixtes.

I.4.1.3 Inhibiteurs de corrosion volatile

Ces inhibiteurs s'évaporent pour former un gaz qui crée une atmosphère protectrice autour du métal. Ils sont souvent utilisés pour la protection de l'intérieur de systèmes fermés tels que les réservoirs.

I.4.2 Classification basée sur le mode d'action

I.4.2.1 Inhibiteurs de corrosion anodiques

Ces inhibiteurs agissent généralement de plusieurs façons : ils forment une couche protectrice insoluble à la surface du métal, inhibent les réactions chimiques responsables de la libération d'ions métalliques, bloquent les sites actifs de corrosion, ou modifient le potentiel électrochimique du métal pour rendre la réaction anodique moins favorable. Leur objectif principal est de préserver l'intégrité des métaux en limitant leur détérioration due à la corrosion, que ce soit dans des environnements exposés à l'eau, à l'humidité, à des produits chimiques corrosifs ou à d'autres conditions agressives.

I.4.2.2 Inhibiteurs de corrosion cathodique

Les inhibiteurs de corrosion cathodiques agissent en perturbant la réaction cathodique, ce qui réduit la consommation d'électrons et ralentit ainsi l'ensemble du processus de corrosion. Ils fonctionnent souvent en fournissant des électrons supplémentaires pour la réduction des agents oxydants, ce qui diminue la vitesse de libération des ions métalliques dans l'environnement corrosif.

Ces inhibiteurs agissent de diverses façons : ils peuvent modifier les propriétés chimiques ou électrochimiques de la surface métallique, rendant la réaction cathodique moins favorable, ou former une barrière protectrice empêchant les agents corrosifs d'atteindre le métal.

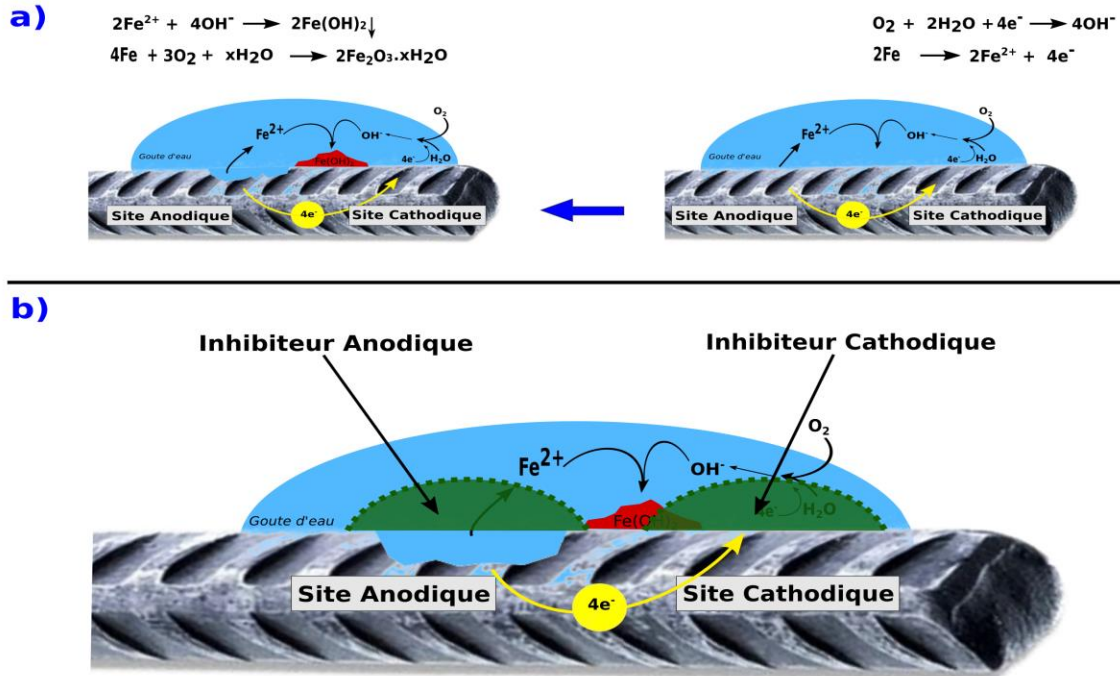


Figure I.8 Sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Dans certains cas, ils déclenchent une réaction chimique qui neutralise les produits de la réaction cathodique. Leur rôle principal est de protéger les métaux en limitant la réaction cathodique, responsable de la consommation des électrons générés par l'anode.

Ces inhibiteurs sont largement utilisés dans l'industrie pour préserver la durabilité des structures métalliques, des équipements et des installations, notamment dans des environnements corrosifs tels que les systèmes d'eau, les pipelines, les réservoirs et les navires.

I.4.2.3 Inhibiteurs de corrosion mixtes

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion mixtes est courante dans des environnements où les réactions de corrosion sont complexes et impliquent plusieurs facteurs. Ils sont employés pour

protéger une variété de métaux et d'alliages dans des applications industrielles variées, allant des pipelines et des réservoirs aux équipements maritimes et aux structures industrielles.

Figure I.2 illustre de manière schématique l'impact de ces trois variétés d'agents inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles est gouvernée par l'équation de Butler-Vollmer.

I.4.3 Classification basée sur la solubilité

La classification des inhibiteurs de corrosion selon leur solubilité repose sur la façon dont ces substances se comportent lorsqu'elles sont introduites dans un milieu corrosif ou un liquide. Elle différencie principalement deux types d'inhibiteurs : ceux qui se dissolvent dans le liquide corrosif et ceux qui forment des couches protectrices insolubles à la surface du métal.

I.4.3.1 Inhibiteurs de corrosions solubles

Les inhibiteurs de corrosion solubles sont des composés chimiques qui se dissolvent complètement dans le milieu corrosif, créant ainsi une solution homogène. Ils se répartissent uniformément dans le liquide et agissent en réagissant avec les ions métalliques ou en modifiant les conditions chimiques du milieu afin de ralentir le processus de corrosion. Ces inhibiteurs sont souvent employés dans des solutions liquides ou des environnements où une distribution uniforme de l'agent protecteur est essentielle. Ils peuvent être ajoutés directement aux fluides corrosifs [14].

I.4.3.2 Inhibiteurs de corrosions insolubles ou passives

Les inhibiteurs de corrosion insolubles forment des films protecteurs sur la surface métallique, sans se dissoudre dans le milieu corrosif. Plutôt que de se disperser dans le liquide, ils créent des dépôts adhérents qui agissent comme une barrière physique, isolant le métal des éléments corrosifs. Ces films empêchent ainsi les agents agressifs d'atteindre la surface du métal, ralentissant efficacement la corrosion. Ce type d'inhibiteur est particulièrement adapté lorsqu'une

protection par formation d'une couche solide est recherchée, comme dans les revêtements métalliques ou les structures exposées à des environnements immergés [15].

La classification des inhibiteurs de corrosion en fonction de leur solubilité est cruciale pour comprendre leur mode d'interaction avec le milieu corrosif et la manière dont ils assurent la protection contre la corrosion. La sélection entre des inhibiteurs solubles ou insolubles repose sur les caractéristiques du système corrosif, les besoins de l'application et les conditions environnementales spécifiques.

I.4.4 Classification basée sur l'application

I.4.4.1 Inhibiteurs de corrosion pour métaux spécifiques

Les inhibiteurs de corrosion pour métaux spécifiques sont des substances chimiques conçues pour prévenir ou réduire la corrosion des métaux dans des environnements corrosifs. Ces substances agissent en formant une couche protectrice à la surface du métal ou en interférant avec les réactions chimiques responsables de la corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont choisis en fonction du type de métal à protéger, des conditions environnementales auxquelles le métal est exposé et des propriétés spécifiques de l'inhibiteur par rapport à ces conditions. Ces inhibiteurs contribuent à prolonger la durée de vie des métaux, à réduire les coûts de maintenance et à prévenir les défaillances dues à la corrosion.

I.4.4.2 Inhibiteurs de corrosion pour des environnements spécifiques

Ces inhibiteurs agissent en formant des couches protectrices à la surface du métal ou en modifiant les réactions chimiques qui conduisent à la corrosion. En fonction de l'environnement particulier, différents types d'inhibiteurs de corrosion peuvent être nécessaires pour garantir une protection efficace contre la détérioration des métaux.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion spécifiques à un environnement donné contribue à prolonger la durée de vie des matériaux métalliques et à maintenir leur intégrité structurelle dans des conditions corrosives.

Certains inhibiteurs sont conçus pour résister à des conditions environnementales particulières, comme les environnements marins, acides, alcalins, etc.

I.5 Type d'adsorption

L'adsorption est un processus par lequel les molécules d'une substance (les adsorbats) sont capturées ou retenues à la surface d'un matériau solide ou liquide (l'adsorbant). Selon les caractéristiques de ce processus, on peut distinguer plusieurs types d'adsorption.

I.5.1 Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique, aussi connue sous le nom de physisorption, est un processus par lequel des molécules ou des atomes d'une substance sont retenus à la surface d'un matériau solide ou liquide par des forces intermoléculaires faibles, principalement les forces de Van der Waals.

Contrairement à la chimisorption, qui implique des interactions chimiques fortes, la physisorption résulte des forces de dispersion de London et des interactions dipôle-dipôle [16].

Les molécules adsorbées sont attirées par la surface de l'adsorbant grâce aux forces intermoléculaires, principalement les forces de dispersion de London (Van der Waals) et les interactions dipôle-dipôle.

Ces interactions, étant relativement faibles comparées aux liaisons covalentes ou ioniques, n'entraînent généralement pas de modifications chimiques notables des molécules adsorbées.

La physisorption est un processus réversible, permettant aux molécules de se détacher de la surface lorsque les conditions, telles que la pression ou la température, changent. Les quantités adsorbées varient selon plusieurs paramètres, comme la température, la pression, ainsi que les propriétés des molécules et de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se manifeste lorsque les forces de Van der Waals suffisent pour attirer les molécules à la surface, mais sans provoquer de transformations chimiques marquantes. La physisorption est fréquemment utilisée dans des applications telles que la purification de l'air et de l'eau, la séparation de gaz, la chromatographie et la désodorisation. Des matériaux comme le charbon actif et les zéolithes sont utilisés comme adsorbants pour exploiter les propriétés de la physisorption.

I.5.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique, également appelée chimisorption, est un processus par lequel des molécules ou des atomes d'une substance (l'adsorbat) réagissent chimiquement avec la surface d'un matériau solide ou liquide (l'adsorbant), formant ainsi des liaisons covalentes ou ioniques. Contrairement à la physisorption, qui repose sur des forces intermoléculaires faibles, la chimisorption implique des interactions chimiques fortes entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant [17].

Les molécules adsorbées interagissent chimiquement avec les sites actifs de l'adsorbant, formant des liaisons covalentes ou ioniques. Ces interactions sont significativement plus fortes que les forces de Van der Waals observées dans la physisorption. La chimisorption peut entraîner

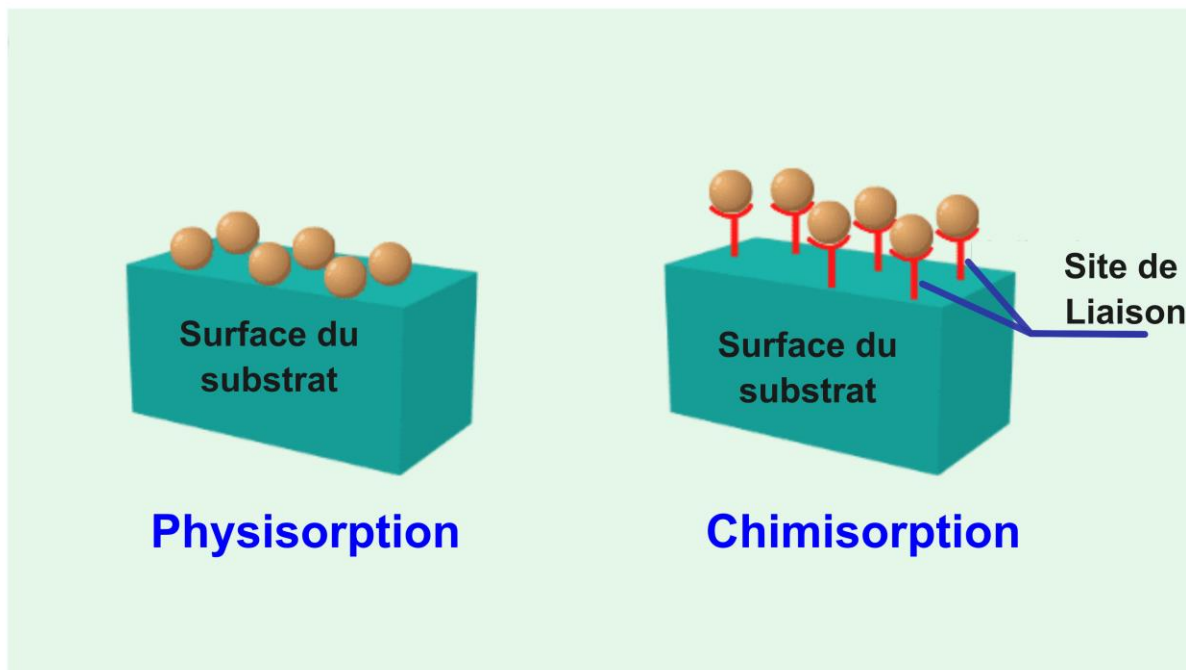


Figure I.9 Mécanisme d'adsorption physique et chimique sur la surface [18].

des changements structuraux et chimiques dans les molécules adsorbées, modifiant ainsi leurs propriétés et leur réactivité.

Contrairement à la physisorption, la chimisorption n'est pas toujours réversible ; les liaisons chimiques établies peuvent être assez stables, rendant la désorption plus complexe. La cinétique et la réversibilité de la chimisorption sont influencées par divers facteurs, tels que la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant, ainsi que les conditions de température, de pression et les énergies d'activation.

La chimisorption est couramment observée dans des processus tels que la catalyse hétérogène, où les réactions chimiques se produisent à la surface d'un catalyseur solide.

Les sites actifs de la surface jouent un rôle crucial dans la catalyse chimique. La chimisorption est également impliquée dans des phénomènes tels que l'adsorption de gaz sur les surfaces métalliques et l'adhérence de molécules sur les surfaces solides dans des applications telles que les revêtements et les matériaux fonctionnels [19,20].

I.6 Molécule de la Vanilline

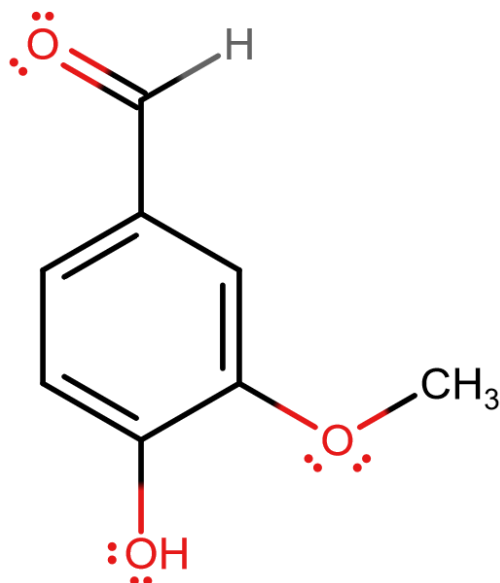


Figure I.10 Structure moléculaire de la Vanilline.

La vanilline, un aldéhyde aromatique, possède la formule chimique $C_8H_8O_3$, indiquant sa composition de huit atomes de carbone, huit d'hydrogène et trois d'oxygène. Sa structure comprend un groupe aldéhyde (-CHO), un groupe phénol (-OH) et un groupe méthoxy (-OCH₃) liés à un noyau benzénique.

Naturellement présente dans les gousses de vanille, fruit de l'orchidée *Vanilla planifolia*, elle confère à la vanille son arôme distinctif. Toutefois, en raison de la demande élevée et des limites de production naturelle, la vanilline synthétique, obtenue à partir de guaiacol ou d'eugénol, est largement utilisée comme substitut.

L'arôme doux et chaleureux de la vanilline en fait un ingrédient de choix dans l'industrie alimentaire, où elle est utilisée pour parfumer une variété de produits tels que desserts, boissons, confiseries et produits de boulangerie. En parfumerie, ses propriétés olfactives agréables la rendent également prisée, ajoutant des notes vanillées à des produits cosmétiques et parfumés.

Au-delà de ces applications, la vanilline est aussi d'intérêt pour la recherche en chimie et en biochimie. Sa structure et ses propriétés réactives en font un modèle utile pour étudier des réactions chimiques spécifiques et pour mieux comprendre les caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans sa molécule.

I.6.1 Utilisation de la vanilline en tant qu'inhibiteur de corrosion des métaux

La vanilline a également été explorée pour son potentiel en tant qu'inhibiteur de corrosion des métaux.

En raison de sa structure chimique riche en groupes fonctionnels réactifs, tels que le groupe aldéhyde (-CHO), le groupe phénol (-OH) et le groupe méthoxy (-OCH₃), elle peut interagir avec les surfaces métalliques et former une couche protectrice, limitant ainsi l'accès des agents corrosifs.

Des études ont montré que la vanilline peut inhiber efficacement la corrosion dans divers environnements corrosifs, en particulier dans des solutions acides. Son efficacité est liée à sa capacité à adsorber sur la surface du métal, réduisant ainsi la vitesse de réaction électrochimique et offrant une barrière protectrice.

Ainsi, l'utilisation de la vanilline dans ce contexte présente un intérêt pour le développement de solutions écologiques et moins toxiques en matière de protection des métaux contre la corrosion.

A.Y. El-Etre [21] et ses collaborateurs ont conduit une étude approfondie afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice de la vanilline contre la corrosion de l'aluminium. L'expérimentation a été réalisée dans une solution de HCl à 5 M, en utilisant plusieurs méthodes d'analyse, telles que la mesure de la perte de poids, le dégagement d'hydrogène, la thermométrie, ainsi que des techniques de polarisation potentiostatique, pour obtenir un ensemble de données exhaustives.

L'étude a révélé que la vanilline possède des propriétés inhibitrices prometteuses contre la corrosion de l'aluminium dans des milieux contenant du HCl.

Cette analyse approfondie du mécanisme d'action et de l'efficacité inhibitrice offre des perspectives précieuses pour l'utilisation pratique de la vanilline en tant qu'inhibiteur de corrosion.

Sous la direction de Rosliza, R. et Nora'aini, A., une étude approfondie [22] a été menée pour évaluer l'effet de la vanilline en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'alliage d'aluminium (Al) dans un environnement d'eau de mer. Cette étude a utilisé diverses techniques électrochimiques, dont la polarisation potentiodynamique (PP), la résistance de polarisation linéaire (LPR) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

L'analyse de la morphologie de surface après exposition à l'eau de mer, avec et sans vanilline, a été réalisée par microscopie électronique à balayage (SEM) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

Une équipe de recherche dirigée par Roland, T. L. et ses collaborateurs [23] a mené une étude approfondie pour évaluer l'efficacité inhibitrice de la vanilline (VA) et d'un mélange de vanilline avec du *Rosmarinus officinalis* (VARO) sur l'acier doux.

L'étude a été réalisée dans des solutions acides, spécifiquement une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) et une solution d'acide chlorhydrique (HCl), chacune à une concentration de 1 M. La méthode de mesure des coupons a été employée pour évaluer les performances des inhibiteurs.

Les résultats ont révélé que la vanilline présentait une efficacité d'inhibition notable à différentes concentrations. Dans les solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, l'efficacité de la vanilline a atteint des valeurs optimales de 96,60 % et 92,11 %, respectivement.

En ce qui concerne le mélange de vanilline avec *Rosmarinus officinalis* (VARO), une efficacité significative a été observée dans la solution d'acide chlorhydrique, atteignant 95,63 %. En revanche, dans la solution d'acide sulfurique, la performance moyenne du mélange VARO a été de 66,17 %.

I.7 Méthodes de modélisation en chimie computationnelle basée sur DFT

Les méthodes de modélisation en chimie computationnelle basée sur DFT (Density Functional Theory) représentent un outil extrêmement puissant pour compléter l'étude expérimentale de la réactivité chimique des molécules et, par conséquent, pour expliquer les mécanismes d'inhibition de la corrosion [9,12–16]. Cette approche fournit des informations essentielles, que l'on peut diviser en deux grandes catégories de paramètres.

D'une part, les grandeurs globales, également appelées indices de réactivité, incluent des paramètres tels que l'écart énergétique (ΔE gap), le moment dipolaire (μ), l'énergie totale (TE), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité (χ), la dureté globale (η), l'indice d'électrophilie (ω), et la polarisabilité (α). Ces indices sont cruciaux pour comparer les inhibiteurs dérivés et identifier le plus performant.

D'autre part, les quantités locales, ou indices de sélectivité, comprennent la fonction de Fukui ($f(r \rightarrow)$), l'électronégativité locale, et la douceur locale. Ces paramètres sont essentiels pour localiser les sites réactifs au sein des composés inhibiteurs et comprendre comment ces sites interagissent avec les surfaces métalliques.

Le principe fondamental de la DFT repose sur l'idée que l'état fondamental d'un système est complètement déterminé par sa densité électronique. Cela implique que les propriétés énergétiques et structurales d'une molécule ou d'un matériau peuvent être dérivées de cette densité électronique. La DFT traite les électrons de manière statistique, en les considérant comme des distributions de densité plutôt que comme des fonctions d'onde individuelles.

Une des applications les plus répandues de la DFT est la prédiction des structures moléculaires, des énergies de liaison, des potentiels d'ionisation et d'affinité électronique, ainsi que des spectres d'absorption et d'émission. En ce qui concerne la corrosion et les inhibiteurs de corrosion, la DFT permet d'examiner les interactions entre les molécules d'inhibiteurs et les surfaces métalliques. Elle est utilisée pour calculer les énergies d'adsorption, déterminer les géométries optimales des complexes formés, et explorer les mécanismes réactionnels associés.

Cette approche fournit des insights précieux sur l'efficacité des inhibiteurs en permettant une analyse détaillée de leur interaction avec les surfaces métalliques.

La DFT est réalisée à l'aide de divers logiciels de calcul quantique, tels que Gaussian, VASP, Quantum ESPRESSO, entre autres.

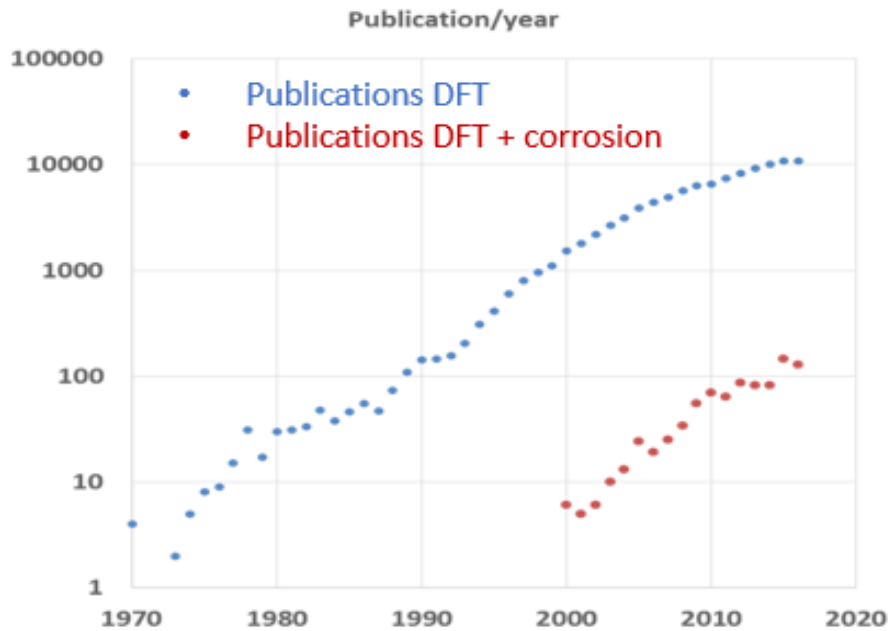


Figure I.11 Évolution du nombre de publications concernant la DFT et l'inhibition de la corrosion des métaux [24].

Néanmoins, la DFT présente certaines limitations, notamment dans le traitement des interactions de dispersion et la description précise des réactions chimiques impliquant des réarrangements électroniques significatifs.

Pour surmonter ces défis, des méthodes de correction ont été développées, telles que la DFT+U et les fonctionnels hybrides, afin d'améliorer la précision des calculs et de mieux capturer les phénomènes électroniques complexes.

Les premières études se sont principalement concentrées sur l'examen des caractéristiques électroniques des molécules isolées, en mettant l'accent sur des paramètres tels que l'énergie de

l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO), l'écart énergétique entre ces deux niveaux (ΔE), ainsi que le moment dipolaire.

Ces données sont obtenues via des calculs de chimie computationnelle basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Elles permettent d'établir des corrélations entre les propriétés électroniques et l'efficacité inhibitrice des molécules.

Par exemple, un inhibiteur efficace est souvent caractérisé par un HOMO élevé, favorisant la donation d'électrons à la surface métallique, et par un faible écart énergétique entre HOMO et LUMO, facilitant ainsi les interactions moléculaires avec le métal.

De plus, un LUMO bas peut refléter la capacité de la molécule à accepter des électrons, renforçant l'adsorption sur les surfaces métalliques.

Cependant, des divergences persistent concernant le rôle du moment dipolaire dans la capacité inhibitrice des molécules.

Certaines études suggèrent qu'un moment dipolaire faible améliore l'interaction molécule-surface, tandis que d'autres concluent qu'un moment dipolaire élevé pourrait favoriser une meilleure adsorption [14].

Ces débats soulignent la complexité des relations entre les propriétés électroniques et l'efficacité inhibitrice, nécessitant des approches multi-paramétriques pour une compréhension plus précise.

- **Energie des orbitales frontières** [25]

L'énergie des orbitales frontières fait référence aux niveaux d'énergie des orbitales moléculaires les plus élevées (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) et les plus basses (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) dans une molécule.

L'énergie HOMO représente le niveau d'énergie de l'orbital moléculaire occupé le plus élevé, tandis que l'énergie LUMO correspond au niveau d'énergie de l'orbital moléculaire non occupé le plus bas.

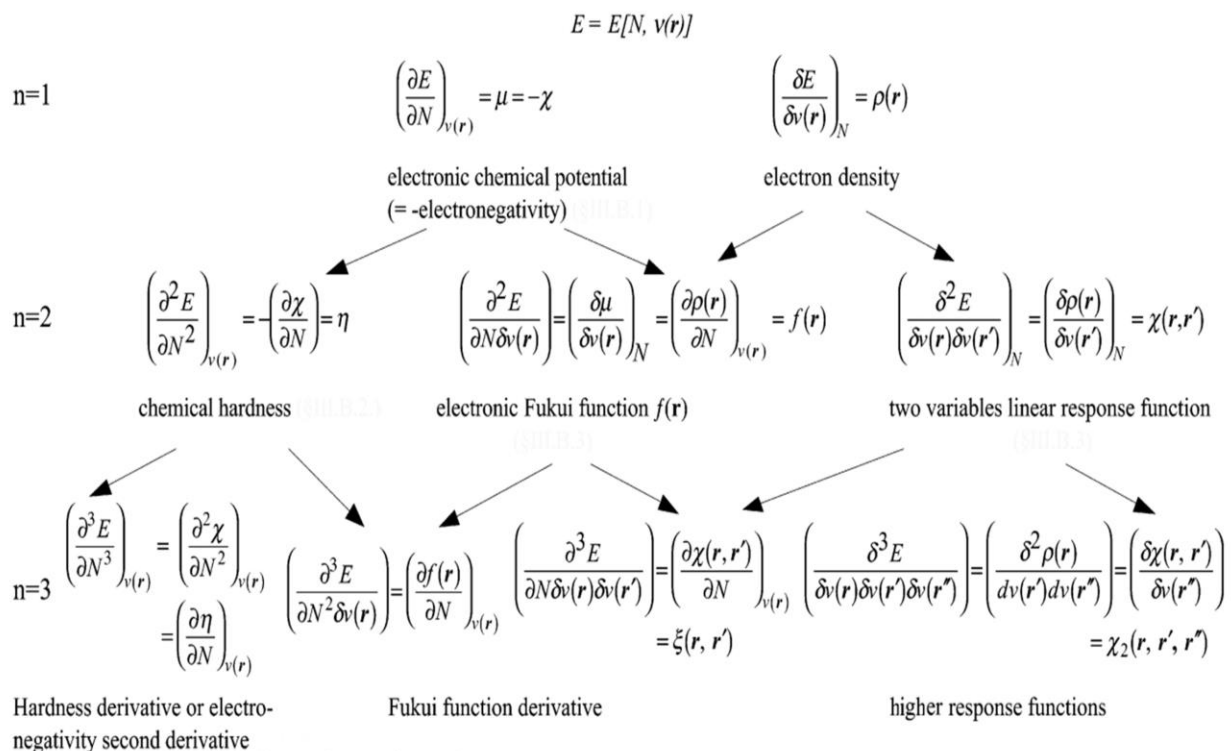


Figure I.12 Produits dérivés de l'énergie et fonctions de réponse dans l'ensemble canonique [26].

Ces énergies des orbitales frontières sont essentielles pour comprendre les propriétés chimiques et réactives d'une molécule. L'énergie HOMO est liée à la capacité d'une molécule à céder un électronnet représenté en eV, tandis que l'énergie LUMO est liée à sa capacité à accepter un électron.

Dans le contexte des inhibiteurs de corrosion, les énergies des orbitales frontières sont importantes car elles peuvent influencer l'interaction entre la molécule inhibitrice et la surface métallique.

Par exemple, une énergie HOMO basse indique une tendance à céder facilement des électrons, ce qui peut favoriser la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique.

$$I = -E_{HOMO} \quad \text{I.1}$$

$$A = -E_{LUMO} \quad \text{I.2}$$

- **Gap électronique** [27]

En relation avec l'énergie des orbitales frontières, le gap d'énergie entre HOMO et LUMO, appelé gap (HOMO-LUMO) ou gap électronique ΔE_{gap} , est mesurée en électronvolts (eV), est également significatif. Un gap plus faible peut indiquer une plus grande réactivité de la molécule, car cela facilite le transfert d'électrons entre les orbitales.

$$\Delta E_{\text{Gap}} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad \text{I.3}$$

- **Electronégativité** χ [28]

L'électronégativité (χ) représente la capacité d'un atome à attirer les électrons dans une liaison chimique. Cette propriété est liée aux énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO d'une molécule. Les équations définissant l'électronégativité (χ) et la dureté globale (η) [52] sont basées respectivement sur les premières et deuxièmes dérivées partielles de l'énergie (E) par rapport au nombre d'électrons (N) et au potentiel externe $v(r)$, comme illustré par les équations suivantes :

$$\chi = -\pi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad \text{I.4}$$

$$\eta = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} \quad \text{I.5}$$

Où (π) dans les équations (I.9) représente le potentiel chimique. En appliquant la méthode des différences finies [26], les équations de μ , η et π peuvent être exprimées comme suit :

$$\chi = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) = \frac{I + A}{2} \quad \text{I.6}$$

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO}) \text{ or } = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}) = \frac{I - A}{2} \quad \text{I.7}$$

$$\pi = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) = -\frac{I + A}{2} \quad \text{I.8}$$

La mollesse globale (σ) est définie comme l'inverse de la dureté globale [26] :

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = -\frac{2}{(E_{HOMO} - E_{LUMO})} \quad \text{ou} \quad \text{I.9}$$

$$\sigma = \frac{2}{(E_{LUMO} - E_{HOMO})} = \frac{2}{I - A}$$

L'indice global d'électrophilicité (ω) [26] est estimé en utilisant l'électronégativité et la dureté chimique globale :

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} = -\frac{\pi^2}{2\eta} \quad \text{I.10}$$

La polarisabilité dipolaire électrique $\langle \alpha \rangle$ a été déterminée en utilisant l'équation suivante [26] :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \text{I.11}$$

Récemment, Gázquez et al. [29] ont proposé deux nouveaux indices globaux de réactivité chimique pour évaluer le pouvoir d'électro-donation (ω^-) et d'électro-acceptation (ω^+) d'une molécule (équations I.12 et I.13).

Ces paramètres quantifient respectivement la capacité d'une molécule à céder ou à accepter une fraction de charge.

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad \text{I.12}$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad \text{I.13}$$

De plus, Chattaraj et al. [30] ont récemment introduit un concept permettant d'évaluer et de comparer l'électrophilie d'une molécule à sa nucléophilie, via l'électrophilie nette ($\Delta\omega^\pm$).

Les équations (I.21) et (I.22) ont été utilisées pour déterminer ce paramètre.

$$\Delta\omega^\pm = \{\omega^+ - (-\omega^-)\} \quad \text{I.14}$$

Ou

$$\Delta\omega^\pm = \left\{ \omega^+ - \left(\frac{1}{\omega^-} \right) \right\} \quad \text{I.15}$$

La rétrodonation ($\Delta E_{\text{back-d}}$) [31] est une propriété clé de la réactivité chimique, utilisée pour comparer des molécules dérivées (au sein d'une famille de molécules similaires).

Elle permet d'estimer et de déterminer la quantité de charge que chaque molécule peut recevoir.

$$\Delta E_{\text{back-d}} = -\frac{(\pi^+ - \pi^-)^2}{4\eta} = -\frac{\eta}{4} \quad \text{I.16}$$

Le $\Delta E_{\text{back-d}}$ a été aussi calculé en utilisant l'équation (I.23) proposée récemment par Gomez et al. [31], comme indiqué dans l'expression suivante :

Par ailleurs, la régiosélectivité (réactivité locale) a été examinée à l'aide des indices de Fukui, également appelés fonctions de Fukui [32].

Ces indices ont été calculés en utilisant l'analyse de population selon les méthodes de Mulliken et Hirshfeld, afin de prédire le site le plus réactif face aux attaques électrophiles ou nucléophiles.

$$f(r) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{I.17}$$

La fonction de Fukui au site k est définie comme la dérivée première de la densité électronique $v(r)$ par rapport au nombre d'électrons N , tout en maintenant un potentiel externe constant $v(r)$ [32].

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \text{ (attaque nucléophile)} \quad \text{I.18}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \text{ (attaque électrophile)} \quad \text{I.19}$$

$$\delta_k^+ = \delta f_k^+ \quad \text{I.20}$$

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \quad \text{I.21}$$

$$\delta_k^- = \delta f_k^- \quad \text{I.22}$$

$$\omega_k^- = \omega f_k^- \quad \text{I.23}$$

Conclusion

En conclusion, ce chapitre souligne que l'étude de la corrosion et la compréhension de ses différents mécanismes sont essentielles pour assurer la durabilité des matériaux métalliques et la sécurité des structures. Le chapitre a abordé les divers types de corrosion, en particulier la corrosion uniforme et la corrosion sous contrainte, en mettant en avant les facteurs influençant leur apparition et leur progression. L'importance des inhibiteurs chimiques a également été examinée, car ils forment des couches protectrices sur la surface métallique, la protégeant des effets corrosifs de l'environnement. Les composés organiques naturels, tels que la vanilline, se sont distingués comme une option durable et respectueuse de l'environnement, grâce à leur capacité à créer une barrière contre les agents corrosifs, permettant ainsi de réduire l'utilisation d'inhibiteurs chimiques traditionnels plus nuisibles.

D'autre part, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en chimie computationnelle a démontré son efficacité en tant qu'outil analytique avancé pour étudier l'interaction des inhibiteurs à l'échelle atomique, permettant ainsi le développement de solutions innovantes qui améliorent l'efficacité des inhibiteurs sans nécessiter d'expérimentations coûteuses en laboratoire. Cette approche, qui combine recherche expérimentale et analyse théorique, fournit une base solide pour développer des stratégies de lutte contre la corrosion et répondre aux exigences de durabilité et de sécurité des matériaux métalliques dans diverses applications industrielles.

References

- [1] H. ALLAL, Étude computationnelle par DFT d'une famille de dérivés thiophéniques inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium : Adsorption et Réactivité, Université 20 Août 1955 Skikda, 2019.
- [2] C. Vargel, Corrosion of Aluminium, Elsevier Science, Oxford, 1st Edition, (2004).
<http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/5124/1/4.pdf>.
- [3] <https://NovaMind.com/>, (accessed 18 April 2018).
- [4] E. H. Norman, NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965)79-80.
- [5] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.
- [6] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [7] M. Abdallah, Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 44 (2002) 717–728.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00100-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00100-7).
- [8] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Liquids* 265 (2018) 668–678.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.099>.
- [9] M. Abdallah, S.T. Atwa, I.A. Zaafarany, Corrosion Inhibition of Aluminum in NaOH Solutions using some Bidentate Azo Dyes Compounds and Synergistic Action with some Metal Ions, *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014) 4747–4760.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)08129-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)08129-4).

- [10] K. Khanari, M. Finšgar, Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 4646–4663. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009>.
- [11] A.S. Fouda, Y.M. Abdallah, Corrosion Inhibition of Aluminum–Silicon Alloy in 1 M HCl Solution Using Phenazone and Aminophenazone, *Arab J Sci Eng* 39 (2014) 5363–5371. <https://doi.org/10.1007/s13369-013-0824-6>.
- [12] I. Hamdani, O. Mokhtari, L. Lamri, S. Zaoui, D. Bouknana, A. Aouniti, M. Berrabah, A. Bouyanzer, B. Hammouti, Bibliographic review on the problem of corrosion and their protection by green inhibitors, 2 (2018) 101–123. <https://www.mocedes.org/ajcer/volume5/AJCER-08-Hamdani-2018.pdf>.
- [13] J. P. MILLET, Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, (2008).
- [14] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview, *Corrosion Science* 99 (2015) 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037>.
- [15] J. Berthou, F.C. Chrétien, P.A. Driguez, Dégradation in utero des DIU au cuivre en fonction du temps. Le phénomène de corrosion métallique. Étude au microscope électronique à balayage, *Gynécologie Obstétrique & Fertilité* 31 (2003) 29–42. [https://doi.org/10.1016/S1297-9589\(02\)00013-9](https://doi.org/10.1016/S1297-9589(02)00013-9).
- [16] M. Talebian, K. Raeissi, M. Atapour, B.M. Fernández-Pérez, A. Betancor-Abreu, I. Llorente, S. Fajardo, Z. Salarvand, S. Meghdadi, M. Amirnasr, R.M. Souto, Pitting corrosion inhibition of 304 stainless steel in NaCl solution by three newly synthesized carboxylic Schiff bases, *Corrosion Science* 160 (2019) 108–130. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108130>.

- [17] B. Sanyal, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments — A review, *Progress in Organic Coatings* 9 (1981) 165–236. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(81\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0033-0655(81)80009-X).
- [18] N. M. Aljamali, R.A.B. Aldujaili, I.O. Alfatlawi, Physical and Chemical Adsorption and its Applications, *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics* 7 (2021) 1–9.
- [19] N. Mahmood Aljamali, R. A Khdur, I. Obaid Alfatlawi, Physical and Chemical Adsorption and its Applications, *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics* (2021)279. <http://chemical.journalspub.info/index.php?journal=JTCK&page=index>.
- [20] A. Ghazoui, N. Bencat, S.S. Al-Deyab, A. Zarrouk, B. Hammouti, M. Ramdani, M. Guenbour, An Investigation of Two Novel Pyridazine Derivatives as Corrosion Inhibitor for C38 Steel in 1.0 M HCl, *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) 2272–2292. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14308-2](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14308-2).
- [21] A.Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin, *Corrosion Science* 43 (2001) 1031–1039. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00127-X).
- [22] R. Rosliza, A. Nora'aini, W.B. Wan Nik, Study on the effect of vanillin on the corrosion inhibition of aluminum alloy, *J Appl Electrochem* 40 (2010) 833–840. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-0066-1>.
- [23] R.T. Loto, C.A. Loto, Data on the comparative evaluation of the corrosion inhibition of vanillin and vanillin admixed with rosmarinus officinalis on mild steel in dilute acid media, *Chemical Data Collections* 24 (2019) 100–290. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100290>.
- [24] D.T. Christopher, M. Philippe, Adsorption of Organic Inhibitor Molecules on Metal and Oxidized Surfaces Studied by Atomistic Theoretical Methods, in: *Molecular Modeling of Corrosion Processes: Scientific Development and Engineering Applications*, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781119057666.ch5>.

- [25] P. Atkins, J.D. Paula, J. Keeler, Atkins' Physical Chemistry, 12th ed., Oxford University Press, 2022. <https://doi.org/10.1093/hesc/9780198847816.001.0001>.
- [26] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual density functional theory, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793–1874.
- [27] Z. Zhongxiang, G.P. Robert, Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution, *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990) 5720–5724. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00171a007>.
- [28] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, Electronegativity: The density functional viewpoint, 68 (1978) 3801–3807. <https://doi.org/10.1063/1.436185>.
- [29] J.L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, Electrodonating and Electroaccepting Powers, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1966–1970.
- [30] P.K. Chattaraj, A. Chakraborty, S. Giri, Net Electrophilicity, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10068–10074. <https://doi.org/10.1021/jp904674x>.
- [31] B. Gómez, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, R. Martínez-Palou, A. Vela, J.L. Gázquez, Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8928–8934. <https://doi.org/10.1021/jp057143y>.
- [32] W. Tiznado, E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, Comparison among Four Different Ways to Condense the Fukui Function, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 3220–3224. <https://doi.org/10.1021/jp0450787>.

CHAPITRE II

Mécanisme d'inhibition de la corrosion et adsorption de la vanilline et de ses formes sur la surface Al(111) par DFT

II.1. Introduction

Ce chapitre présente une étude comparative des inhibiteurs de corrosion dérivés de la vanilline, ainsi que de ses formes protonée et déprotonée, respectivement notées VAN, VANH⁺ et VAND⁻, en utilisant divers descripteurs chimiques issus de la DFT conceptuelle. Dans un premier temps, la réactivité chimique de la vanilline et de ses deux formes protonée et déprotonée sera analysée à l'aide de descripteurs quantiques globaux. Ensuite, nous procéderons à l'analyse de la régiosélectivité des dérivés de VAN, VANH⁺ et VAND⁻ afin de prédire les sites les plus réactifs pour la donation ou l'acceptation d'électrons, et d'identifier la forme la plus favorable à l'inhibition du processus de corrosion.

Puis, dans un second temps, nous présentons le processus d'adsorption de la molécule de vanilline ainsi que de ses formes protonée et déprotonée sur la surface de l'aluminium Al(111), tout en analysant la configuration d'adsorption avec les deux orientations parallèles et perpendiculaires.

II.2. Détails et moyens de calculs DFT

La structure électronique moléculaire de la vanilline (VAN) et de ses dérivés sous leurs formes protonée et déprotonée (VANH⁺ et VAND⁻, respectivement) est étudiée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1].

Tous les calculs DFT ont été réalisés avec le logiciel ORCA (version 4.2.1) [2], en utilisant la méthode B3LYP [3] et des jeux de bases de qualité triple- ζ , def2-TZVPP [4]. L'effet du solvant a été pris en compte en se basant sur le modèle SMD (Solvation Model based on Density) [5].

Les structures optimisées des molécules étudiées, VAN, VANH⁺ et VAND⁻, ont été visualisées via l'interface graphique Avogadro [6] et les distributions des orbitales frontières moléculaires (HOMO et LUMO) ont été rendues avec le logiciel IboView [7].

De plus, les charges partielles sur les atomes ont été déterminées par l'approche d'analyse de population naturelle (NPA) en utilisant le logiciel JANPA [8]. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) a été généré avec le logiciel ORCA (orca_plot) et visualisé par le programme UCSF Chimera (version 1.10.2) [9].

Tous les isosurfaces Fukui ont été calculés avec le programme VMD [10] à partir des fichiers cube (.cube) générés par le logiciel Multiwfn [11].

Les descripteurs globaux de réactivité basés sur la DFT conceptuelle [12], tels que HOMO, LUMO, potentiel d'ionisation (I), affinité électronique (A), écart énergétique (ΔE_{gap}), *dureté globale* (η), *douceur globale* (σ), *électrophilie globale* (ω), *pouvoir électrodonneur* (ω^-), *pouvoir électroaccepteur* (ω^+) et *rétro-donation* (ΔE_{back-d}), ont été explorés dans ce travail pour examiner et comparer la réactivité chimique des molécules étudiées, VAN, VANH⁺ et VAND⁻, et également pour estimer les corrélations structure/efficacité.

$$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (II.1)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (II.2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{E_{LUMO} - E_{HOMO}} \quad (II.3)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (II.4)$$

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

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

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (II.7)$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta\omega^\pm = \{\omega^+ - (-\omega^-)\} \text{ or } \Delta\omega^\pm = \left\{\omega^+ - \left(\frac{1}{\omega^-}\right)\right\} \quad (\text{II.9})$$

$$\Delta E_{back-d} = -\frac{\eta}{4} \quad (\text{II. 10})$$

Cependant, la réactivité locale des molécules étudiées a été caractérisée par l'indice de Fukui condensé [13,14], ainsi que par l'électrophile et la douceur locale, en utilisant l'analyse des charges de Hirshfeld [15].

$$f_k^+ = q_K(N + 1) - q_K(N) \text{ (Nucleophilic attack)} \quad (\text{II. 11})$$

$$f_k^- = q_K(N) - q_K(N - 1) \text{ (Electrophilic attack)} \quad (\text{II. 12})$$

$$\Delta f(r) = f_k^+ - f_k^- \quad (\text{II. 13})$$

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \text{ (Nucleophilic - attack)} \quad (\text{II. 14})$$

$$\omega_k^- = \omega f_k^- \text{ (Electrophilic - attack)} \quad (\text{II. 15})$$

$$\delta_k^+ = \delta f_k^+ \text{ (Nucleophilic - attack)} \quad (\text{II. 16})$$

$$\delta_k^- = \delta f_k^- \text{ (Electrophilic - attack)} \quad (\text{II. 17})$$

Pour les calculs de relaxation géométrique effectués à l'aide du logiciel Quantum Espresso (version 6.4.1) [16], une grille de points-k Monkhorst-Pack [17] a été utilisée de 2×2×1 a été utilisée pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ), et les orbitales de Kohn–Sham ont été développées en utilisant une base d'ondes planes avec une coupure fixée à 30 Ry (250 Ry pour la coupure de la densité de charge).

Une correction dipolaire de Bengtsson [18] a été appliquée pour éviter les interactions entre les images périodiques, et les interactions de van der Waals via le paramètre de correction DFT-D2 de Grimme [19] ont été incorporées.

Il est rapporté dans la littérature [20,21] que l'influence du pH de la solution sur les états de protonation et/ou déprotonation de la molécule de vanilline est hautement probable.

En solution acide, la vanilline peut facilement subir une protonation, tandis que la déprotonation de la vanilline est fortement probable en conditions alcalines, comme illustré à la Figure II.1.

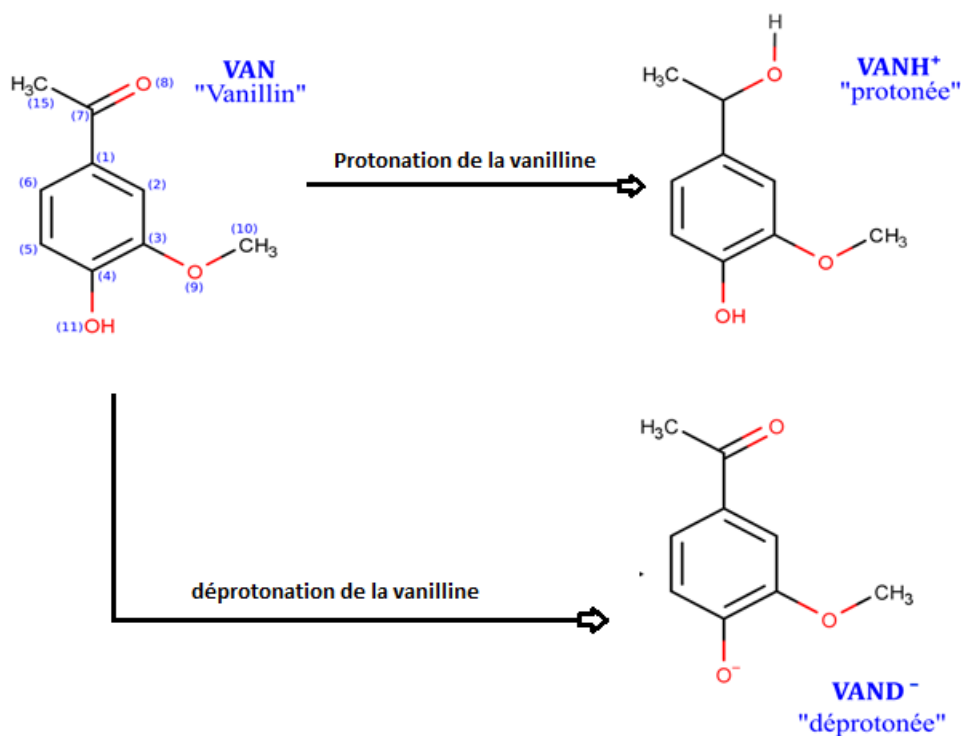


Figure II.1 Structures moléculaires 2D de la vanilline (VAN) avec le schéma de numérotation atomique et ses formes protonée (VANH⁺) et déprotonée (VAND⁻).

À cette fin, nous étudions les formes neutre (VAN), protonée (VANH⁺) et déprotonée (VAND⁻) de la molécule de vanilline, afin d'évaluer la relation entre les structures électroniques moléculaires et leur efficacité d'inhibition, comme illustré la Figure II.1.

II.3. Géométries optimisées

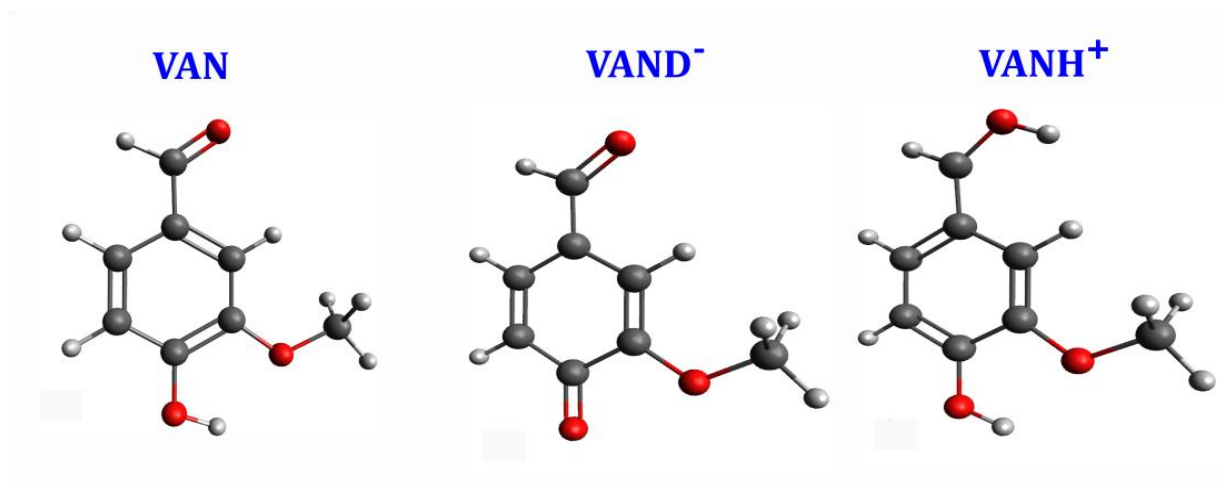


Figure II.2 Structures

Il est rapporté dans la littérature [20,21], que l'influence du pH de la solution sur les états de protonation et/ou de déprotonation de la molécule de vanilline est hautement probable, ce qui, en solution acide, la vanilline peut facilement subir une protonation, tandis que la déprotonation de la vanilline est hautement probable dans des conditions alcalines, comme le montre la Figure II.2. À cette fin, nous étudions les formes neutres (VAN), protonées (VANH⁺) et déprotonées (VAND⁻) de la molécule de vanilline, afin d'évaluer la relation entre les structures électroniques moléculaires et leur efficacité d'inhibition.

La Figure II.2 présente les trois structures moléculaires VAN, VANH⁺ et VAND⁻ optimisées au niveau théorique B3LYP/Def2-TZVPP et en solution aqueuse SMD. Cependant, les trois structures montrent une géométrie plane. Néanmoins, il est important de noter que les

calculs de fréquences ont également été réalisés et ne montrent aucune fréquence imaginaire, confirmant que les structures optimisées sont des minima sur la surface d'énergie potentielle.

II.4. Orbitales moléculaires frontières

Les orbitales moléculaires frontières (FMO), telles que l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) et l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (LUMO) des structures étudiées optimisées VAN, VANH⁺ et VAND⁻ sont présentées dans la Figure II.3.

Il est largement rapporté dans la littérature [22-25] que les orbitales HOMO et LUMO sont associées à la capacité de la molécule inhibitrice à donner et à accepter des électrons, respectivement.

L'examen des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), présenté dans la Figure II.3, révèle que les distributions des HOMO et LUMO pour VAN, VANH⁺ et VAND⁻ sont principalement localisées sur le noyau aromatique et les atomes d'oxygène O8, O9 et O11, ce qui indique que les centres les plus réactifs des composés étudiés peuvent réagir préférentiellement avec la surface métallique en donnant et/ou en acceptant des électrons.

Dans ce contexte, il est cependant crucial de noter que les densités des orbitales HOMO et LUMO sont réparties sur l'ensemble des molécules (VAN, VANH⁺ et VAND⁻), incluant tous les centres réactifs du système du noyau phényle ainsi que ses groupes fonctionnels, à l'exception du groupe méthoxy.

Cette répartition suggère ainsi une possible adsorption de ces inhibiteurs dans une orientation parallèle à la surface métallique.

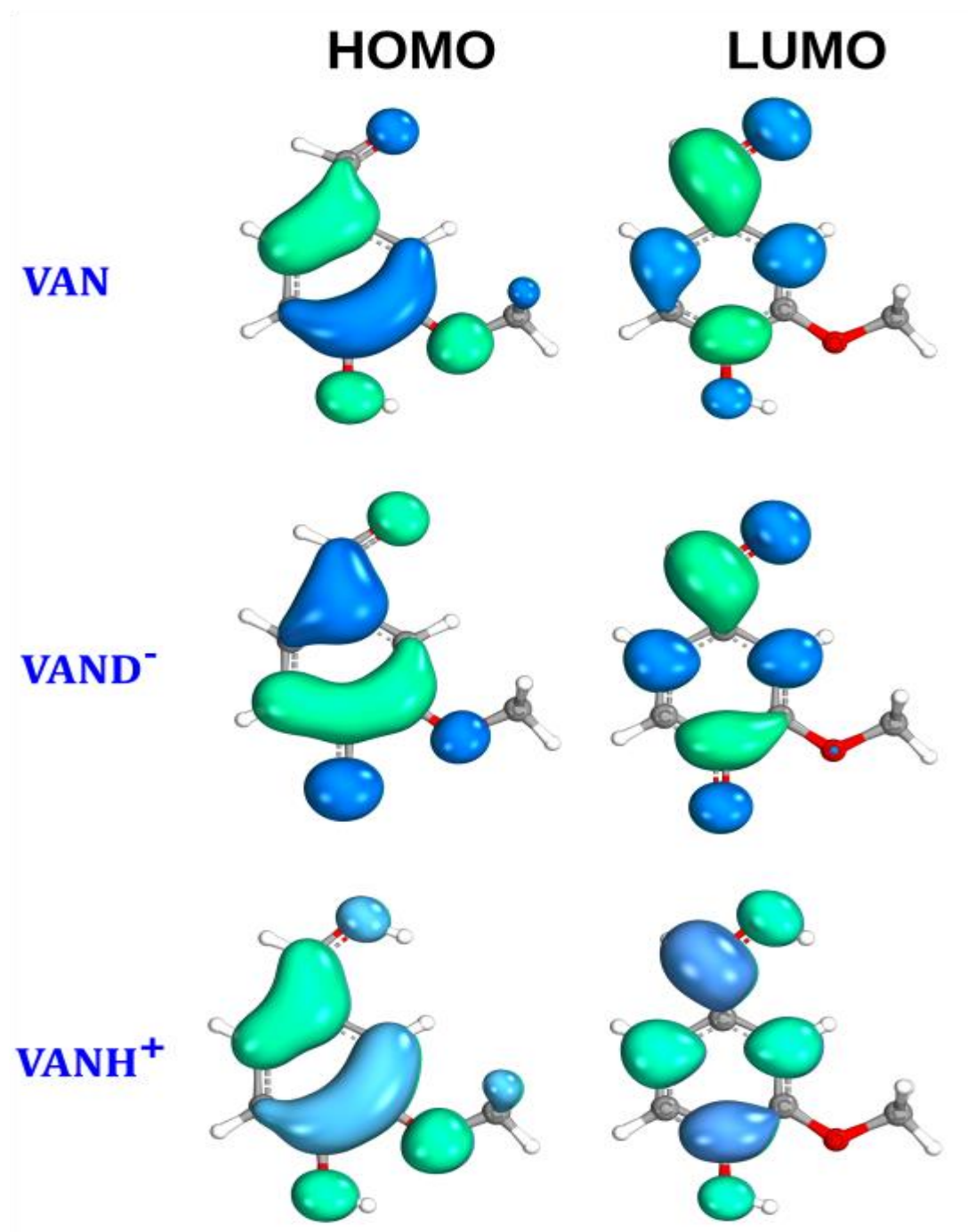


Figure II.3 Distribution des densités des orbitales moléculaires frontalières (HOMO et LUMO) de la molécule de vanilline sous formes neutre (VAN), protonée (VANH⁺) et déprotonée (VAND⁻) de la molécule de vanilline.

II.5. Descripteurs globaux

Les descripteurs de réactivité chimique calculés, tels que l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (E_{LUMO}), la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO (ΔE_{gap}), l'électronégativité (χ), la dureté globale (η), la mollesse globale (σ) et l'électrophilie globale (ω), sont rapportés dans le Tableau II 1.

Tableau II.1

Descripteurs de réactivité chimique calculés de la vanilline (VAN) et de ses formes protonée (VAND^+) et déprotonée (VAND^-) au niveau théorique B3LYP/Def2-TZVPP et en solution aqueuse SMD.

	<i>VAN</i>	<i>VAND</i> ⁻	<i>VANH</i> ⁺
E_{HOMO} (eV)	-6.22	-5.14	-8.25
E_{LUMO} (eV)	-1.8	-1.21	-1.99
ΔE_{gap} (eV)	4.42	3.94	6.26
I (eV)	6.22	5.14	8.25
A (eV)	1.8	1.21	1.99
μ (Debye)	4.17	3.8	5.83
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	166.5	192.28	167.92
TE (a.u.)	-535.26	-534.79	-535.73
χ	4.01	3.17	5.12
π	-4.01	-3.17	-5.12
η	2.21	1.97	3.13
σ	0.45	0.51	0.32
ω	3.64	2.56	4.19
ω^-	5.92	4.39	7.14
ω^+	1.91	1.22	2.02
$\Delta\omega^\pm$	7.83	5.61	9.15
$\Delta\omega^\pm$	1.74	0.99	1.88
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0.55	-0.49	-0.78

Il est bien établi dans la littérature [22-25] que la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO (ΔE_{gap}) est liée à la réactivité chimique et à la stabilité, une faible valeur de ΔE_{gap} indiquant une réactivité chimique relativement élevée, tandis qu'une grande valeur de ΔE_{gap} indique une stabilité relativement élevée (faible réactivité).

Sur la base des descripteurs de réactivité chimique calculés (Tableau II.1) au niveau de la théorie de la fonctionnelle de densité (B3LYP/def2-TZVPP), la réactivité chimique des inhibiteurs étudiés diminue dans l'ordre suivant : $\text{VAND}^- > \text{VAN} > \text{VANH}^+$.

Cependant, la molécule déprotonée (VAND^-) présente la plus faible valeur de ΔE_{gap} et les valeurs de mollesse (σ) les plus élevées, ce qui indique une réactivité relativement plus importante par rapport aux formes neutre (VAN) et protonée (VANH^+).

L'électrophilicité globale (ω), la capacité électrodonante (ω^-), la capacité électroaccepteur (ω^+) et l'électrophilicité nette ($\Delta\omega^+$) sont utilisées pour intégrer le comportement électronique des molécules. Une espèce présentant une valeur élevée de ω suggère un bon électrophile, tandis qu'une faible valeur de ω indique un bon nucléophile [26,27].

Comme le montrent les résultats résumés dans le Tableau II.1, la vanilline protonée VANH^+ présente les valeurs les plus élevées pour les quatre paramètres d'électrophilicité ω , pouvoir électrodonant ω^- , pouvoir électroaccepteur ω^+ , et électrophilicité nette $\Delta\omega^+$ (4.19, 7.14, 2.02 et 9.15, respectivement), et l'ordre est toujours le même pour les quatre paramètres : $\text{VANH}^+ > \text{VAN} > \text{VAND}^-$.

De plus, selon les calculs DFT (Tableau II.1), la forme déprotonée VAND^- présente la valeur la plus élevée de rétro-donation d'électrons ($\Delta n_{\text{back-d}} = -0.49$ eV) par rapport aux deux autres analogues. L'ordre croissant de $\Delta n_{\text{back-d}}$ est : $\text{VANH}^+ < \text{VAN} < \text{VAND}^-$.

II.6. Analyse de la population naturelle (NPA) et potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

L'analyse des résultats obtenus par l'analyse de population naturelle (NPA) pour la molécule de VAN, comme la montre la Figure II.4, met en évidence que l'atome d'oxygène O8 du groupe carbonyle se distingue comme le site le plus réactif.

Cette réactivité est attribuée à sa charge négative élevée, mesurée à $-0,628$, ce qui souligne son rôle crucial dans les interactions chimiques.

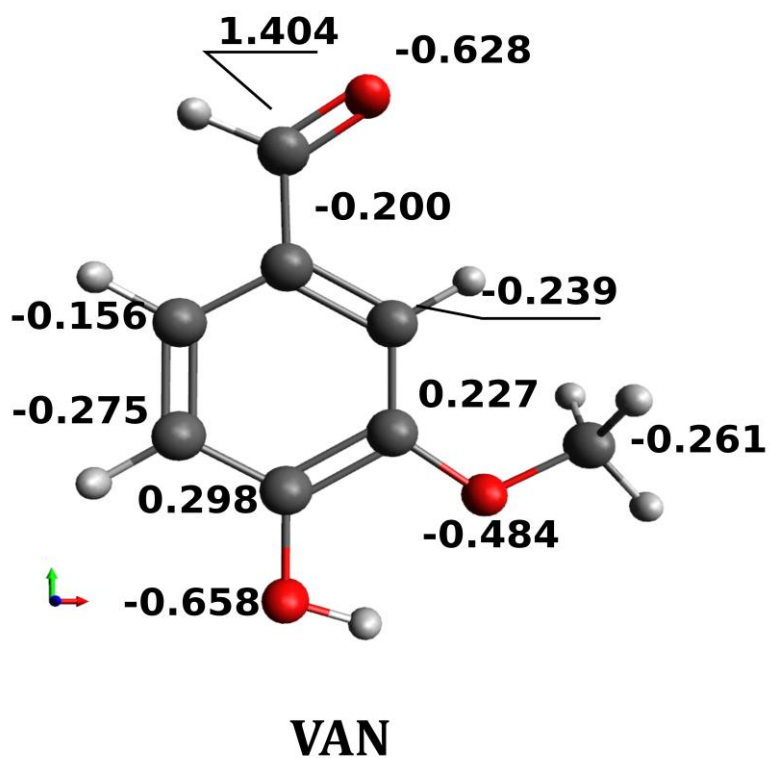


Figure II.4 Analyse de la population naturelle (NPA) de la molécule de vanilline (VAN).

Cette constatation est d'autant plus renforcée par les résultats du potentiel électrostatique moléculaire (MEP), qui indiquent que l'atome d'oxygène O8 affiche le potentiel électrostatique le plus négatif, comme l'illustre la Figure II.5.

Une telle configuration électrostatique suggère fortement que l'atome O8 du groupe carbonyle dans la molécule de VAN est le principal site réactif, ayant la capacité d'offrir des électrons aux orbitales d'inoccupées des atomes de surface métallique.

Cette caractéristique pourrait avoir des implications significatives pour la réactivité de la molécule de VAN dans des systèmes chimiques complexes, où l'interaction entre les inhibiteurs et les surfaces métalliques est essentielle.

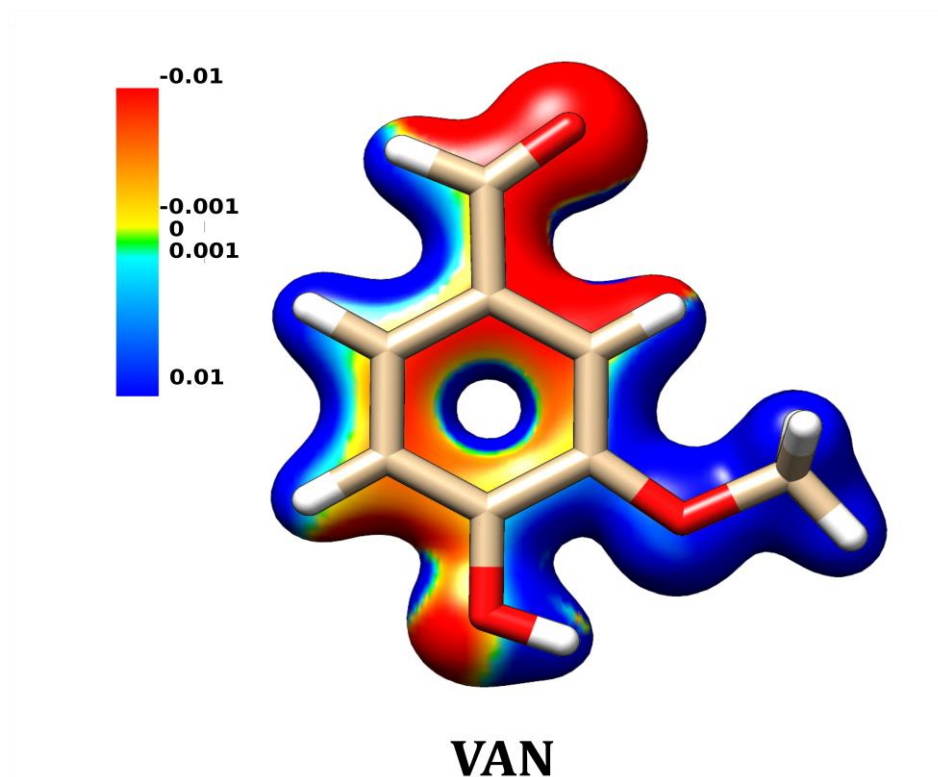


Figure II.5 potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la molécule de vanilline (VAN).

II.7. Les fonctions condensées de Fukui "Réactivité locale"

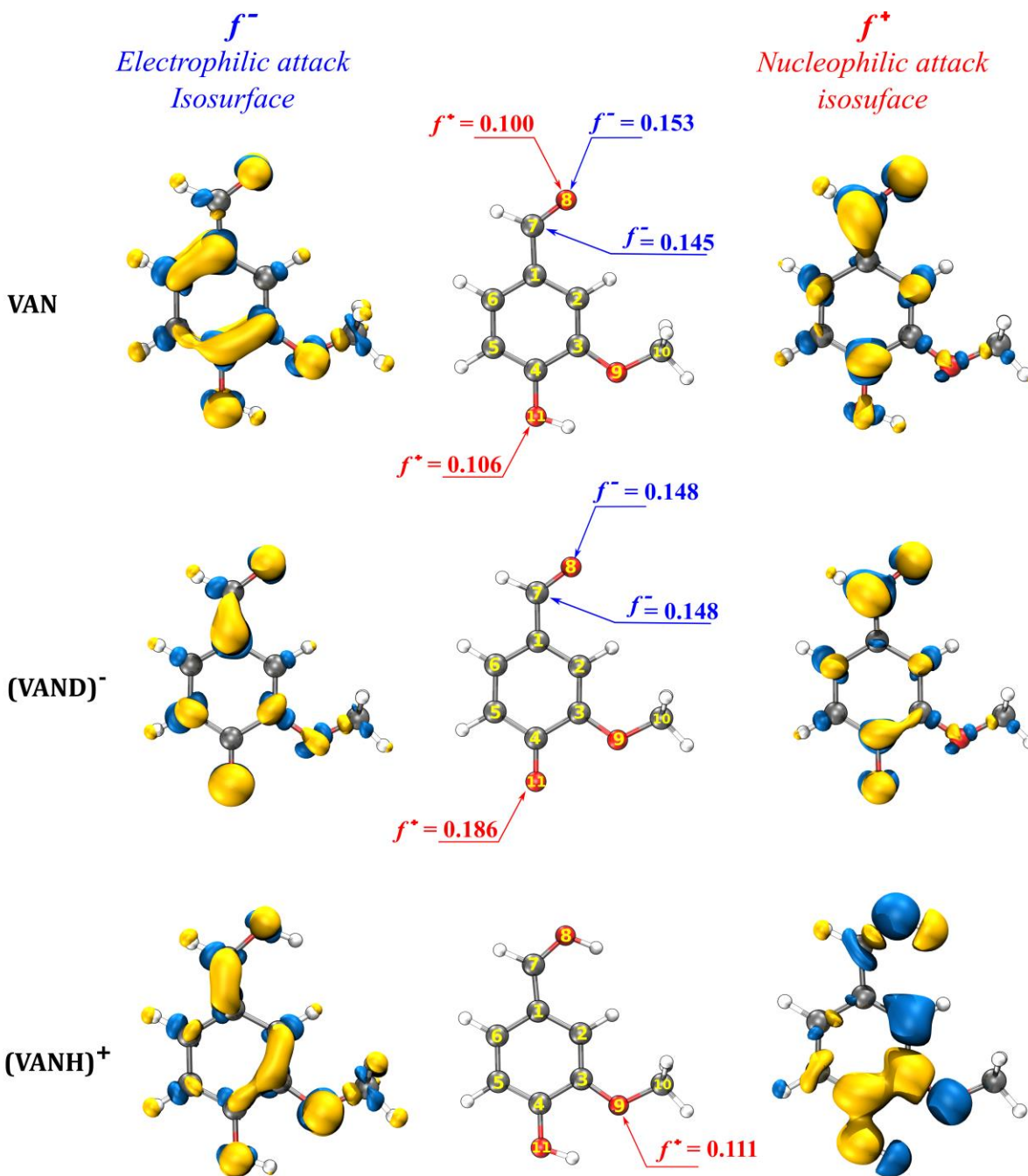


Figure II.6 Les cartes d'isosurface de Fukui des attaques nucléophiles (à droite) et électrophiles (à gauche) de la vanilline (VAN) et de ses formes protonées (VANH⁺) et déprotonées (VAND⁻).

D'autre part, la réactivité locale des vanillines étudiées a été examinée à l'aide des fonctions de Fukui (f_k^+ and f_k^-), ainsi que de la mollesse locale et de l'électronégativité locale.

Les cartes d'isosurface de Fukui pour les attaques électrophiles (f_k^-) et nucléophiles (f_k^+) sont présentées dans la Figure II.6, mettant en évidence les valeurs les plus élevées des fonctions de Fukui calculées.

Toutes les valeurs des fonctions de Fukui, ainsi que les mesures de mollesse locale et d'électronégativité locale obtenues par analyse de charge de Hirshfeld [15], sont résumées dans le Tableau S1 des données complémentaires.

Les résultats révèlent que, pour les molécules de VAN et de VAND⁻, les atomes d'oxygène O8 et de carbone C7 du groupe carbonyle (C=O) constituent les sites les plus favorables aux attaques électrophiles.

En revanche, le site le plus susceptible d'être attaqué de manière nucléophile est l'atome d'oxygène O11 du groupe hydroxyle, tant pour les molécules de VAN que de VAND⁻. En ce qui concerne la molécule protonée, VANH⁺, l'atome d'oxygène O9 se distingue comme le site le plus favorable aux attaques nucléophiles, comme illustré dans la Figure II.6.

De plus, il est également observé que les atomes de carbone du cycle aromatique des trois vanillines étudiées peuvent être considérés comme des centres réactifs pour les attaques électrophiles et nucléophiles. Cela suggère que ces vanillines pourraient s'adsorber sur la surface métallique dans une orientation parallèle, favorisant ainsi leurs interactions chimiques.

II.8 Adsorption d'inhibiteurs sur Al (111)

L'analyse de l'adsorption des molécules étudiées sur la surface d'Al(111) a été réalisée par des calculs de premiers principes basés sur la DFT, en utilisant le logiciel Quantum Espresso (version 6.4.1) [16]. Une supercellule de 75 atomes a été modélisée, comprenant trois couches, seule la couche inférieure de la dalle étant fixée.

La réseau périodique 5×5 de la surface d'Al(111) a été générée avec un vide de 20 \AA dans la direction z , comme le montre la Figure. II.7.

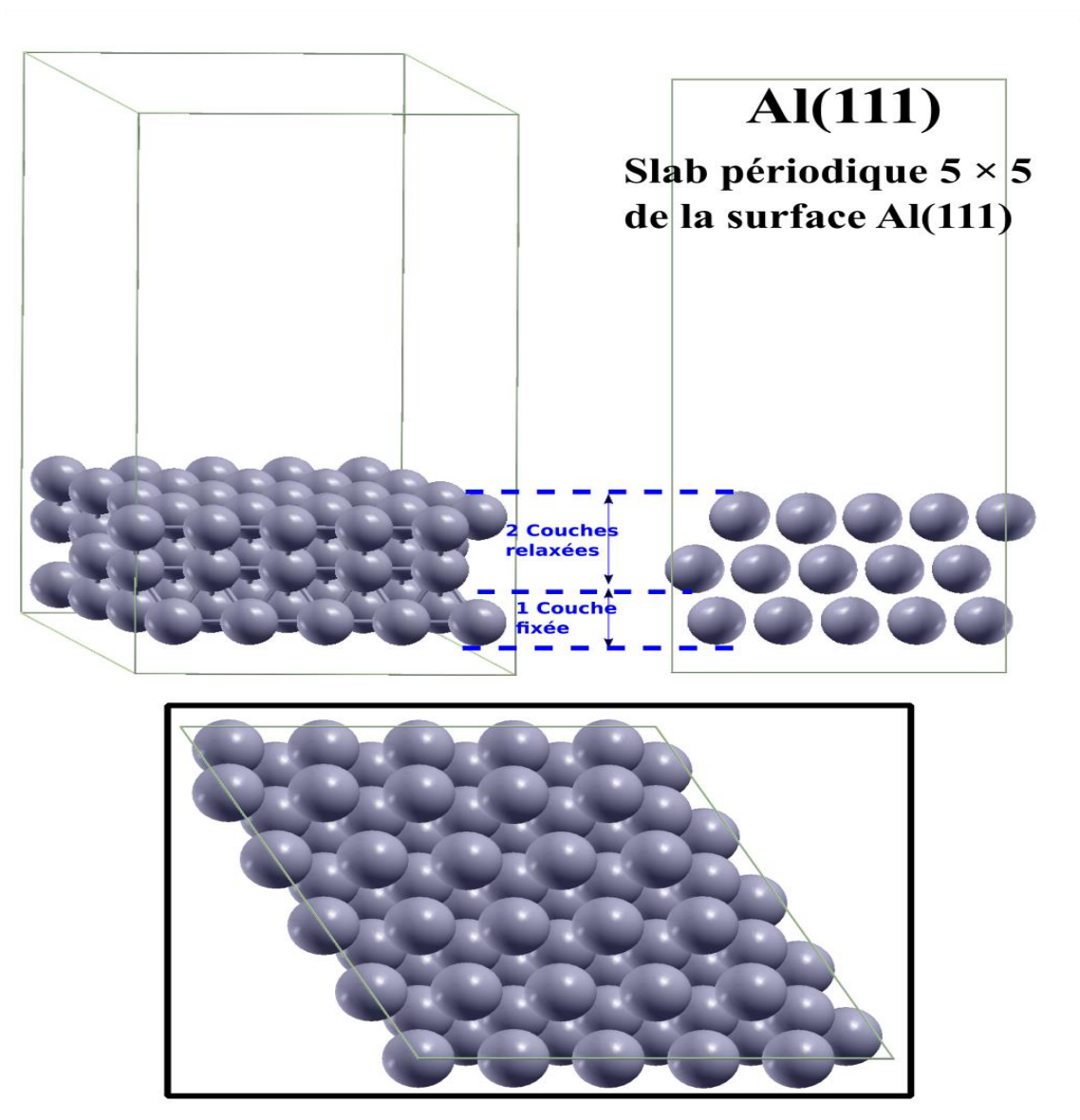


Figure II.7 Vues de dessus et de côté de la supercellule Al(111).

Les configurations finales d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur neutre VAN dans des orientations parallèles et perpendiculaires sur la surface d'aluminium Al(111) sont illustrées dans la Figure II.7, accompagnées des cartes de différence de densité de charge (CDD) correspondantes (en bas de la Figure II.8).

Comme observé dans la Figure II.8, la molécule de VAN peut s'adsorber sur la surface Al(111) selon différentes orientations : (i) orientation parallèle, (ii) orientation perpendiculaire du côté du groupe carbonyle (configuration ii), et (iii) orientation perpendiculaire du côté du groupe hydroxyle (configuration iii).

L'énergie d'adsorption calculée entre la molécule de vanilline et la surface Al(111) suit un ordre croissant en fonction des orientations : orientation perpendiculaire (iii) ; $-53,452$ kJ/mol < orientation perpendiculaire (ii) ; $-122,600$ kJ/mol < configuration parallèle (i) ; $-124,585$ kJ/mol.

Ces résultats montrent que l'adsorption parallèle (configuration i) est la plus favorable énergétiquement, ce qui peut s'expliquer par une interaction plus optimale entre la molécule de vanilline et la surface d'aluminium, maximisant les zones de contact et facilitant l'échange d'électrons.

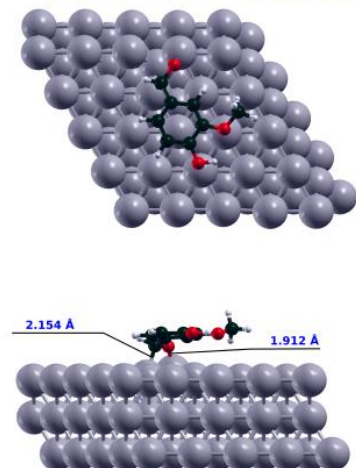
Dans le mode d'adsorption parallèle (configuration (ii)), la molécule neutre de VAN peut former une liaison entre l'atome d'oxygène O8 du groupe carbonyle et l'atome d'aluminium le plus proche de la surface Al(111), avec une distance de liaison O–Al calculée dans la plage de $1,908$ à $1,912$ Å.

Ces valeurs de distance sont plus courtes que la somme des rayons de liaison covalente pour O–Al ($1,8$ – $2,0$ Å) [28], ce qui suggère que le mécanisme d'inhibition pourrait impliquer un processus de chimisorption.

De plus, la différence de densité de charge (CDD) a également été utilisée dans cette étude pour analyser et comprendre les interactions électroniques et les caractéristiques de liaison entre les vanillines étudiées et la surface Al(111).

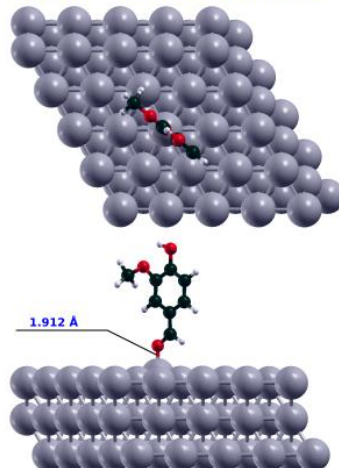
Adsorption parallèle

$E_{ads} = -364.780$ kJ/mol



Adsorption perpendiculaire

$E_{ads} = -122.600$ kJ/mol



$E_{ads} = -53.452$ kJ/mol

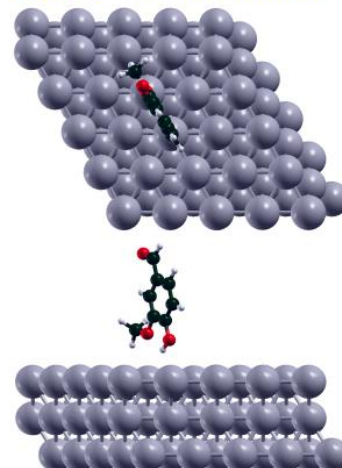
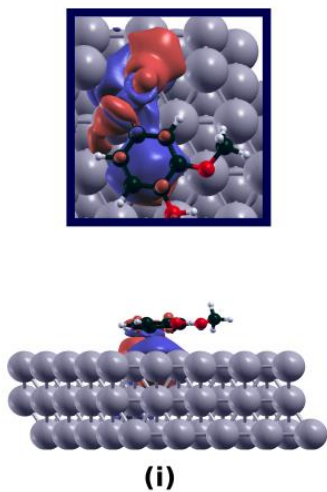


Figure II.8 Configurations d'adsorption les plus stables de la molécule de vanilline (VAN) à la surface d'Al (111).

Adsorption parallèle



Adsorption perpendiculaire

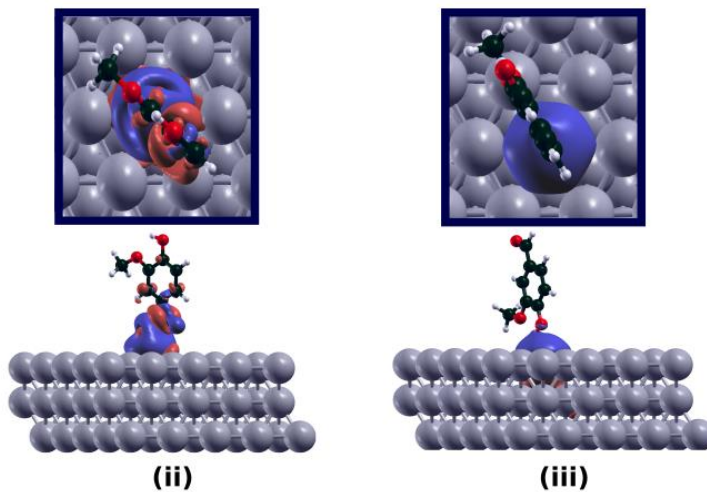


Figure II.9 Cartes de différence de densité de charge (CDD) configurations d'adsorption les plus stables de la molécule de vanilline (VAN) à la surface d'Al (111).

Les cartes de CDD sont présentées séparément en bas de la Figure II.9, où les régions rouges représentent une accumulation de charge (enrichissement en électrons), tandis que les régions bleues indiquent une déplétion de charge (perte d'électrons).

L'inspection de l'analyse de la différence de densité de charge révèle clairement la formation d'une liaison O–Al entre la molécule inhibitrice et la surface Al(111), expliquée par la redistribution de la charge entre les atomes d'oxygène et d'aluminium correspondants.

Ainsi, cette redistribution de charge met en évidence l'interaction chimique sous-jacente, soutenant l'hypothèse d'une chimisorption forte comme mécanisme d'adsorption de la vanilline sur la surface d'aluminium.

En revanche, dans les configurations (i) et (iii) (orientation parallèle et orientation perpendiculaire depuis le côté du groupe hydroxyle, respectivement), on peut conclure que la molécule neutre de vanilline peut s'adsorber sur la surface Al(111) sans formation de liaison covalente.

En effet, les distances entre les atomes d'hydrogène les plus bas de la vanilline (ceux liés aux atomes C10 et O11 pour les configurations (i) et (iii), respectivement) et les atomes d'aluminium les plus proches de la surface Al(111) sont approximativement dans la plage de 2,555 à 3,136 Å.

Ces distances sont plus longues que la somme des rayons covalents Al–H ($r_H^{cov} + r_{Al}^{cov} = 0.31 + 1.21 = 1.52$ Å) [28], mais plus courtes que la somme des rayons de van der Waals ($r_H^{vdw} + r_{Al}^{vdw} = 1.20 + 2.11 = 3.31$ Å) [29]. Cela suggère une interaction faible entre l'inhibiteur neutre VAN et la surface Al(111).

Sur la base des géométries relaxées obtenues pour les différentes configurations (i, ii et iii) de la molécule neutre de vanilline adsorbée sur la surface Al(111) (Figure II.8), nous avons approfondi et élargi notre étude en examinant diverses géométries d'adsorption possibles pour les espèces protonées (VANH⁺) et déprotonées (VAND⁻) dans des orientations parallèles et perpendiculaires à la surface Al(111).

(a) Configuration d'adsorption perpendiculaire

Les Figures 10, 11 et 12 illustrent et comparent les différentes géométries d'adsorption à l'équilibre des formes étudiées de vanilline déprotonée ($VAND^-$), neutreVAN, protonée ($VANH^+$) et avec des orientations perpendiculaires, respectivement.

Dans chaque cas, les vanillines étudiées ont été placées dans les mêmes conditions au niveau du site d'adsorption (*site top*) sur la surface Al(111).

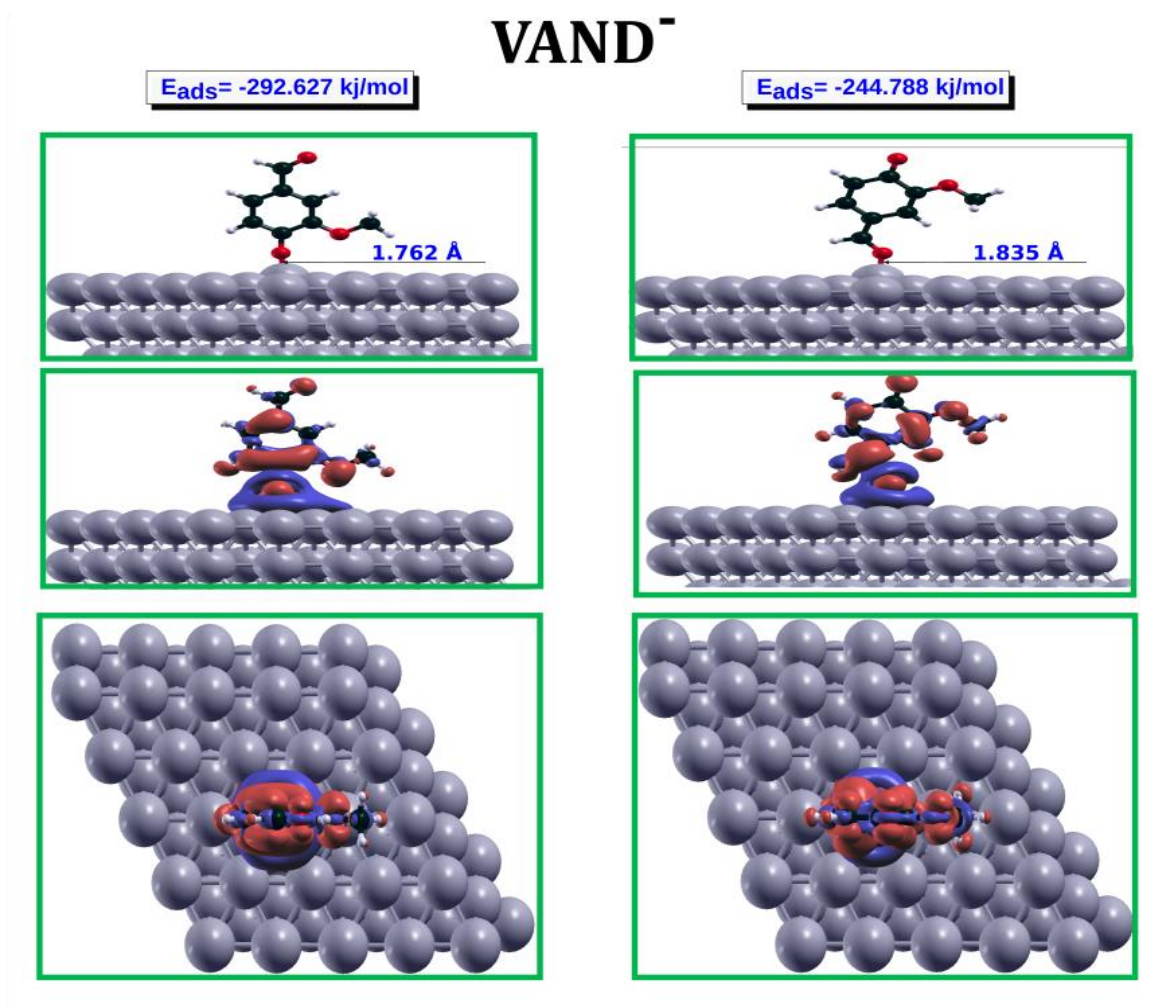


Figure II.10 L'adsorption perpendiculaire la plus stable de la vanilline déprotonées ($VAND^-$) se forme sur la surface d'Al(111).

Tout d'abord, nous pouvons affirmer clairement que le composé déprotoné VAND^- présente la plus grande énergie d'adsorption ($-292,63$ et $-244,79$ kJ/mol) sur la surface d'Al(111) par rapport à ses analogues neutre ($-120,60$ kJ/mol) et protoné ($-28,73$ et $-38,44$ kJ/mol).

Les espèces déprotonée VAND^- et neutre VAN peuvent s'adsorber sur la surface de la surface Al(111) avec formation d'une liaison entre l'atome d'oxygène et l'atome d'aluminium le plus proche de la surface d'Al(111), comme illustré dans la Figure II.10 et Figure II.11.

Les contacts formés sont dans la même plage que la longueur de la liaison covalente Al–O ($2,65$ – $2,93$ Å), ce qui suggère en outre que la chimisorption est le mode d'adsorption prédominant.

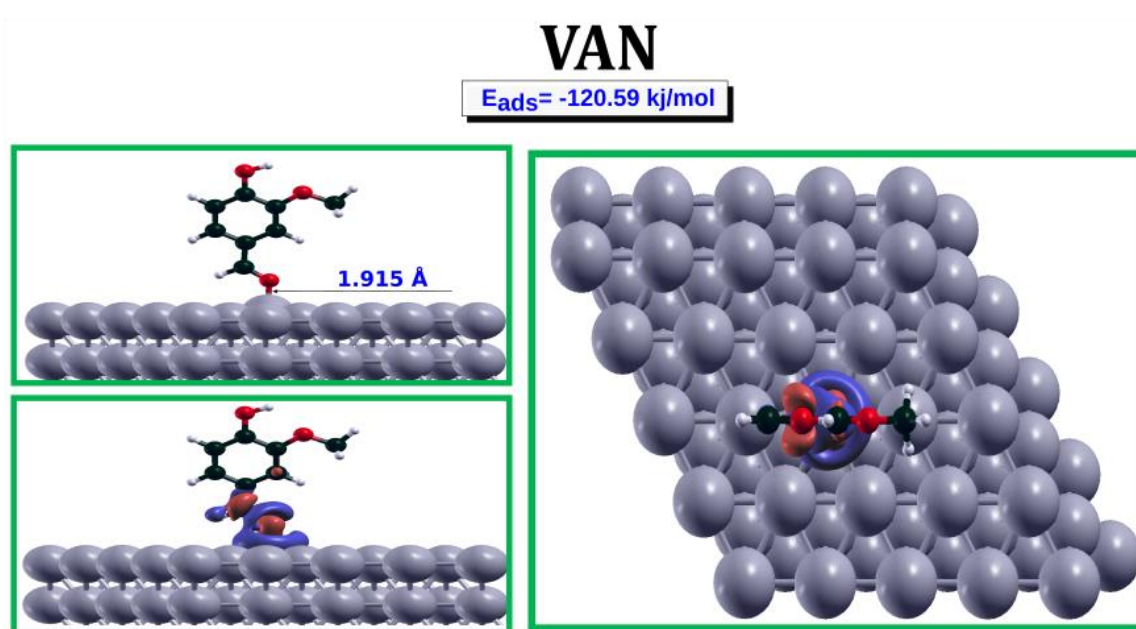


Figure II.11 L'adsorption perpendiculaire la plus stable de la vanilline (VAN) sur la surface d'Al(111).

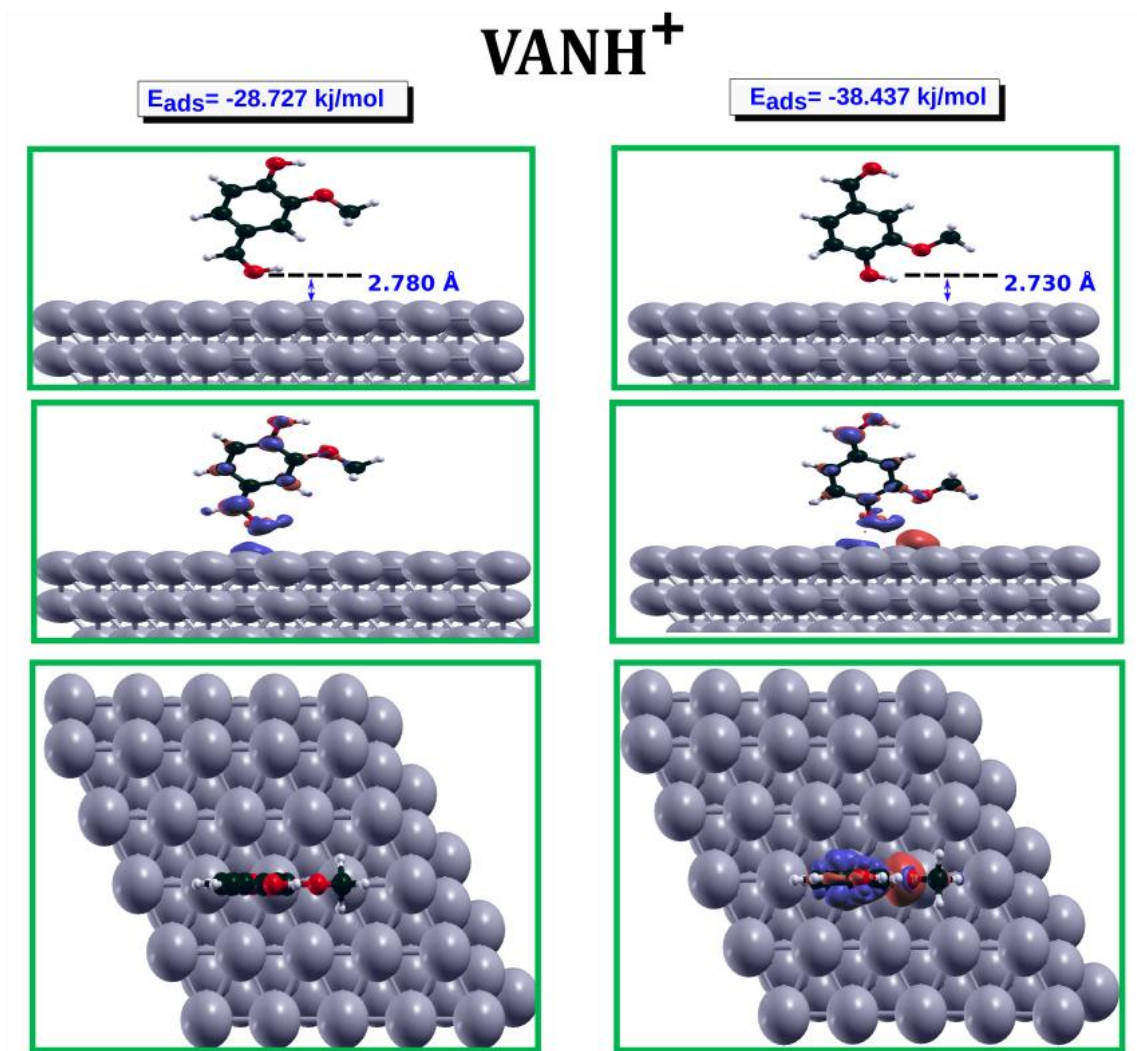


Figure II.12 L'adsorption perpendiculaire la plus stable de la vanilline protonées (VANH⁺) sur la surface d'Al(111).

Cette formation est clairement visible par la redistribution de charge autour des atomes O et Al correspondants, dont la redistribution de charge est bien plus importante dans le processus d'adsorption de la forme déprotonée VAND⁻ (Figure II.10) par rapport à la forme neutre (Figure II.11).

D'autre part, l'espèce inhibitrice protonée VANH⁺ peut s'adsorber sur la surface d'Al(111) sans formation de nouvelles liaisons chimiques entre l'inhibiteur et la surface, pour les deux

orientations ; c'est-à-dire, du côté du groupe carbonyle protoné (conf i, Figure II.12) et du côté des groupes hydroxyle et méthoxy (conf ii, Figure II.12), avec des distances entre les molécules de l'inhibiteur VANH^+ et la surface d'Al(111) comprises entre 2,730 et 2,780 Å.

Cependant, il ressort des résultats obtenus (Figure II.10-12) qu'il existe une différence significative dans la comparaison des énergies d'adsorption pour les deux orientations (configurations i et ii) des inhibiteurs VANH^+ et VAND^- sur la surface Al(111). L'énergie d'adsorption des inhibiteurs VANH^+ et VAND^- orientés du côté des groupes hydroxyle et méthoxy (Figure II.10 et Figure II.12) est plus élevée que celle obtenue lorsqu'ils sont orientés du côté du groupe carbonyle protoné (Figure II.10 et Figure II.12).

Ce comportement peut s'expliquer par la présence du groupe méthoxy en position ortho par rapport à l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle déprotoné, ce qui augmente encore l'interaction entre les inhibiteurs et la surface d'Al(111).

Cette observation est confirmée par les diagrammes de différence de densité de charge qui montrent clairement une accumulation de charge autour de l'atome O9 du groupe méthoxy (région rouge) et une déplétion de charge (région bleue) entre ce même atome d'oxygène et la surface d'Al(111) (Figure II.10 et Figure II.12).

(b) Configurations d'adsorption parallèles

La géométrie d'adsorption parallèle des vanillines étudiées, VAN, VANH^+ et VAND^- , est illustrée dans la Figure II.13, où les molécules sélectionnées sont initialement placées dans les mêmes conditions (orientation, site d'adsorption) par rapport à la surface d'Al(111).

Sur la base des énergies d'adsorption calculées pour les modes parallèles, nous constatons que l'adsorption des vanillines étudiées en orientation parallèle présente l'énergie d'interaction la plus élevée par rapport à celle des molécules avec des orientations perpendiculaires (Figure II.10, II, 11 et II.12).

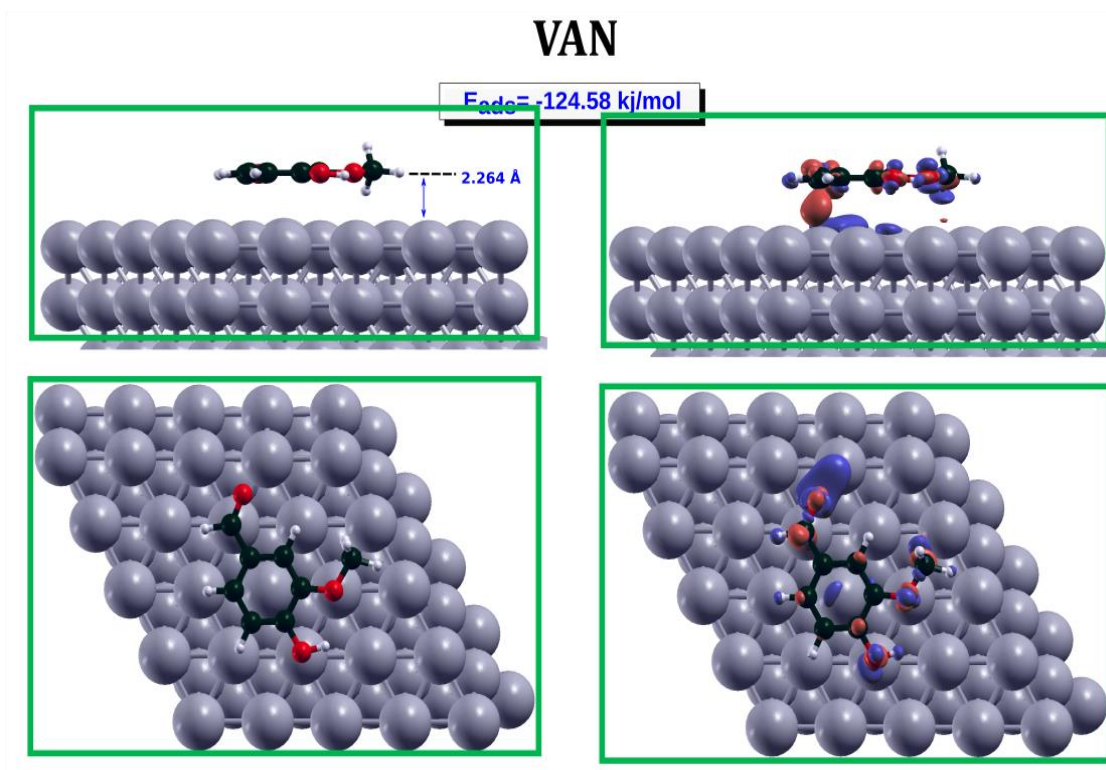


Figure II.13 L'adsorption parallèle la plus stable de la vanilline (VAN) sur la surface d'Al(111).

Les prédictions d'adsorption suggèrent que l'efficacité des inhibiteurs étudiés, pour les orientations parallèles et perpendiculaires, diminue dans l'ordre suivant :



L'adsorption parallèle des inhibiteurs VAN et VAND^- sur la surface d'Al(111) est favorisée par la formation d'une liaison Al–O, avec une distance comprise entre 1,852 et 1,912 Å.

Ces valeurs de distance de liaison sont plus courtes que la somme des rayons covalents des atomes d'Al et d'O (1,8–2,0 Å), impliquant ainsi un processus de chimisorption entre les adsorbats VAN et VAND^- et la surface d'Al(111).

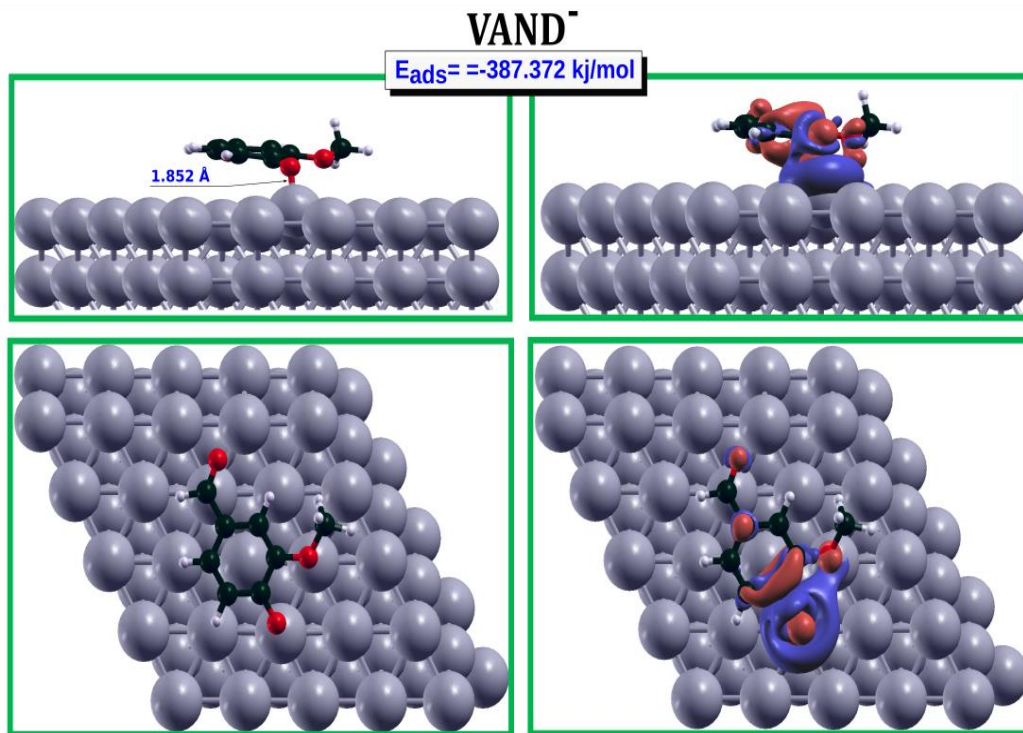


Figure II.14 L'adsorption parallèle la plus stable de la vanilline déprotonées (VAND⁻) se forme sur la surface d'Al(111).

De plus, la structure neutre de la vanilline (VAN) interagit avec la surface d'Al(111) non seulement via l'atome d'oxygène, mais également par l'atome de carbone C7 du groupe carbonyle, ce qui suggère la formation d'une liaison C–Al avec une distance de 2,154 Å.

Cette distance est quelque peu plus longue que la somme des rayons covalents de la liaison Al–C (1,97 Å) [28], mais nettement plus courte que la somme des rayons de van der Waals (3,81 Å) [29], ce qui indique une autre interaction attractive entre l'inhibiteur neutre VAN et la surface d'aluminium, l'énergie d'adsorption est de –364,727 kJ/mol.

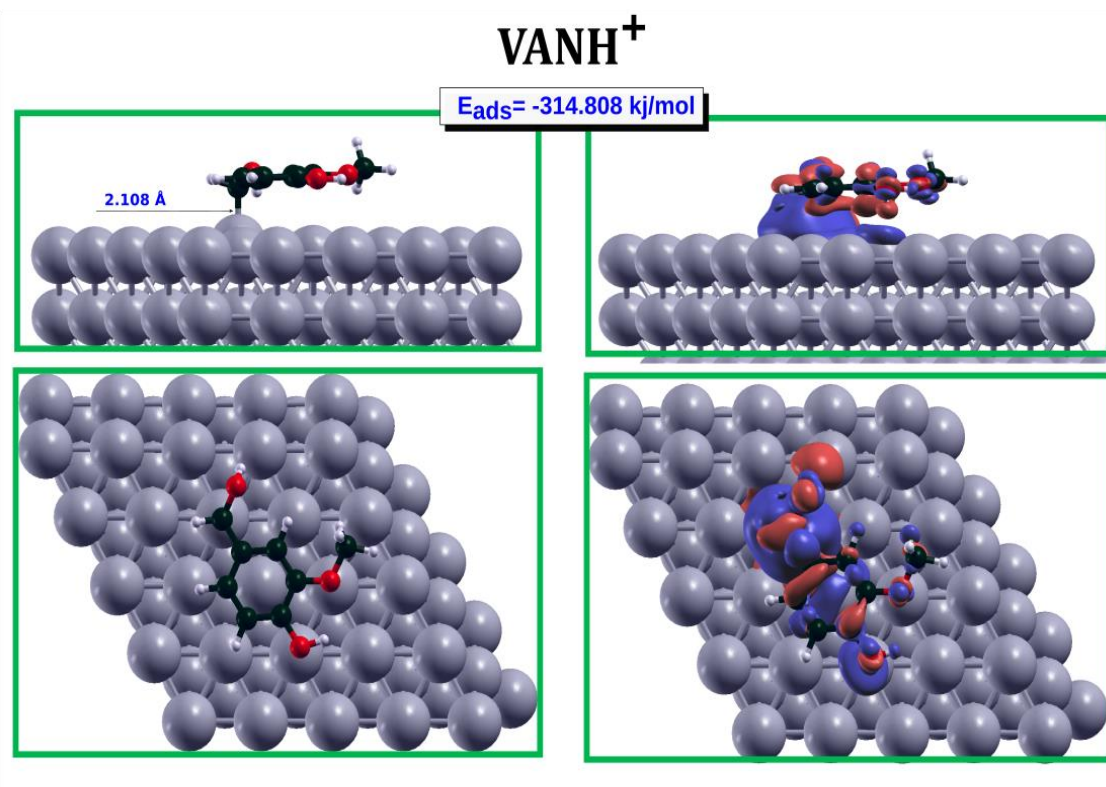


Figure II.15 L'adsorption parallèle la plus stable de la vanilline protonées (VANH⁺) sur la surface d'Al(111).

D'autre part, la forme protonée VANH⁺ (Figure II.15) peut s'adsorber sur la surface d'Al(111) par la formation d'une liaison Al–C entre l'atome C7 de l'inhibiteur VANH⁺ et l'atome d'aluminium le plus proche de la surface.

La distance Al–C entre l'atome C7 de l'inhibiteur VANH⁺ et l'atome d'aluminium de la surface métallique est de 2,108 Å, ce qui est légèrement inférieur à la somme des rayons de van der Waals d'Al et de C (3,53 Å) et considérablement supérieur à la somme des rayons covalents des atomes de Al et C (1,97 Å).

Cependant, en tenant compte de la valeur élevée de l'énergie d'adsorption de l'inhibiteur VANH⁺ sur la surface d'Al(111) (–314,808 kJ/mol), de la longueur de liaison Al–C calculée (2,108 Å) formée entre eux, et en particulier de la redistribution de charge entre les atomes d'Al

et de C correspondants, on peut tirer une conclusion raisonnable selon laquelle ce comportement correspond au processus de chimisorption.

Il convient également de noter que l'interaction forte des modes d'adsorption parallèle des inhibiteurs VAN, VANH⁺ et VAND⁻ avec la surface d'Al(111) est principalement due non seulement à la formation de liaisons covalentes, mais aussi aux interactions π entre les cycles aromatiques et la surface métallique.

II.9. Conclusion

Des études computationnelles, employant à la fois l'optimisation géométrique statique et des simulations de dynamique moléculaire basées sur la méthode DFT, ont été réalisées sur la molécule de vanilline VAN ainsi que sur ses formes protonée VANH⁺ et déprotonée VAND⁻ afin d'évaluer leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium. Les conclusions suivantes peuvent être tirées des résultats obtenus :

Selon les calculs DFT de l'énergie d'adsorption, il a été observé que la molécule de vanilline VAN, ainsi que ses variantes protonée VANH⁺ et déprotonée VAND⁻, présentent une efficacité significative en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium.

Ces résultats s'alignent avec ceux obtenus lors des recherches expérimentales.

- L'énergie d'adsorption prédite pour les vanillines étudiées sur la surface d'Al(111) pour les orientations parallèles et perpendiculaires augmente dans l'ordre suivant : VAN < VAND⁻ < VANH⁺.
- Les espèces de vanilline neutre (VAN), protonée (VANH⁺) et déprotonée (VAND⁻) peuvent s'adsorber sur la surface d'Al(111) dans diverses orientations, y compris parallèle, perpendiculaire et en utilisant différents côtés de la molécule.
- L'adsorption parallèle des inhibiteurs VAN et VAND⁻ sur la surface d'Al(111) est favorisée par la formation d'une liaison Al-O, tandis que la forme protonée VANH⁺ adhère à la surface d'Al(111) en formant une liaison.

II.10. Références

- [1] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [2] F. Neese, The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science* 2 (2012) 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [3] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, Density Functional Theory of Electronic Structure, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12974-12980. <https://doi.org/10.1021/jp960669l>.
- [4] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys Chem Chem Phys* 7 (2005) 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- [5] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>.
- [6] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J Cheminform* 4 (2012) 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.
- [7] K. Gerald, boView - A program for chemical analysis, (2023). <http://www.iboview.org>.
- [8] T.Y. Nikolaienko, L.A. Bulavin, D.M. Hovorun, JANPA: An open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform, *Computational and Theoretical Chemistry* 1050 (2014) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.10.002>.
- [9] T.D. Goddard, C.C. Huang, T.E. Ferrin, Visualizing density maps with UCSF Chimera, *Journal of Structural Biology* 157 (2007) 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2006.06.010>.

- [10] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: visual molecular dynamics. *J Mol Graph* 14 (1996) 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
- [11] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J Comput Chem* 33 (2012) 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- [12] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory, *Chemical Reviews* (2003) 793–1874. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>.
- [13] R. Balawender, L. Komorowski, Atomic Fukui function indices and local softness ab initio, *The Journal of Chemical Physics* 109 (1998) 5203–5211. <https://doi.org/10.1063/1.477137>.
- [14] P. Fuentealba, P. Pérez, R. Contreras, On the condensed Fukui function, *J Chem Phys* 13 (2000) 2544–2551. <https://doi.org/10.1063/1.1305879>.
- [15] E.R. Davidson, S. Chakravorty, A test of the Hirshfeld definition of atomic charges and moments. *Theoret Chim Acta* 83 (1992) 319–330 <https://doi.org/10.1007/BF01113058>.
- [16] P. Giannozzi, S. Baroni, R.M. Wentzcovitch, Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [17] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 13 (1976) 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [18] L. Bengtsson, Dipole correction for surface supercell calculations. *Phys Rev B* 59 (1999) 12301–12304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.12301>.
- [19] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J Comput Chem* 27 (2006) 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [20] L. Li, C. Dong, L. Liu, J. Li, K. Xiao, D. Zhang, X. Li, Preparation and characterization of pH-controlled-release intelligent corrosion inhibitor. *Mater Lett* 116 (2014) 318–321. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.11.003>.

- [21] T.L.P. Galvão, A. Kuznetsova, J.R.B. Gomes, M.L. Zheludkevich, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, A computational UV–Vis spectroscopic study of the chemical speciation of 2-mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor in aqueous solution, *TheorChemAcc* 135 (2016) 78. <https://doi.org/10.1007/s00214-016-1839-3>.
- [22] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Liquids* 265 (2018) 668–678. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.099>.
- [23] M. Damous, H. Allal, Y. Belhocine, S. Maza, H. Merazig, Quantum chemical exploration on the inhibition performance of indole and some of its derivatives against copper corrosion. *Journal of Molecular Liquids* 340 (2021) 117136. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117136>.
- [24] M.E. Said, H. Allal, B. Mezhoud, M. Bouchouit, A. Chibani, A. Bouraiou, Experimental and theoretical evaluation of (iso)quinolinium bromide derivatives as corrosion inhibitors of steel E24 in 0.5 M H₂SO₄ solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 11 (2023). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-16>.
- [25] S. Bousba, H. Allal, M. Damous, S. Maza, Computational DFT analysis and molecular modeling on imidazole derivatives used as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media. *Computational and Theoretical Chemistry* 1225 (2023) 114168. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114168>.
- [26] M.S. Mohamad Sidik, M.H. Abu Bakar, H. Allal, Adsorption of benzene-1,4-diol, 3-methyl-1,2-cyclopentanedione and 2,6-dimethoxyphenol on aluminium (1 1 1) plane using density functional theory calculations. *ChemPhys* 560 (2022) 111592. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111592>.
- [27] P.K. Chattaraj, A. Chakraborty, S. Giri. Net electrophilicity. *J PhysChem A* 113 (2009) 10068–10074. <https://doi.org/10.1021/jp904674x>.

[28]B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, Covalent radii revisited, Dalton Trans. (2008) 2832. <https://doi.org/10.1039/b801115j>.

[29] S.S. Batsanov, Van der Waals radii of elements. Inorg Mater 37 (2001) 871–885. <https://doi.org/10.1023/A:1011625728803>.

CHAPITRE III

Étude par DFT du mécanisme d'inhibition et de l'adsorption des formes linéaire et cyclique du glucose sur la surface Al(111).

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude comparative computationnelle basée sur la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité). Nous avons étudié l'inhibition de la corrosion par les deux formes du glucose (monosaccharide), à savoir la forme *glucose* linéaire (ou forme ouverte), où les atomes de carbone sont liés de manière linéaire par des liaisons simples, et la forme cyclique appelée *D-glucose* (la forme la plus courante dans les systèmes biologiques), où le glucose adopte une structure cyclique avec un cycle de cinq ou six atomes.

Nous commencerons par examiner la réactivité et la régiosélectivité des deux formes de *glucose*, à savoir la forme linéaire et le *D-glucose*, en nous appuyant sur des descripteurs globaux et locaux. Ensuite, nous évaluerons le comportement des deux inhibiteurs, le glucose et le *D-glucose*, en ce qui concerne leur adsorption et leur interaction avec la surface Al(111), ainsi que l'intensité de l'interaction entre cette surface et les inhibiteurs.

III.2. Détails et moyens de calculs DFT

La structure électronique moléculaire du glucose, sous ses formes linéaire et cyclique (*D-glucose*), a été étudiée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-3].

Tous les calculs DFT ont été effectués avec le logiciel ORCA (version 4.2.1) [4], en utilisant la méthode B3LYP [5] et des jeux de bases triple- ζ , def2-TZVPP [6]. L'effet du solvant a été modélisé à l'aide du modèle SMD (Solvation Model based on Density) [7].

Les structures optimisées des deux formes du glucose, linéaire et cyclique, ont été visualisées avec l'interface graphique Avogadro [8], tandis que les distributions des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ont été représentées via le logiciel IboView [9].

En outre, les charges partielles atomiques ont été déterminées grâce à l'analyse de population naturelle (NPA) en utilisant le programme JANPA [10].

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) a été généré à l'aide de la fonctionnalité orca_plot du logiciel ORCA et visualisé avec le programme UCSF Chimera (version 1.10.2) [11].

L'adsorption des deux formes de glucose (linéaire et cyclique) sur la surface Al(111) a été analysée, et l'énergie d'interaction a été calculée comme la différence entre l'énergie totale du système molécule-slab (molécule/Al) et la somme des énergies du slab de la surface métallique isolée (Al) et de la molécule isolée (mol), conformément à l'équation suivante :

$$\Delta E_{ads} = \Delta E_{Al(111)-inh} - (\Delta E_{Al(111)} + \Delta E_{inh}) \quad (III.1)$$

Les structures moléculaires 2D du glucose sous forme linéaire et sous forme cyclique (D-glucose) sont illustrées dans la figure III.1.

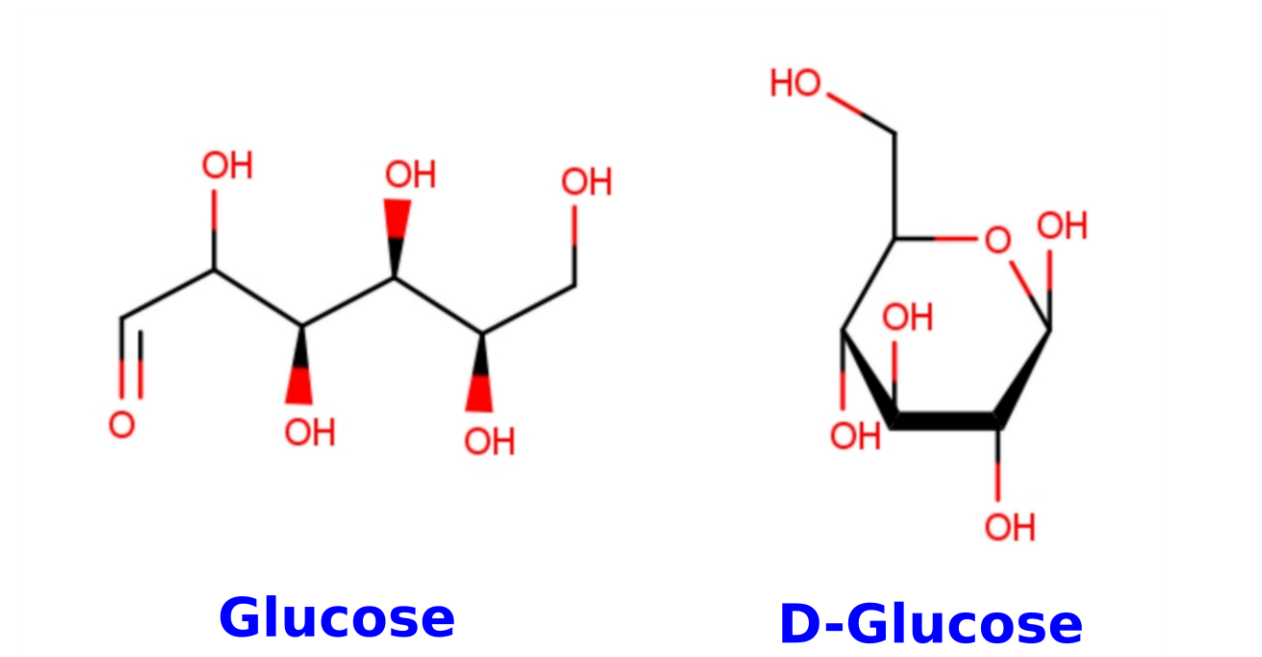


Figure III.1 Structures moléculaires 2D du glucose sous forme linéaire et sous forme cyclique (D-glucose).

Le glucose existe sous deux formes principales : la forme linéaire et la forme cyclique, appelée D-glucose. Dans la forme linéaire, les atomes de carbone du glucose sont disposés en une chaîne ouverte où chaque carbone est relié par des liaisons simples, avec des groupes hydroxyles (-OH) et un groupe aldéhyde (-CHO) à une extrémité.

Cette configuration est rare dans les systèmes biologiques, car le glucose a tendance à adopter une structure cyclique plus stable en solution. La forme cyclique, ou D-glucose, résulte d'une réaction intramoléculaire où le groupe hydroxyle sur le cinquième atome de carbone se lie au carbone du groupe aldéhyde, formant ainsi un cycle à cinq ou six atomes.

Le D-glucose est la forme la plus courante et biologiquement active, jouant un rôle essentiel dans les processus métaboliques.

III.3. Orbitales moléculaires frontières des géométries optimisées

Les orbitales moléculaires frontières (FMO), à savoir l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) et l'orbitale moléculaire vacante de la plus basse (LUMO), des structures optimisées du glucose sous forme linéaire et cyclique (D-glucose), sont présentées dans la Figure III.2.

L'examen des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) des deux inhibiteurs étudiés, le glucose sous forme linéaire et sa forme cyclique, le D-glucose, présenté dans la Figure II.2, révèle que la distribution des LUMO du glucose linéaire est principalement localisée autour du groupe carbonyle, tandis que pour le D-glucose, les orbitales LUMO sont réparties sur presque toute la molécule.

De plus, les orbitales HOMO sont majoritairement localisées sur l'ensemble de la molécule de glucose, avec une densité plus élevée autour du groupe carbonyle.

Pour le D-glucose (forme cyclique), les densités HOMO sont uniformément réparties sur toute la molécule.

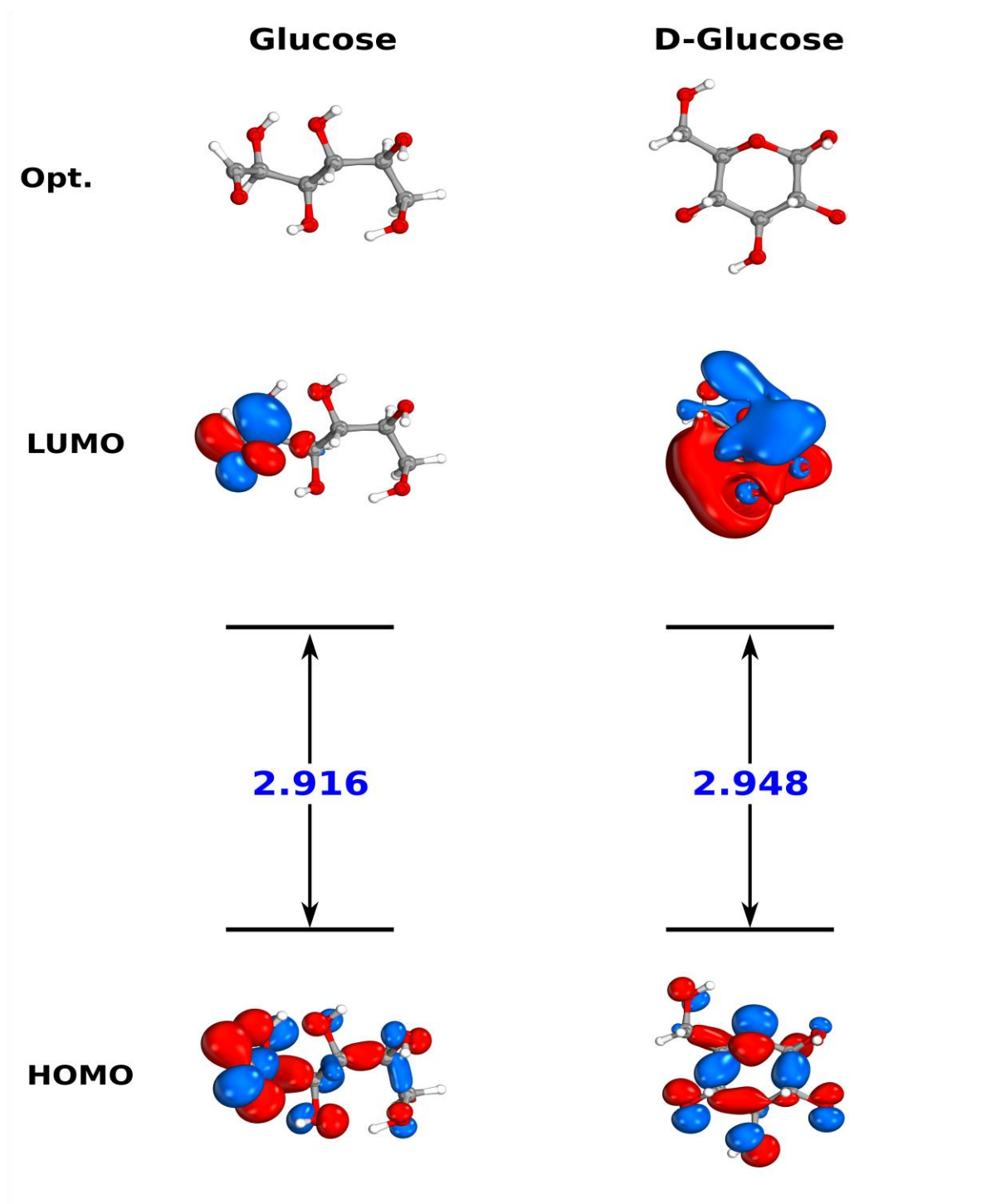


Figure III.2 Distribution des densités des orbitales moléculaires frontalières (HOMO et LUMO) de la molécule du glucose sous forme linéaire et sous forme cyclique (D-glucose).

Il convient de souligner que les orbitales HOMO et LUMO sont uniformément réparties sur l'ensemble de la molécule de D-glucose sous forme cyclique, englobant tous les sites réactifs, y compris le noyau phényle et les groupes fonctionnels. Cette répartition indique une possible adsorption des inhibiteurs dans une orientation parallèle à la surface métallique.

Pour l'inhibiteur de glucose, les sites les plus réactifs se situent au niveau du groupe carbonyle, qui joue un rôle clé dans l'interaction avec la surface métallique.

Ce groupe est particulièrement favorable à la fois pour la donation d'électrons, en raison de la présence d'une double liaison C=O, et pour l'acceptation d'électrons provenant de la surface métallique, grâce à la haute électronégativité de l'atome d'oxygène.

Cette dualité permet au glucose d'interagir efficacement avec la surface métallique, favorisant ainsi une adsorption stable et renforçant son potentiel en tant qu'inhibiteur de corrosion.

III.4. Descripteurs globaux

Les descripteurs de réactivité chimique calculés, comprenant l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (E_{LUMO}), la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO (ΔE_{gap}), ainsi que des paramètres tels que l'électronégativité (χ), la dureté (η), la mollesse (σ) et l'électrophilie (ω), sont présentés dans le Tableau III.1.

Il est largement reconnu dans la littérature [12-15] que la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO (ΔE_{gap}) est étroitement liée à la réactivité chimique et à la stabilité d'une molécule. Une faible valeur de ΔE_{gap} correspond à une réactivité chimique élevée, tandis qu'une grande valeur de ΔE_{gap} indique une stabilité accrue et une réactivité plus faible.

Tableau III.1 Descripteurs de réactivité chimique calculés des deux inhibiteur étudiée de la forme linéaire du glucose sous la forme cyclique D-glucose au niveau théorique B3LYP/Def2-TZVPP et en solution aqueuse SMD.

Descriptors	glucose	D-glucose
E_{HOMO} (eV)	-6.565	-6.286
E_{LUMO} (eV)	-3.649	-3.338
ΔE_{gap} (eV)	2.916	2.948
μ (Debye)	1.526	6.915
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	576.652	582.517
TE (a.u.)	-892.102	-1740.972
χ	5.107	4.812
η	-1.458	-1.474
σ	-0.686	-0.678
ω	-8.945	-7.854
$\Delta\omega^{\pm}$	-18.255	-16.077
$\Delta n_{\text{back-d}}$	0.364	0.368

Les résultats révèlent que glucose et D-glucose affichent des comportements chimiques similaires, bien que de légères différences subsistent. Glucose, avec un ΔE_{gap} légèrement inférieur (2,916 eV contre 2,948 eV pour D-glucose), se montre un peu plus réactive, indiquant une propension plus élevée aux réactions chimiques.

Sa HOMO plus basse (-6,565 eV) suggère une moindre capacité à donner des électrons, ce qui rend glucose moins vulnérable aux attaques électrophiles. En revanche, sa LUMO plus basse (-3,649 eV) la rend plus réceptive aux attaques nucléophiles. D-glucose, avec un ΔE_{gap} légèrement plus élevé, est un peu plus stable, capable de céder des électrons plus facilement, mais dans l'ensemble, elle est moins réactive que glucose

- **Électronégativité (χ) :**

L'électronégativité (χ) mesure la capacité d'une molécule à attirer les électrons vers elle. Glucose a une électronégativité de 5.107 eV, ce qui est légèrement supérieure à celle de D-glucose (4.812 eV). Cela signifie que **glucose** a une plus grande tendance à attirer des électrons dans une liaison chimique ou à interagir avec des espèces riches en électrons. Cette différence peut influencer la réactivité des molécules dans des réactions où l'attraction des électrons joue un rôle clé.

- **Dureté globale (η)**

La dureté globale (η) reflète la résistance d'une molécule à la déformation électronique, c'est-à-dire sa capacité à résister à un changement dans sa distribution électronique.

Les valeurs de η pour glucose (-1.458 eV) et D-glucose (-1.474 eV) sont très proches, indiquant que les deux molécules ont une résistance similaire à la polarisation ou à la réorganisation de leurs électrons lors de réactions chimiques. Cela signifie qu'elles auront un comportement comparable en termes de stabilité face à une perturbation électronique.

- **Mollesse globale (σ)**

La mollesse globale (σ) est l'inverse de la dureté et indique la facilité avec laquelle une molécule peut être polarisée ou déformée électriquement. Les deux molécules présentent également des valeurs très similaires de σ , avec glucose à -0.686 eV et D-glucose à -0.678 eV. Cela signifie que, tout comme pour la dureté, les deux molécules ont des comportements très proches en termes de flexibilité électronique et de réponse à un environnement chimique changeant.

- **Électrophilie globale (ω)**

L'électrophilie globale (ω) mesure la capacité d'une molécule à accepter des électrons. Glucose a une valeur d'électrophilie plus élevée (-8.945 eV) par rapport à D-glucose (-7.854 eV), indiquant que **glucose** est plus électrophile, c'est-à-dire qu'elle a une plus grande tendance à accepter des électrons.

Cela la rend plus favorable pour participer à des réactions où elle agit comme un accepteur d'électrons, par exemple dans des réactions nucléophiles où elle attire des espèces riches en électrons.

III.5. Analyse de la population naturelle (NPA)

Par ailleurs, la réactivité locale a été examinée à l'aide de l'analyse de population naturelle (NPA), permettant d'identifier et de caractériser les sites réactifs centraux ainsi que leur comportement électrophile et/ou nucléophile.

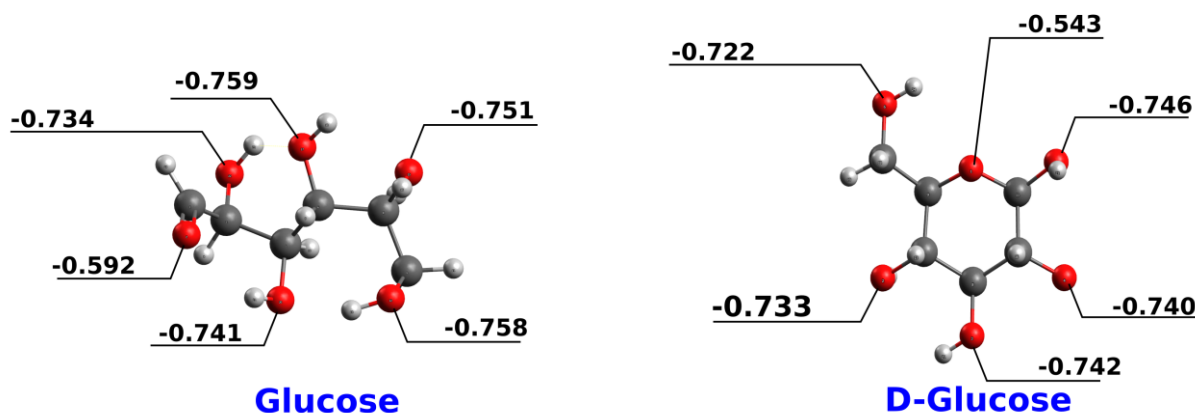


Figure III.3 Analyse de la population naturelle (NPA) de la molécule du glucose sous forme linéaire et sous forme cyclique (D-glucose).

Les résultats obtenus à partir de l'analyse de population naturelle (NPA) des distributions de charges atomiques (présentés dans le Tableau III.2) montrent un comportement similaire pour les

deux inhibiteurs. Dans les deux cas, les atomes d'oxygène des groupes hydroxyles portent une charge négative élevée, agissant comme centres nucléophiles.

Cela est suivi par les atomes d'oxygène du groupe carbonyle dans la molécule de glucose et l'oxygène de l'anneau (oxa) dans l'inhibiteur de D-glucose.

III.6. Analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

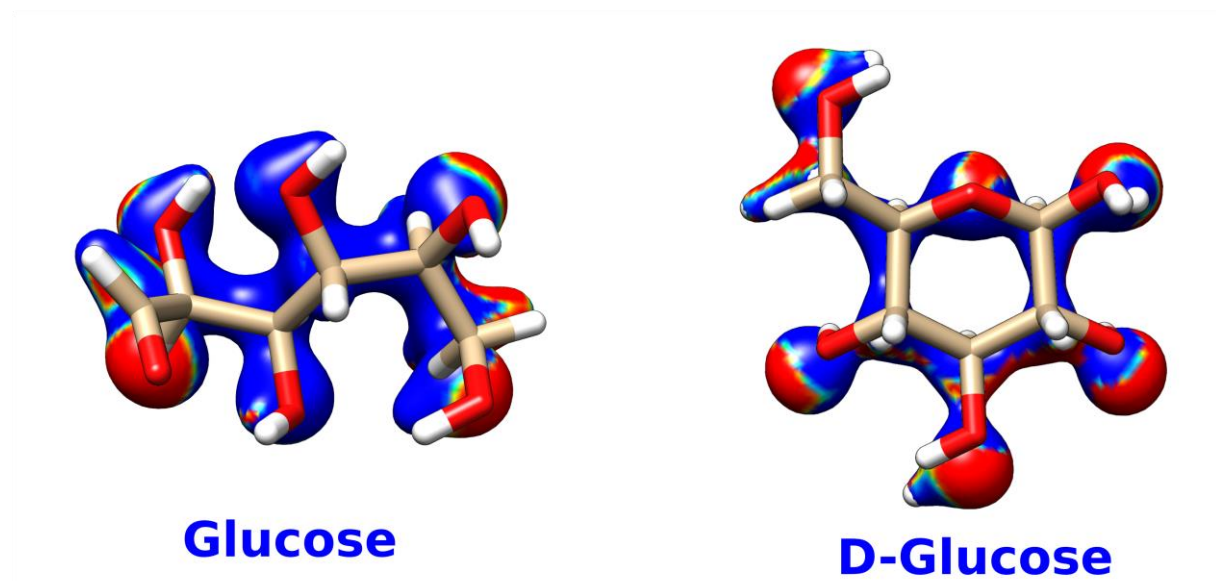


Figure III.4 L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la molécule du glucose sous forme linéaire et sous forme cyclique (D-glucose).

L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP), présentée à la Fig. III.4, est fortement cohérente avec les résultats précédents des charges atomiques (Fig. III.3), où les atomes d'oxygène des groupes hydroxyles dans les huit inhibiteurs étudiés montrent le potentiel électrostatique le plus négatif (voir Fig. III. 4).

Cela suggère que les atomes d'oxygène des groupes hydroxyles dans chacun des inhibiteurs analysés constituent les sites les plus réactifs, capables de céder des électrons aux orbitales inoccupées des atomes de la surface métallique.

III.7 Adsorption d'inhibiteurs sur Al (111)

L'adsorption des molécules de glucose, sous sa forme linéaire et sa forme cyclique (D-glucose), sur la surface d'Al(111) a été étudiée à l'aide de calculs de premiers principes basés sur la DFT, réalisés avec le logiciel Quantum Espresso (version 6.4.1) [16]. Une supercellule de 75 atomes a été modélisée, composée de trois couches, avec la couche inférieure de la dalle fixée.

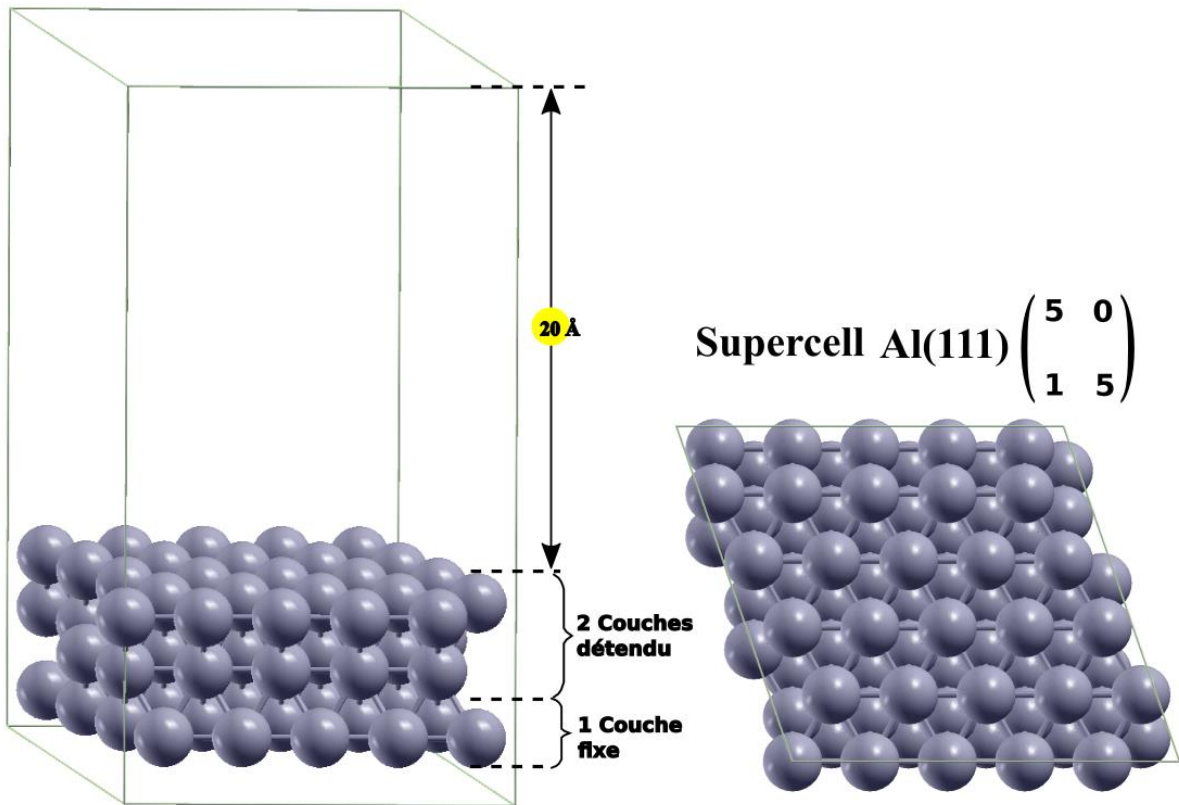


Figure III.5 Perspectives supérieure et latérale de la supercellule Al(111)

Un réseau périodique 5×5 de la surface d'Al(111) a été construit pour modéliser l'interface solide. Un vide de 20 Å a été introduit dans la direction z afin de minimiser les interactions indésirables entre les images périodiques dans le modèle tridimensionnel. Cette distance est suffisante pour garantir que l'adsorption des molécules de glucose sur la surface métallique se produise sans interférence provenant des couches périodiques voisines. La

configuration du réseau et l'introduction du vide sont illustrées à la Figure III.5, permettant de visualiser la disposition atomique et l'alignement de la surface métallique.

Les configurations d'adsorption à l'équilibre des deux inhibiteurs, à savoir la forme linéaire du glucose et la forme cyclique D-glucose, sur la surface d'aluminium Al(111) sont représentées respectivement dans les Figures III.6 et III.7. Les cartes de différence de densité de charge (CDD) correspondantes sont quant à elles présentées dans la Figure III.8.

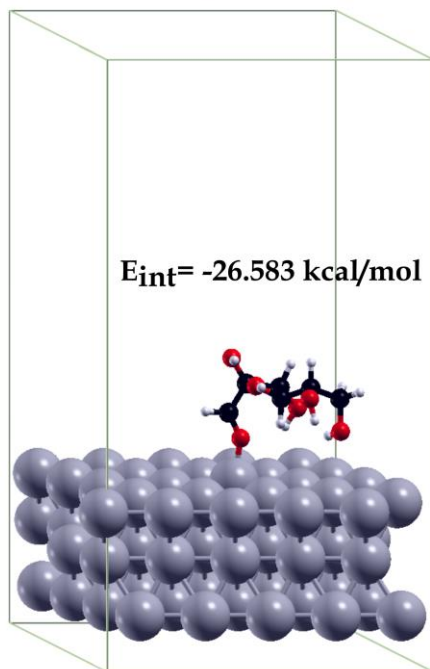
Comme illustré à la Figure III.6, les deux inhibiteurs, la forme linéaire du glucose et la forme cyclique D-glucose, montrent une capacité à s'adsorber efficacement sur la surface d'aluminium Al(111). L'analyse des configurations d'adsorption révèle que les molécules adoptent principalement une orientation parallèle par rapport à la surface métallique, ce qui est favorable sur le plan énergétique.

Les valeurs négatives des énergies d'interaction calculées entre les inhibiteurs et la surface Al(111) confirment un processus d'adsorption spontané pour chacun des composés.

Cela signifie que l'interaction entre les inhibiteurs et la surface d'aluminium est thermodynamiquement favorable, avec une forte tendance à l'adsorption sans apport énergétique extérieur. De plus, cette orientation parallèle maximise le contact entre les groupes fonctionnels des inhibiteurs et la surface métallique, ce qui renforce l'efficacité de l'inhibition (voir Fig. 6).

Ces observations soulignent la stabilité des complexes glucose@Al(111), faisant des formes linéaires et cycliques du glucose des inhibiteurs prometteurs pour la protection contre la corrosion.

Al(111)@Glucose



Al(111)@D-Glucose

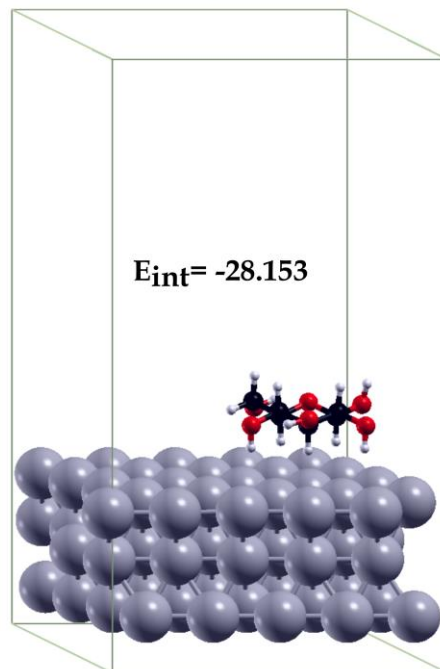


Figure III.6 Vies en perspective des configurations d'adsorption des formes linéaire et cyclique du glucose (D-glucose) sur la surface d'aluminium Al(111).

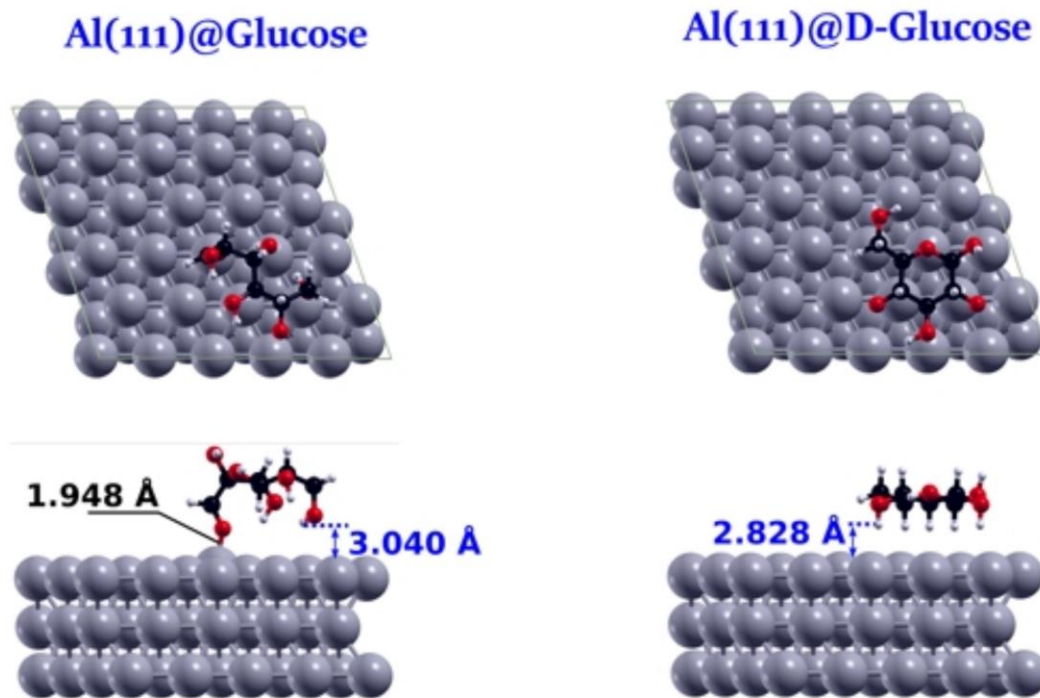


Figure III.7 Distances spécifiques d'adsorption des deux formes de glucose sur la surface Al(111), présentées en vues de dessus et de côté.

Les résultats montrent que le glucose sous forme linéaire et D-glucose (forme cyclique) s'adsorbent tous deux de manière favorable sur la surface d'aluminium Al(111), avec des énergies d'adsorption respectives de -26.583 kcal/mol et -28.153 kcal/mol, indiquant un processus spontané.

Le glucose linéaire se lie à la surface via l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, formant une liaison covalente O-Al, ce qui reflète une adsorption chimisorptive forte.

En revanche, le D-glucose, bien qu'adsorbé sans liaison covalente directe, adopte une orientation parallèle à la surface, favorisée par des interactions non covalentes telles que les forces de van der Waals et des liaisons hydrogène.

L'énergie d'adsorption plus négative du D-glucose suggère une interaction globalement plus stable avec la surface, malgré l'absence de liaison covalente. Cela pourrait s'expliquer par une meilleure répartition des forces d'interaction sur la structure cyclique, offrant plus de points de contact avec la surface d'aluminium, rendant potentiellement le D-glucose plus efficace comme inhibiteur de corrosion.

Les résultats présentés dans la Figure III.7 révèlent des distances d'adsorption distinctes pour les deux formes de glucose sur la surface Al(111).

Pour le glucose linéaire, la distance O-Al mesurée à 1,948 Å se situe dans la fourchette des rayons covalents typiques pour O-Al (1,8–2,0 Å), ce qui indique que l'inhibition de la corrosion pourrait impliquer un processus de chimisorption, avec une liaison covalente entre l'oxygène du glucose et l'aluminium de la surface.

En revanche, le D-glucose présente une distance d'adsorption d'environ 2,828 Å, qui est plus longue que la somme des rayons covalents pour Al-H (1,52 Å) mais plus courte que celle des rayons de van der Waals (3,31 Å).

Ces valeurs suggèrent une interaction plus faible, probablement due à des forces non covalentes, entre le D-glucose et la surface Al(111). Cela indique que, contrairement au glucose linéaire, l'adsorption du D-glucose est plus proche d'un processus de physisorption, impliquant des interactions de van der Waals plutôt que des liaisons covalentes directes.

La différence de densité de charge (CDD) a également été utilisée pour analyser et comprendre les interactions électroniques ainsi que les caractéristiques de liaison entre les molécules de vanilline étudiées et la surface Al(111).

Les cartes de CDD, présentées sur la Figure III.8, illustrent ces interactions en montrant les zones où se produisent des variations de densité électronique : les régions rouges indiquent une accumulation de charge (enrichissement en électrons), tandis que les régions bleues signalent une déplétion de charge (perte d'électrons).

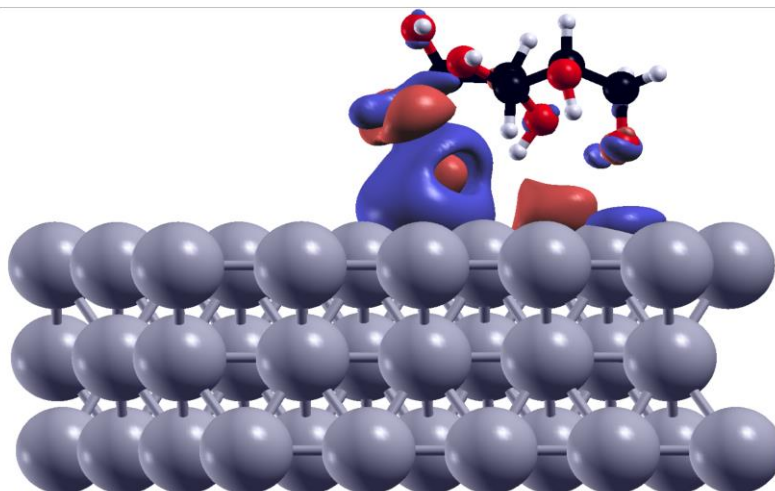
L'examen de la différence de densité de charge (CDD) pour la molécule de glucose sous forme linéaire révèle clairement la formation d'une liaison covalente O-Al entre l'inhibiteur et la surface Al(111).

Cette interaction est mise en évidence par une redistribution significative de la charge entre les atomes d'oxygène du groupe carbonyle et ceux d'aluminium, soulignant un transfert électronique.

Cette redistribution (voir figure III.8) indique une interaction chimique forte, soutenant l'hypothèse d'une chimisorption comme principal mécanisme d'adsorption du glucose linéaire sur la surface d'aluminium.

En outre, l'analyse de la CDD montre également des zones de déplétion de charge autour des atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles latéraux, représentées par des régions bleues. Cela suggère un léger transfert de charge au cours du processus d'adsorption, probablement dû à des interactions plus faibles impliquant les liaisons O-H.

Al(111)@Glucose



Al(111)@D-Glucose

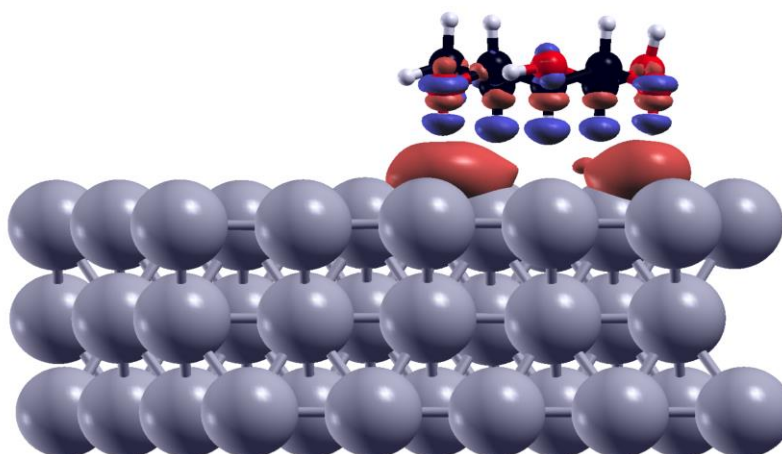


Figure III.8 Cartes de différence de densité de charge (CDD) des interactions électroniques entre le glucose (formes linéaire et cyclique) et la surface Al(111).

En revanche, l'adsorption de la forme cyclique du D-glucose sur la surface Al(111) dans une orientation parallèle ne conduit pas à la formation de liaisons covalentes entre l'inhibiteur et la surface. Cependant, la présence de plusieurs groupes hydroxyles (OH) favorise la formation de liaisons hydrogène, telles que OH-Al, ce qui contribue à l'augmentation de l'énergie d'interaction.

Ces liaisons hydrogène, bien que moins fortes que les liaisons covalentes, jouent un rôle crucial dans la stabilisation de l'adsorption du D-glucose sur la surface métallique.

III.8 Conclusion

Cette étude démontre l'efficacité des molécules de glucose (sous forme linéaire et cyclique) en tant qu'inhibiteurs de corrosion sur la surface d'aluminium (Al(111)). Les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) révèlent que la forme linéaire du glucose se lie fortement à la surface via une liaison covalente O-Al, offrant une interaction stable et robuste. En revanche, la forme cyclique (D-glucose) s'adsorbe principalement par des interactions non covalentes (liaisons hydrogène et forces de van der Waals), suggérant une adsorption physique stable mais moins intense.

Les résultats de la distribution de densité électronique et de l'écart énergétique montrent que les deux formes présentent une capacité significative de protection contre la corrosion, avec des avantages distincts pour chacune d'elles.

III.9 Références

- [1] M. Lashkari, R. Arshadi, DFT studies of pyridine corrosion inhibitors in electrical double layer: solvent, substrate, and electric field effects. *Mater. Chem. Phys.* 299 (2004) 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2003.12.019>.
- [2] A. Bouhadiba, S. Rahali, Y. Belhocine, H. Allal, L. Nouar, M. Rahim, Structural and energetic investigation on the host/guest inclusion process of benzyl isothiocyanate into β -cyclodextrin using dispersion-corrected DFT calculations, *Carbohydrate Research* 491 (2020) 107980. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.107980>.
- [3] C. Chiter, A. Bouchama, T.N. Mouas, H. Allal, M. Yahiaoui, I. Warad, A. Zarrouk, A. Djedouani, Synthesis, crystal structure, spectroscopic and hirshfeld surface analysis, NCI-RDG, DFT computations and antibacterial activity of new asymmetrical azines, *Journal of Molecular Structure* 1217 (2020) 128376. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128376>.
- [4] B. Gastaca, G. Galletti, H.R. Sánchez, R.P. Diez, M.D.L.M. Schiavoni, J.J.P. Furlong, GC/MS Analyses of Thiosemicarbazones Synthesized from Acetophenones: Thermal Decay and Mass Spectra Features, *IJAMSC* 03 (2015) 1–13. <https://doi.org/10.4236/ijamsc.2015.31001>.
- [5] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 11623- 1162. <http://dx.doi.org/10.1021/j100096a00>.
- [6] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *The Journal of Physical Chemistry*, 7 (2005) 3297-3305.
- [7] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>.

- [8] P. Murray-Rust, J.A. Townsend, S.E. Adams, W. Phadungsukanan, J. Thomas, The semantics of Chemical Markup Language (CML): dictionaries and conventions, *J Cheminform* 3 (2011) 43. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-3-43>.
- [9] K. Gerald, boView - A program for chemical analysis, (2023). <http://www.iboview.org>.
- [10] T.Y. Nikolaienko, L.A. Bulavin, D.M. Hovorun, JANPA: An open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform, *Computational and Theoretical Chemistry* 1050 (2014) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.10.002>.
- [11] T.D. Goddard, C.C. Huang, T.E. Ferrin, Visualizing density maps with UCSF Chimera, *Journal of Structural Biology* 157 (2007) 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2006.06.010>.
- [12] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Liquids* 265 (2018) 668–678. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.099>.
- [13] M. Damous, H. Allal, Y. Belhocine, S. Maza, H. Merazig, Quantum chemical exploration on the inhibition performance of indole and some of its derivatives against copper corrosion. *Journal of Molecular Liquids* 340 (2021) 117136. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117136>.
- [14] M.E. Said, H. Allal, B. Mezhoud, M. Bouchouit, A. Chibani, A. Bouraiou, Experimental and theoretical evaluation of (iso)quinolinium bromide derivatives as corrosion inhibitors of steel E24 in 0.5 M H₂SO₄ solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 11 (2023). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-16>.
- [15] N. Ammouchi, H. Allal, Y. Belhocine, S. Bettaz, E. Zouaoui, DFT computations and molecular dynamics investigations on conformers of some pyrazinamide derivatives as corrosion inhibitors for aluminum, *Journal of Molecular Liquids* 300 (2020) 112309. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112309>.

Conclusion générale

Pour conclure cette étude, il ressort que la lutte contre la corrosion des matériaux, particulièrement l'aluminium, bénéficie grandement des avancées en chimie computationnelle et des solutions de protection basées sur des inhibiteurs organiques naturels. Les chapitres abordés démontrent que la compréhension approfondie des mécanismes de corrosion et des interactions moléculaires avec la surface métallique permet d'élaborer des stratégies efficaces et écologiquement responsables.

Dans un premier temps, l'importance de l'étude des différents types de corrosion et de leurs facteurs d'influence a été mise en évidence. L'utilisation de composés organiques naturels, tels que la vanilline, a été particulièrement soulignée pour son potentiel écologique à former une barrière protectrice contre les agents corrosifs. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont permis d'analyser l'efficacité des molécules de vanilline dans ses différentes formes (neutre, protonée et déprotonée) en tant qu'inhibiteurs de corrosion, montrant une adsorption significative sur la surface de l'aluminium et une stabilité accrue.

Ensuite, les études computationnelles ont approfondi l'évaluation de la vanilline sous ses diverses formes, démontrant que ces molécules peuvent s'adsorber de manière optimale en fonction de leur état chimique. L'adsorption parallèle et la formation de liaisons Al-O ou Al-C ont été identifiées comme facteurs stabilisants, renforçant l'efficacité des inhibiteurs.

Enfin, l'étude a montré que le glucose, sous ses formes linéaire et cyclique, peut également agir comme inhibiteur efficace de corrosion. La forme linéaire du glucose se distingue par une liaison covalente robuste avec la surface métallique, tandis que la forme cyclique offre une protection par adsorption physique.

En somme, cette recherche propose une combinaison prometteuse entre l'expérimentation pratique et l'analyse théorique par DFT, fournissant ainsi une base pour développer des solutions de protection durables, performantes et respectueuses de l'environnement. Ces conclusions ouvrent la voie à de futures recherches sur d'autres inhibiteurs naturels pour répondre aux exigences croissantes de durabilité dans diverses industries utilisant des matériaux métalliques.

Annexe. I

Tableau A-I-1. Longueurs de liaison, les angles et les angles dièdres des structures des inhibiteurs étudiés ont été optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP pour trois configurations : vanilline (VAN), vanilline protonée (VANH⁺), et vanilline déprotonée (VAND⁻).

Angles dièdres (°)	VAN	VAND ⁻	VANH ⁺	Angles (°)	VAN	VAND ⁻	VANH ⁺	Longueurs des liaisons (Å)	VAN	VAND ⁻	VANH ⁺
C3—C2—C1—C6	-2.1	-2.1	0.2	C2—C1—C6	120.13	118.69	120.18	C2—C1	1.408	1.421	1.418
H12—C2—C1—C7	-2.1	-2.1	0.4	C2—C1—C7	121.33	122.24	123.68	C3—C2	1.379	1.369	1.361
C3—C2—C1—C7	180.1	-182.1	-181.97	C6—C1—C7	118.57	119.11	116.17	C4—C3	1.415	1.455	1.421
H12—C2—C1—C6	180.1	-182.1	-182.1	C1—C2—C3	119.7	120.64	119.29	C5—C4	1.387	1.426	1.388
O9—C3—C2—C1	180.1	180.1	179.97	C1—C2—H12	119.36	118.5	121.6	C6—C5	1.388	1.377	1.370
C4—C3—C2—C1	0.1	0.1	-2.5	C3—C2—H12	120.97	120.89	119.68	C6—C1	1.396	1.406	1.407
C4—C3—C2—H12	180.1	-182.1	179.98	C4—C3—O9	114.18	113.61	113.59	C7—C1	1.456	1.430	1.391
O9—C3—C2—H12	0.1	-2.1	-2.4	C2—C3—O9	126.13	124.66	126.67	O8—C7	1.227	1.243	1.286
O11—C4—C3—O9	-2.1	-2.1	0.6	C2—C3—C4	119.72	121.77	119.76	O9—C3	1.363	1.374	1.348
O11—C4—C3—C2	-182.1	-182.1	-181.97	C3—C4—C5	120.57	115.82	121.17	C10—O9	1.432	1.426	1.426
C5—C4—C3—O9	-182.1	-182.1	-181.96	C3—C4—O11	119.95	121.11	119.39	O11—C4	1.359	1.276	1.326
C5—C4—C3—C2	-2.1	0.1	0.6	C5—C4—O11	119.51	123.1	119.47	H12—C2	1.800	1.808	1.798
H13—C5—C4—C3	-182.1	180.1	179.98	C4—C5—C6	119.58	122.5	119.18	H13—C5	1.816	1.835	1.798
C6—C5—C4—O11	-182.1	180.1	179.98	C6—C5—H13	121.42	120.74	121.84	H14—C6	1.824	1.844	1.809
C6—C5—C4—C3	0.1	-2.1	-2.4	C4—C5—H13	119.3	117.24	119.1	H15—C7	1.103	1.104	1.842
H13—C5—C4—O11	-2.1	0.1	-2.3	C1—C6—C5	120.36	121.1	120.48	H16—C10	1.863	1.875	1.846
H14—C6—C5—H13	-2.1	-2.1	-2.1	C5—C6—H14	120.5	120.6	120.26	H17—C10	1.910	1.925	1.896
C1—C6—C5—H13	180.1	-182.1	-182.1	C1—C6—H14	119.62	118.87	119.28	H18—C10	1.910	1.925	1.896
C1—C6—C5—C4	0.1	-2.1	0.1	O8—C7—H15	119.69	118.72	112.77	H19—O11	0.969	-	0.970
H14—C6—C1—C7	0.1	0.1	-2.3	C1—C7—H15	114.74	114.56	119.71	H20—O8	-	-	0.972
H14—C6—C1—C2	-182.1	180.1	-181.1	C1—C7—O8	125.59	126.75	127.55				
H14—C6—C5—C4	-182.1	180.1	-182.1	C3—O9—C10	118.29	117.86	118.21				
C5—C6—C1—C7	-182.1	-182.1	179.99	H17—C10—H18	109.94	109.4	110.9				
C5—C6—C1—C2	-2.1	0.1	0.2	H16—C10—H18	109.75	109.4	109.85				
H15—C7—C1—C6	-2.1	-2.7	0.7	O9—C10—H18	110.76	111.27	110.5				
H15—C7—C1—C2	-182.1	-182.7	-181.98	H16—C10—H17	109.75	109.4	109.85				
O8—C7—C1—C6	180.1	180.7	-181.95	O9—C10—H17	110.76	111.27	110.51				
O8—C7—C1—C2	0.1	0.7	0.4	O9—C10—H16	105.86	106.1	106.3				
C10—O9—C3—C4	180.1	180.1	179.88	C4—O11—H19	108.95	-	110.4				
C10—O9—C3—C2	0.1	-2.1	-2.14	C7—O8—H20	-	-	114.72				
H16—C10—O9—C3	-182.1	-182.1	-181.93								
H18—C10—O9—C3	-63.13	-63.13	-62.96								
H17—C10—O9—C3	61.13	61.13	61.13								
H19—O11—C4—C5	-182.1	-	-181.96								
H19—O11—C4—C3	-2.1	-	0.7								
H20—O8—C7—H15	-	-	180.1								
H20—O8—C7—C1	-	-	0.1								

Tableau A-I-2. Descripteurs chimiques quantiques calculés (a) pour la forme neutre, déprotonée et protonée (SMD).

Paramètres	Molécules		
	VAN	VAND ⁻	VANH ⁺
E_{HOMO} (eV)	-6.22	-5.14	-8.25
E_{LUMO} (eV)	-1.80	-1.21	-1.99
ΔE_{gap} (eV)	4.42	3.94	6.26
I (eV)	6.22	5.14	8.25
A (eV)	1.80	1.21	1.99
μ (Debye)	4.17	3.80	5.83
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	166.50	192.28	167.92
V^{vdw} (Bohr ³)	980.01	967.50	990.53
SA (Bohr ²)	607.87	601.19	609.81
TE (a.u.)	-535.26	-534.79	-535.73
χ	4.01	3.17	5.12
π	-4.01	-3.17	-5.12
η	2.21	1.97	3.13
σ	0.45	0.51	0.32
ω	3.64	2.56	4.19
ω^-	5.92	4.39	7.14
ω^+	1.91	1.22	2.02
$\Delta\omega^\pm$	7.83	5.61	9.15
$\Delta\omega^\pm$	1.74	0.99	1.88
ΔN	-0.18	0.01	-0.30
ΔE	0.07	0.00	0.29
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0.55	-0.49	-0.78

Tableau A-I-3 : Charges Partielles des Atomes de Vanilline dans les États Naturel, Déprotoné et Protoné, Déterminées par Analyse de Population Naturelle (NPA) Utilisant le Logiciel JANPA

Atom	VAN	VAND ⁻	VANH ⁺
C1	-0,200	-0,252	-0,237
C2	-0,239	-0,270	-0,210
C3	0,227	0,194	0,231
C4	0,298	0,357	0,392
C5	-0,275	-0,346	-0,294
C6	-0,156	-0,160	-0,068
C7	0,414	0,371	0,451
O8	-0,628	-0,698	-0,565
O9	-0,484	-0,488	-0,482
C10	-0,261	-0,263	-0,270
O11	-0,658	-0,800	-0,626
H12	0,245	0,230	0,254
H13	0,240	0,215	0,257
H14	0,233	0,220	0,252
H15	0,138	0,127	0,230
H16	0,208	0,201	0,216
H17	0,189	0,182	0,196
H18	0,189	0,182	0,196
H19	0,519	-	0,533
H20	-	-	0,544

Tableau A-I-4 : Tableau des Fonctions de Fukui pour la Vanilline dans son État Naturel (VAN)

Atom	f_k^+	f_k^-	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
C1	0.085	0.044	0.041	0.310	0.161	0.039	0.020
C2	0.035	0.065	-0.030	0.129	0.238	0.016	0.030
C3	0.069	0.036	0.033	0.251	0.132	0.031	0.016
C4	0.080	0.087	-0.007	0.292	0.316	0.036	0.039
C5	0.055	0.054	0.002	0.202	0.196	0.025	0.024
C6	0.075	0.058	0.017	0.273	0.212	0.034	0.026
C7	0.038	0.145	-0.108	0.137	0.529	0.017	0.066
O8	0.100	0.153	-0.053	0.363	0.557	0.045	0.069
O9	0.075	0.021	0.054	0.272	0.075	0.034	0.009
C10	0.025	0.015	0.010	0.091	0.056	0.011	0.007
O11	0.106	0.064	0.042	0.387	0.233	0.048	0.029

Tableau A-I-5 : Tableau des Fonctions de Fukui pour la Vanilline dans son État déprotonée (VAND)

Atom	f_k^+	f_k^-	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
C1	0.087	0.024	0.063	0.223	0.062	0.044	0.012
C2	0.035	0.053	-0.018	0.090	0.136	0.018	0.027
C3	0.060	0.039	0.021	0.153	0.098	0.030	0.020
C4	0.046	0.079	-0.033	0.119	0.203	0.024	0.040
C5	0.087	0.042	0.044	0.222	0.109	0.044	0.022
C6	0.040	0.062	-0.022	0.103	0.158	0.020	0.031
C7	0.063	0.153	-0.090	0.162	0.392	0.032	0.078
O8	0.120	0.148	-0.027	0.308	0.378	0.061	0.075
O9	0.042	0.020	0.022	0.108	0.051	0.021	0.010
C10	0.020	0.016	0.003	0.050	0.042	0.010	0.008
O11	0.186	0.128	0.058	0.477	0.328	0.095	0.065

Tableau A-I-6 : Tableau des Fonctions de Fukui pour la Vanilline dans son État Protonée (VANH⁺)

Atom	f_k^+	f_k^-	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
C1	0.057	0.000	0.057	0.238	0.000	0.018	0.000
C2	0.061	0.000	0.062	0.257	0.000	0.020	0.000
C3	0.066	0.000	0.066	0.278	0.000	0.021	0.000
C4	0.051	0.000	0.051	0.213	0.000	0.016	0.000
C5	0.049	0.000	0.049	0.203	0.000	0.016	0.000
C6	0.051	0.000	0.051	0.215	0.000	0.016	0.000
C7	0.076	0.000	0.076	0.316	0.000	0.024	0.000
O8	0.078	0.000	0.078	0.325	0.000	0.025	0.000
O9	0.111	0.000	0.111	0.464	0.000	0.035	0.000
C10	0.031	0.000	0.031	0.128	0.000	0.010	0.000
O11	0.088	0.000	0.088	0.370	0.000	0.028	0.000

Annexe. II



A DFT study of the adsorption of vanillin on Al(111) surfaces

Fethi Bouhadouache^{1,6} · Hamza Allal^{2,3} · Meriem Taier^{1,6} · Maamar Damous^{1,2} · Soumeya Maza^{2,4} · Salim Bousba³ · Ahlem Boussadia^{2,5} · Emna Zouaoui⁷

Received: 17 November 2023 / Accepted: 31 December 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2024

Abstract

The corrosion-inhibiting effect of vanillin molecule (VAN) and its protonated (VANH⁺) and deprotonated (VAND⁻) forms was investigated to evaluate the relationship between molecule structures and their associated efficiencies using density functional theory (DFT). The primary objective is to establish a comprehensive understanding of the relationship between molecular structures and their corrosion-inhibiting efficiencies. Global and local reactivity descriptors based on conceptual density functional theory (DFT), including the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{LUMO}), energy gap (ΔE_{gap}), global hardness (η), global softness (σ), global electrophilicity (ω), electro-donating power (ω^-), electro-accepting power (ω^+), and Hirshfeld Fukui indices, have been investigated. The central aim of the present study is to elucidate the adsorption mechanism and provide a clear understanding of how these inhibitors interact with the Al(111) surface under different conditions. Molecular dynamics simulations in solid-state physics were employed to explore the adsorption mechanism of inhibitors in their neutral, protonated, and deprotonated species onto the Al(111) surface. The predicted adsorption suggests that the studied inhibitors for both parallel and perpendicular orientations decrease in the order VAND⁻ > VAN > VANH⁺. The VAN molecule can adsorb on the Al(111) surface in various orientations, both parallel and perpendicular, as well as using different sides of the molecule. The parallel adsorption of VAN and VAND⁻ inhibitors on the Al(111) surface occurs primarily due to the creation of an Al–O bond, while the VANH⁺ form adheres to the Al(111) surface through the formation of an Al–C bond. Furthermore, the adsorption of the neutral VAN on the Al(111) surface is not only via the oxygen atom but also through the carbon C7 atom of the carbonyl group.

Keywords Corrosion inhibitors · Vanillin · Reactivity descriptors · Adsorption · Al(111)

Introduction

Aluminum is a highly reactive metal that readily engages in reactions with oxygen in the air or steam, resulting in the formation of a surface oxide layer. This oxide layer serves

as a protective barrier against subsequent corrosion [1–4]. Nevertheless, it is imperative to acknowledge that aluminum remains susceptible to corrosion over time, particularly when subjected to specific environmental conditions or treatments. The corrosion of aluminum has the potential to

✉ Hamza Allal
hamzaallal.univ@gmail.com

¹ Faculty of Technology, 20 August 1955 University of Skikda, El Hadaik Road, P.O. Box 26, Skikda, Algeria

² Research Unit of Environmental Chemistry and Molecular Structural (CHEMS), University of Constantine 1, Constantine, Algeria

³ Department of Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Salah Bounider Constantine 3, Constantine, Algeria

⁴ Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, University of Constantine, 1 (Mentouri), Constantine, Algeria

⁵ Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie Taoufik Khaznadar (ENSB), Ville Universitaire Ali Mendjli, Constantine 3, Constantine, Algeria

⁶ LRPCSI-Laboratoire de Recherche Sur La Physico-Chimie Des Surfaces Et Interfaces, Université 20 Août 1955, Skikda, Algeria

⁷ Catalysis, Bioprocess and Environment (LCBE), 20 August 1955 University of Skikda, Skikda, Algeria

alter its physical and chemical properties, posing a risk of structural damage and material failure [5, 6]. Corrosion protection employing corrosion inhibitors is widely recognized as an accessible and cost-effective method [7–10]. Numerous inorganic corrosion inhibitors, including molybdate, tungstate, chromate, phosphates, zinc oxide, zirconia, and vanadia, have been frequently employed as effective agents against corrosion [11–14]. Unfortunately, despite their relatively low toxicity, these compounds are employed less frequently in anticorrosive applications due to safety concerns [15–17]. They are often substituted with organic inhibitor molecules known for their environmental friendliness, non-toxic nature, and facile biodegradability, whether originating from synthetic, natural, or modified plant-derived chemicals. Moreover, the predominant focus in research has been on organic and eco-friendly compounds characterized by heterocyclic structures containing heteroatoms (oxygen, nitrogen, and sulfur atoms) and functional groups with heteroatoms. Particularly noteworthy are aromatic/heterocyclic molecules featuring five-membered and six-membered rings [18–27].

Abdallah et al. [28] investigated the corrosion inhibition efficiency of three nonionic surfactant (NIS) compounds containing five-membered heterocyclic moiety on aluminum in 1.0 M HCl solution and demonstrated that the three compounds are good corrosion inhibitors for Al corrosion in 1.0 M HCl solutions. Galvanostatic polarization analysis provides evidence that NIS compounds act as mixed-type inhibitors, predominantly affecting the cathodic reaction.

Quraishi et al. [29] have recently reported an excellent review concerning the corrosion inhibitors of metals by the various types of five- and six-membered heterocyclic compounds, such as azoles (pyrazoles, imidazoles, oxazoles, thiazoles, oxadiazoles, thiadiazoles, triazoles, retrazoles), azines (pyridines, pyridazines, pyrimidines, pyrazines, triazines), and quinoline (quinolines, quinazolines, quinoxalines). The ability of heterocyclic compounds to adsorb on metal surfaces has been carefully investigated and examined. The impact of substituent groups and their location inside aromatic rings on their binding capacity has been also intensively explored and defined.

Among aromatic compounds, vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) is widely recognized for its use as a natural flavoring agent, as well as its documented anti-proliferative and antioxidant properties [30–32]. It constitutes a major component of vanilla bean extract. Vanillin incorporates various functional groups, including hydroxyl, aldehyde, and methoxy, enabling the potential for chemical reactions and enhancing its adsorption efficiency. Consequently, numerous researchers have investigated the utilization of vanillin as a corrosion inhibitor for diverse metals and alloys in different environments, such as steel [33–36], copper [37], and aluminum [38–40]. At present, many researches [23, 41–47] increasingly

rely on computational approaches utilizing density functional theory (DFT) methods to delineate and comprehend the relationship between molecular electronic structures and their inhibition efficiency. Additionally, these methods aid in elucidating the mechanisms underlying the corrosion inhibition of metals and alloys.

In this paper, we investigated and analyzed the adsorption mechanism of the vanillin molecule (VAN) and its protonated (VANH⁺) and deprotonated (VAND⁻) forms by means of the computational implementation of density functional theory (DFT). The relationship between the electronic properties of the selected vanillins and the adsorption behavior on the Al(111) surface is carefully examined and compared.

Computational details

Quantum chemical calculations

The molecular electronic structures of vanillin VAN and its protonated and deprotonated analogs VANH⁺ and VAND⁻ are investigated by means of density functional theory (DFT) [48]. All DFT calculations were performed by the ORCA program package (version 4.2.1) [49], using the B3LYP [50] and employing triple- ζ quality basis sets def2-TZVPP [51]. The solvent effect was taken into consideration based on the SMD model (solvation model based on density) [52]. Optimized structures of studied vanillins (VAN), VANH⁺ and VAND⁻, were visualized by Avogadro graphical interface [53], and the frontier molecule orbital distributions (HOMO and LUMO) were rendered using IboView software [54]. Furthermore, partial charges at atoms were determined by the natural population analysis (NPA) approach using the JANPA software package [55]. The molecular electrostatic potential (MEP) was generated by orca package (orca_plot) and visualized by UCSF Chimera program (version 1.10.2) [56]. All Fukui isosurface maps were calculated by VMD program [57] based on the cube files (.cube) generated by Multiwfn software [58].

Conceptual DFT-based global reactivity descriptors [59] such as HOMO, LUMO, ionization potential (I), electron affinity (A), energy gap (ΔE_{gap}), global hardness (η), global softness (σ), global electrophilicity (ω), electro-donating power (ω^-), electro-accepting power (ω^+), and back-donation ($\Delta E_{\text{back-d}}$) have been explored in this work to examine and compare the chemical reactivity of the studied vanillins VAN, VANH⁺, and VAND⁻ and also for estimating structure/efficiency correlations:

$$\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{2\eta} \quad (3)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (4)$$

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

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

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (7)$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (8)$$

$$\Delta\omega^\pm = \left\{ \omega^+ - (-\omega^-) \right\} \Delta\omega^\pm = \left\{ \omega^+ - \left(\frac{1}{\omega^-} \right) \right\} \quad (9)$$

$$\Delta E_{back-d} = -\frac{\eta}{4} \quad (10)$$

However, the local reactivity of the studied molecules was characterized by the condensed Fukui index [60, 61] and local electrophilicity and softness using Hirshfeld charge analysis [62].

$$f_k^+ = q_K(N + 1) - q_K(N) (\text{Nucleophilic attack}) \quad (11)$$

$$f_k^- = q_K(N) - q_K(N - 1) (\text{Electrophilic attack}) \quad (12)$$

$$\Delta f(r) = f_k^+ - f_k^- \quad (13)$$

where q_K is the gross charge of atom k at the molecule and N is the number of electrons in the molecule in neutral form. $N + 1$ and $N - 1$ correspond, respectively, to the anionic and cationic species.

Local electrophilicity (ω_k^+ , ω_k^-) and softness (δ_k^+ , δ_k^-) can be described as follows:

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ (\text{Nucleophilic - attack}) \quad (14)$$

$$\omega_k^- = \omega f_k^- (\text{Electrophilic - attack}) \quad (15)$$

$$\delta_k^+ = \delta f_k^+ (\text{Nucleophilic - attack}) \quad (16)$$

$$\delta_k^- = \delta f_k^- (\text{Electrophilic - attack}) \quad (17)$$

Molecular dynamics simulations

The analysis of adsorption of the studied molecules on Al(111) surface was investigated by first-principle calculations based on DFT, using the Quantum Espresso software package (version 6.4.1) [63]. A supercell of 75 atoms was modeled, containing three layers, which only the bottom layer of the slab was fixed. The 5×5 periodic slab of Al(111) surface was performed with a vacuum of 20 Å along the z -direction, as shown in Fig. 1. For calculations of geometry relaxation, a $2 \times 2 \times 1$ Monkhorst–Pack [64] k -point mesh for the Brillouin zone (BZ) sampling was used, and the Kohn–Sham orbitals were expanded using a plane wave basis set, and the cutoff was set to 30 Ry (250 Ry for the charge density cutoff). A dipole correction of Bengtsson [65] was applied to avoid interactions between periodic images, and the van der Waals interactions via Grimme DFT-D2 [66] correction parameter are incorporated.

The adsorption energy between Al(111) surface and the studied molecules VAN, VANH⁺, and VAND⁻ may be calculated from the following equations [41, 42, 67]:

$$\Delta E_{ads} = \Delta E_{Al(111)-inh} - (\Delta E_{Al(111)} + \Delta E_{inh}) \quad (18)$$

where $\Delta E_{Al(111)-inh}$, $\Delta E_{Al(111)}$, and ΔE_{inh} represent the energies associated with the complex system Al(111)/inhibitor, Al(111) surface, and isolated molecule inhibitor, respectively. The maximum adsorption energy is identified as the most negative value attained throughout the simulation process.

Results and discussion

Quantum chemical calculations

As reported in the literature [68, 69], the pH of the solutions significantly influences the protonation and/or deprotonation states of the vanillin molecule. In acidic solutions, vanillin readily undergoes protonation, while in alkaline conditions, deprotonation of vanillin is highly probable, as illustrated in Fig. 2. For this purpose, we investigate the three VAN, VANH⁺, and VAND⁻ inhibitor forms, in order to evaluate the relationship between the molecular electronic structures and their inhibition efficiency.

The frontier molecular orbitals (FMO), such as highest occupied molecular orbital (HOMO), and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the optimized studied structures VAN, VANH⁺, and VAND⁻ are shown in

Fig. 1 2D molecular structures of vanillin (VAN) with atomic numbering scheme and its protonated (VANH⁺) and deprotonated (VAND⁻) forms

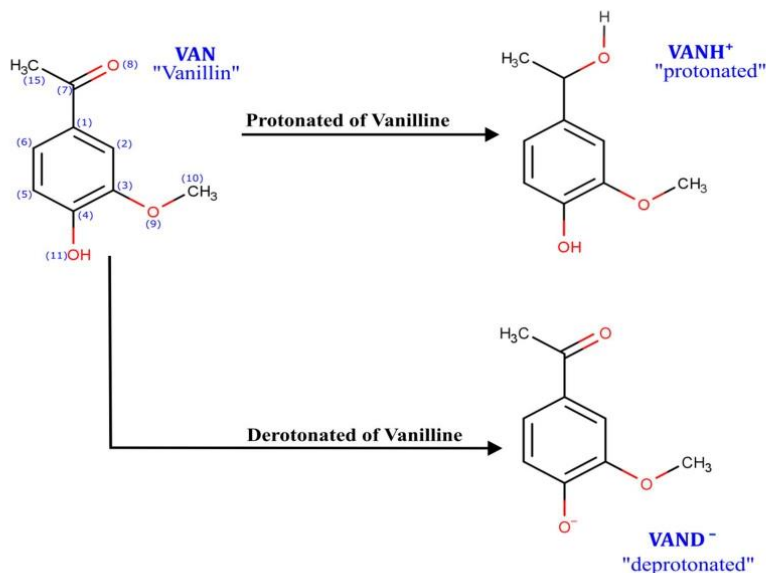


Fig. 3. The calculated chemical reactivity descriptors such as the energy of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), the energy difference between the HOMO

and LUMO (ΔE_{gap}), electronegativity (χ), global hardness (η), global softness (σ), and global electrophilicity (ω) are reported in Table 1.

It is widely reported in the literature [41–44] that the HOMO and LUMO orbitals are associated with the ability of the inhibitor molecule to donate electrons and accept electrons, respectively. Inspection of the frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO), presented in Fig. 3, reveals that the distributions of both HOMO and LUMO for VAN, VANH⁺, and VAND⁻ are mainly localized on the aromatic ring and the oxygen atoms O8, O9, and O11, which indicates that the most reactive centers of the studied compounds can preferentially react with the metal surface by donating and/or accepting electrons.

Moreover, the result analysis of the natural population analysis (NPA) of VAN molecule, illustrated in Fig. 4(a), also indicates that the oxygen atom O8 of carbonyl group represents the most reactive site associated with high negative charge (NPA; -0.628). This observation perfectly corroborates with the molecular electrostatic potential (MEP) results, in which the oxygen atom O8 of carbonyl group carries the more negative electrostatic potential (see Fig. 4b). This suggests that the oxygen atom O8 of carbonyl group in VAN molecule is the more reactive site that can offer electrons to unoccupied d-orbitals of the metal surface atoms.

It is well established in the literature [41–44, 70] that the energy difference between the HOMO and LUMO (ΔE_{gap}) is associated to the chemical reactivity and stability, and a small value of ΔE_{gap} indicates a relatively high chemical

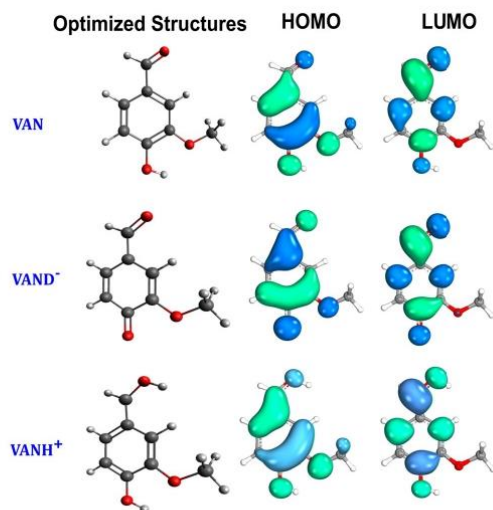
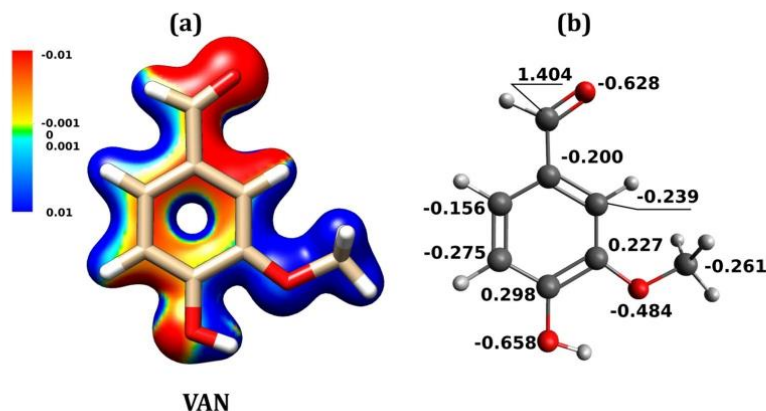


Fig. 2 Optimized structures and the frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) of vanillin (VAN) and its protonated (VANH⁺) and deprotonated (VAND⁻) forms

Fig. 3 Generated molecular electrostatic potential (MEP) (a) maps and the atomic charges (b) using the natural population analysis (NPA) of the vanillin (VAN) molecule



reactivity, while a large value of ΔE_{gap} indicates a relatively high stability (low reactivity). All calculated reactivity descriptors are reported in Table 1, such as the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{LUMO}), energy gap (ΔE_{gap}), dipole moment (μ), polarizabilities $\langle \alpha \rangle$, total energy (TE), electronegativity (χ), global electrophilicity (ω), global hardness (η), global softness (σ), electro-donating power (ω^-), electro-accepting power (ω^+), net electrophilicity ($\Delta\omega^\pm$), and back-donation electrons ($\Delta n_{\text{back-d}}$).

Based on the calculated chemical reactivity descriptors (Table 1) at density functional theory level (B3LYP/

def2-TZVPP), the chemical reactivity of studied inhibitors decreases in the order $\text{VAND}^- > \text{VAN} > \text{VANH}^+$. However, the VAND^- molecule has the lowest ΔE_{gap} and the highest softness (σ) values, which exhibited relatively the highest reactivity compared with the VAN and VANH^+ forms.

The global electrophilicity (ω), electro-donating power (ω^-), electro-accepting power (ω^+), and net electrophilicity ($\Delta\omega^\pm$) are used in order to include the electronic behavior of the molecules. The species with highest value of ω suggests a good electrophile, whereas low value of ω suggests a good nucleophile [71, 72].

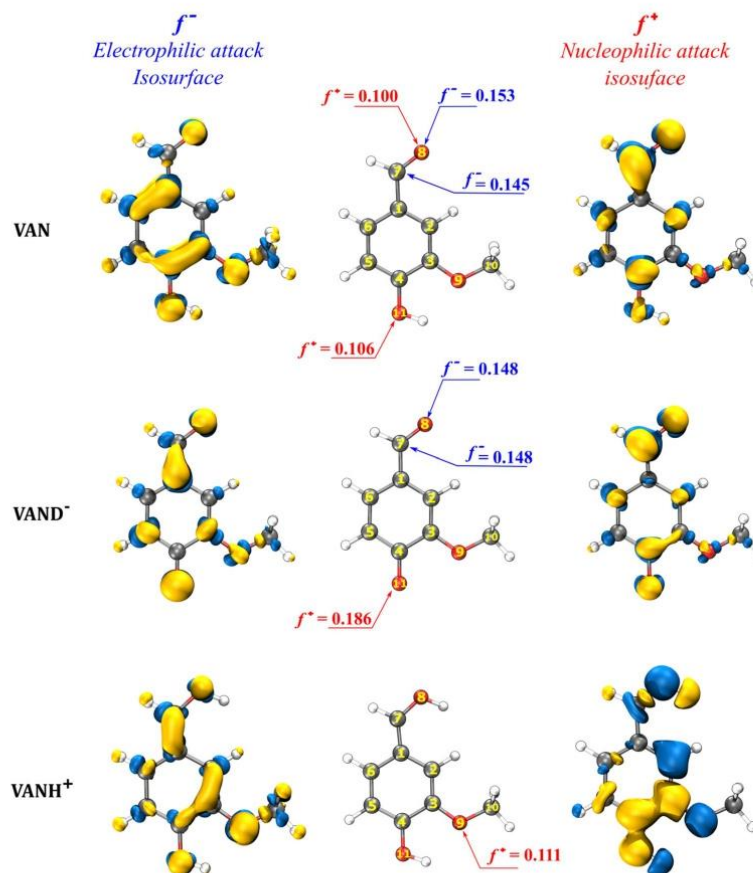
As can be seen from the results summarized in Table 1, the VANH^+ has the highest value for the four parameters of electrophilicity ω , electro-donating power ω^- , electro-accepting power ω^+ , and net electrophilicity $\Delta\omega^\pm$ (4.19, 7.14, 2.02, and 9.15, respectively), and the order is always the same for the four parameters: $\text{VANH}^+ > \text{VAN} > \text{VAND}^-$. Moreover, based on the DFT calculations (Table 1), the VAND^- has the highest value of electron back-donation ($\Delta n_{\text{back-d}} = -0.49$ eV) compared with others two analogs, and the $\Delta n_{\text{back-d}}$ follows the increasing order: $\text{VANH}^+ < \text{VAN} < \text{VAND}^-$.

On the other hand, the local reactivity of the studied vanillins has been carried out by means of Fukui functions (f_k^+ and f_k^-), local softness, and local electronegativity. The isosurface Fukui maps of the electrophilic (f_k^-) and nucleophilic (f_k^+) attacks are plotted in Fig. 5, associated with the highest values of calculated Fukui functions f_k^- and f_k^+ . All calculated Fukui function values, local softness, and local electronegativity using Hirshfeld [62] charge analysis are summarized in Supplementary data Table S1. The results show that the for VAN and VAND^- molecules, the oxygen O8 and carbon C7 atoms of the carbonyl (C=O) group are the most favorable site for electrophilic attacks. The most susceptible site for nucleophilic attacks is the oxygen O11 of the hydroxyl group for both VAN and VAND^- molecules.

Table 1 Calculated chemical reactivity descriptors of vanillin (VAN) and its protonated (VANH^+) and deprotonated (VAND^-) forms at B3LYP/Def2-TZVPP level of theory and in SMD water solution

	VAN	VAND ⁻	VANH ⁺
E_{HOMO} (eV)	-6.22	-5.14	-8.25
E_{LUMO} (eV)	-1.80	-1.21	-1.99
ΔE_{gap} (eV)	4.42	3.94	6.26
I (eV)	6.22	5.14	8.25
A (eV)	1.80	1.21	1.99
μ (Debye)	4.17	3.80	5.83
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	166.50	192.28	167.92
TE (a.u.)	-535.26	-534.79	-535.73
χ	4.01	3.17	5.12
π	-4.01	-3.17	-5.12
η	2.21	1.97	3.13
σ	0.23	0.25	0.16
ω	3.64	2.56	4.19
ω^-	5.92	4.39	7.14
ω^+	1.91	1.22	2.02
$\Delta\omega^\pm$	7.83	5.61	9.15
$\Delta\omega^\pm$	1.74	0.99	1.88
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0.55	-0.49	-0.78

Fig. 4 The isosurface Fukui maps of the nucleophilic (right) and electrophilic (left) attacks of vanillin (VAN) and its protonated (VANH⁺) and deprotonated (VAN⁻) forms



However, for the VANH⁺ molecule, the most favorable site for nucleophilic attacks is the oxygen O9 atom as shown in Fig. 5. It can also be observed for the three studied vanillins that the carbon atoms of the aromatic ring can be assumed as reactive centers for both electrophilic and nucleophilic attacks, which then suggests that the studied vanillins can be adsorbed on the metal surface with parallel orientations.

Molecular dynamics simulation approach

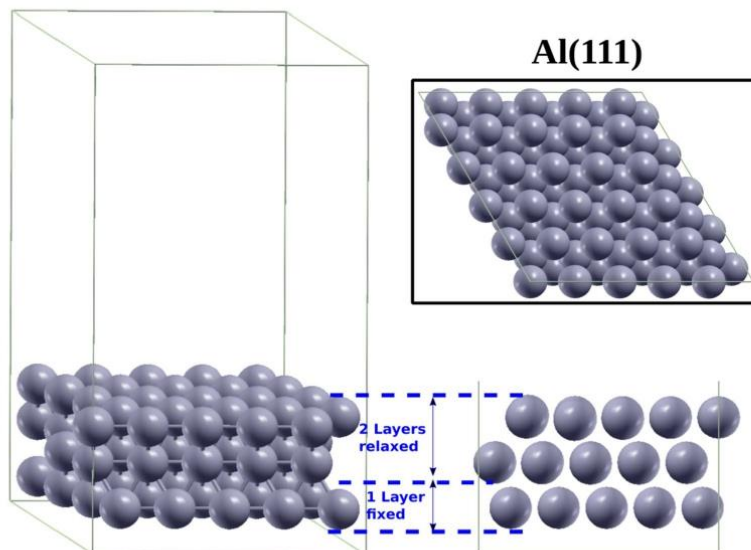
The final equilibrium adsorption configurations of the VAN inhibitor in parallel and perpendicular orientations onto the Al(111) surface are visualized in Fig. 6, associated with their corresponding charge density difference (CDD) plots (at the bottom of Fig. 6). As observed in Fig. 6, the VAN molecule can adsorb on the Al(111) surface with different orientations; (i) parallel orientations; (ii) perpendicular orientation from the carbonyl group side (configuration ii); and (iii)

perpendicular orientation from the hydroxyl group side (configuration iii). The calculated adsorption energy between the vanillin molecule and Al(111) surface follows the increasing order: perpendicular orientation (iii); -53.452 kJ/mol < perpendicular orientation (ii); -122.600 kJ/mol < parallel configuration (i); and -124.585 kJ/mol.

In the parallel adsorption mode (configurations (ii)), the VAN molecule can form a bond between oxygen atom O8 of carbonyl group and the closest aluminum atom of the Al(111) surface, where the distance of O–Al bond is calculated in the range of 1.908–1.912 Å. These distance values are shorter than the sum of the covalent bond radii of O–Al (1.8–2.0 Å) [73], which involves the chemisorption process as a possible mechanism for inhibition.

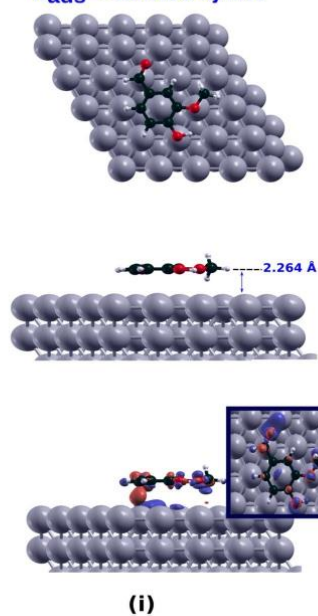
The charge density difference (CDD) is also used in this study to analyze and understand electron interactions and bonding characteristics between studied vanillins and Al(111) surface. The CDD maps are presented separately

Fig. 5 Top and side views of Al(111) Supercell



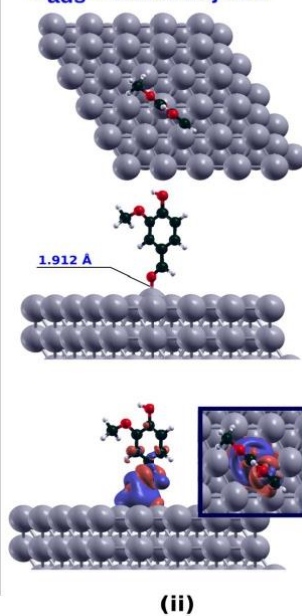
Parallel adsorption

$E_{ads} = -124.585$ kJ/mol



Perpendicular adsorption

$E_{ads} = -122.600$ kJ/mol



$E_{ads} = -53.452$ kJ/mol

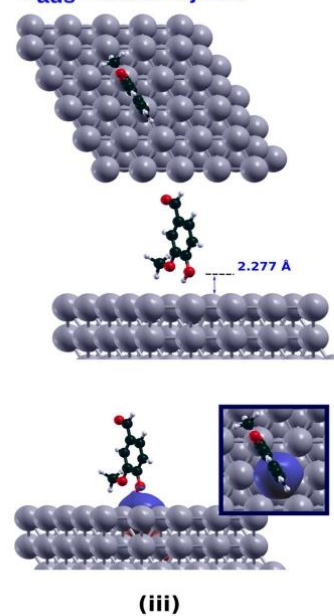


Fig. 6 Most stable adsorption configurations of vanillin (VAN) molecule on the Al(111) surface

in the bottom of Fig. 6, in which the red regions represent charge accumulation (electron enrichment), while the blue region represents the charge depletion (electron loss). However, inspection of the charge density difference analysis reveals that the formation of O–Al bond between inhibitor molecule and Al(111) surface is clearly seen and explained by the charge redistribution between the corresponding oxygen and aluminum atoms.

On the other hand, in both two configurations (i) and (iii) (parallel orientation and in the perpendicular orientation from the hydroxyl group side, respectively), we can conclude that the neutral vanillin molecule can adsorb on the Al(111) surface without formation of covalent bond, in which the distances between the bottommost hydrogen atoms of vanillin (hydrogens attached to the C10 and O11 atoms for configurations (i) and (iii), respectively) and the closest aluminum atoms of the Al(111) surface are roughly in the range 2.555–3.136 Å. These distances are longer than the Al–H covalent radii sum ($r_H^{cov} + r_{Al}^{cov} = 0.31 + 1.21 = 1.52$ Å) [73] and shorter than the van der Waals sum ($r_H^{vdw} + r_{Al}^{vdw} = 1.20 + 2.11 = 3.31$ Å) [74], suggesting weak interaction between the VAN inhibitor and the Al(111) surface.

Based on the obtained relaxed geometries of the different configurations of the neutral vanillin molecule onto the Al(111) surface (Fig. 6), we deepened and expanded our research on the examination of various possible adsorption geometries for the protonated (VANH⁺) and deprotonated (VAND⁻) species under parallel and perpendicular orientations to the Al(111) surface. Figures 7 and 8 illustrate and compare the various possible equilibrium adsorption geometries of the studied vanillins (VAN, VANH⁺, and VAND⁻ forms) in parallel and perpendicular orientations, respectively, which the studied vanillins were placed in the same condition of the adsorption site (top site) onto Al(111) surface.

From the inspection of the obtained adsorption configurations of the VAN, VANH⁺, and VAND⁻ forms on the Al(111) surface (Figs. 7 and 8) investigated by first-principle calculation using the Quantum Espresso code [63], we can conclude that in the perpendicular orientation, two possible adsorption configurations were considered (most stable adsorption) for the both VANH⁺ and VAND⁻ compounds, and only one possible adsorption configuration was validated for neutral compound (VAN), as shown in Fig. 7. In the parallel orientation (Fig. 8), only one possible adsorption configuration was considered for each compounds (VAN, VANH⁺, and VAND⁻).

Perpendicular adsorption configuration

Firstly, it can be unequivocally asserted that the VAND⁻ compound exhibits the highest adsorption energy with more negative values (–292.63 and –244.79 kJ/mol) on the Al(111) surface in comparison to its VAN (–120.60 kJ/mol) and VANH⁺ (–28.73 and –38.44 kJ/mol) analogs.

The VAND⁻ and VAN species can adsorb on the Al(111) surface with formation of a bond between the oxygen atom and the closest aluminum atom of the Al(111) surface, as seen in Fig. 7a and c, respectively, which the contacts formed are in the same range of the covalent bond length Al–O (2.65–2.93 Å), and further suggest chemisorption as the predominant mode of adsorption. This formation is clearly visible by the charge redistribution around the corresponding O and Al atoms, whose charge redistribution is much higher in the process of adsorption of the VAND⁻ form (Fig. 7c) compared to the form of neutral adsorption (Fig. 7a). On the other hand, the protonated inhibitor species VANH⁺ can adsorb on the Al(111) surface without formation of any new chemical bonds between inhibitor and

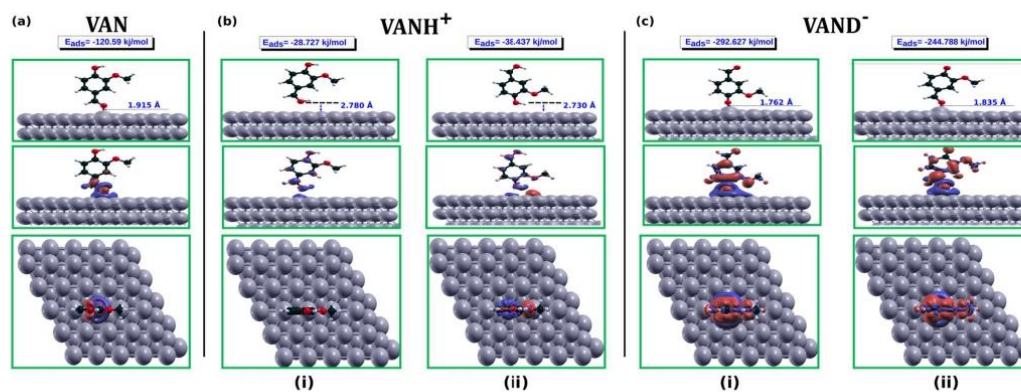


Fig. 7 Most stable perpendicular adsorption of vanillin VAN (a) and its protonated VANH⁺ (b) and deprotonated VAND⁻ (c) forms on the Al(111) surface

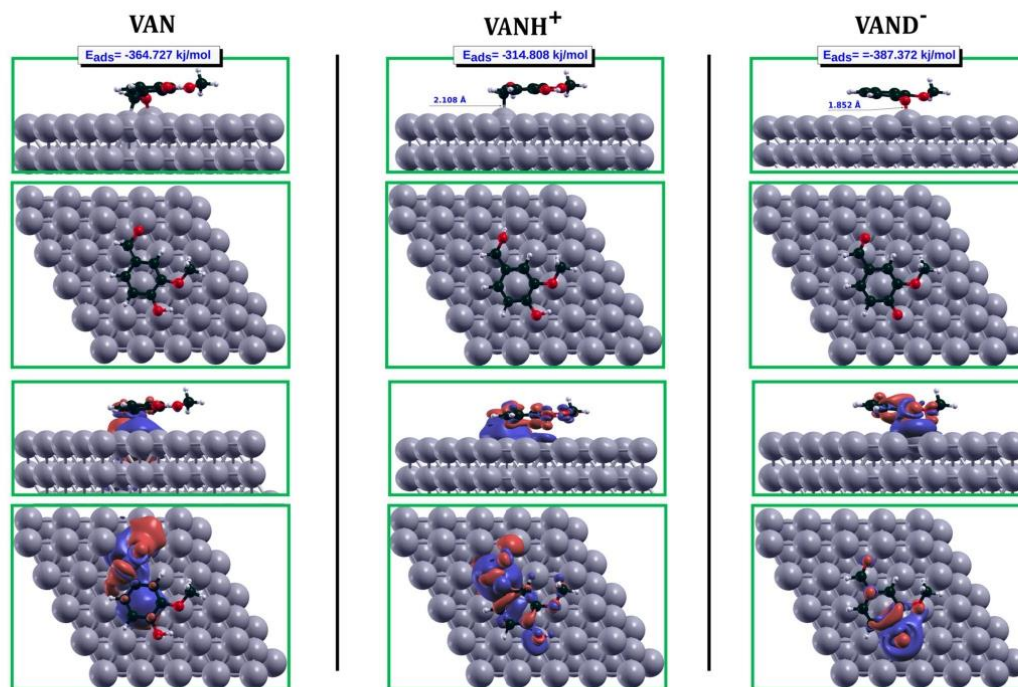


Fig. 8 Most stable parallel adsorption of vanillin (VAN) and its protonated (VANH^+) and deprotonated (VAND^-) forms on the Al(111) surface

surface for both two orientations, i.e., from the protonated carbonyl group side (configuration i (Fig. 7b)) and from the side of the hydroxyl and the methoxy groups (configuration ii (Fig. 7b)), and the distances between the inhibitor molecules VANH^+ and the Al(111) surface are in the ranges of 2.730–2.780 Å.

However, it can be seen from the results obtained (Fig. 7) that there is a significant difference in the comparison between the adsorption energy for the two orientations (configurations i and ii) of both VANH^+ and VAND^- inhibitors on the Al(111) surface, where the adsorption energy of the VANH^+ and VAND^- inhibitors oriented from the side of the hydroxyl and the methoxy groups (configuration i; Fig. 7b and c) is higher than that oriented from the protonated carbonyl group side (configuration ii; Fig. 7b and c).

This behavior can be explained by the presence of the methoxy group in the ortho position of the oxygen atom of the deprotonated hydroxyl group which further increases the interaction between the inhibitors on the Al(111) surface. This observation is confirmed by the charge density difference plots that clearly demonstrate an accumulation of charge around the O9 atom of the methoxy group (region red) and a depletion of charge (region blue) between this

same oxygen atom and the Al(111) surface (configuration i; Fig. 7b and c).

Parallel adsorption configurations

The parallel adsorption geometry of the studied VAN, VANH^+ , and VAND^- vanillins is displayed in Fig. 8, which the selected molecules are initially placed in the same conditions (orientation, adsorption site) relative to the Al(111) surface. Based on the calculated adsorption energies of the parallel modes, we find that the adsorption of the studied vanillins in parallel orientation exhibits the highest interaction energy compared to that of the molecule with perpendicular orientations (Fig. 7).

The predicted adsorption energies indicate that the vanillins under investigation, with parallel orientation, exhibit a consistent decreasing order: VAND^- (−387.72 kJ/mol) > VAN (−364.727 kJ/mol) > VANH^+ (−314.808 kJ/mol). This observation affirms that VAND^- represents the optimal adsorption form on the Al(111) surface.

The computed adsorption energy results for the investigated vanillins on the Al(111) surface reveal higher adsorption energies when compared to those reported in

the literature. Specifically, thiophene 2-carboxaldehyde (-193.887 kJ/mol) [41], 2-acetylthiophene (-194.951 kJ/mol) [41], and 2-thiophenecarboxylic acid (-143.250 kJ/mol) [41], respectively. The calculated adsorption energies of imidazole and methyl-imidazole on Al(111) are -218.47 and -230.69 kJ/mol respectively [44]. This comparison of adsorption energy was conducted, taking into account the same calculation conditions (i.e., the parallel orientation of the inhibitor molecules, adsorption on the top site of the Al(111) surface, using the same program (Quantum Espresso), and calculation procedures).

The parallel adsorption of VAN and VAND^- inhibitors on the Al(111) surface is favored by the formation of Al–O bond with a distance in the range of 1.852 – 1.912 Å. These bond distance values are shorter than the sum of the covalent radii for Al and O atoms (1.8 – 2.0 Å), involving therefore the chemisorption process between the VAN and VAND^- adsorbate and Al(111) surface.

In addition, VAN interacts with the Al(111) surface not only via the oxygen atom but also through the carbon C7 atom of the carbonyl group which suggest that the formation of C–Al bond with a distance of 2.154 Å. These distance is somewhat longer than the Al–C covalent radii sum (1.97 Å) [73] but considerably shorter than the van der Waals sum (3.81 Å) [74], consequently including another attractive interaction between the neutral inhibitor VAN and the aluminum surface.

On the other hand, the VANH^+ form (Fig. 8) can adsorb on the Al(111) surface via the formation of the Al–C bond between C7 atom of VANH^+ inhibitor and the closest Al atom of the surface. The distance Al–C between C7 atom of VANH^+ inhibitor and Al atom of the metal surface is 2.108 Å, which is slightly lesser than the sum of van der Waals radii of Al and C (3.53 Å) and substantially higher than the sum of covalent radii of Al and C (1.97 Å).

However, considering the great value of adsorption energy of VANH^+ inhibitor and Al(111) surface (-314.808 kJ/mol), the calculated bond length Al–C (2.108 Å) formed between them, and in particular, the charge redistribution between the corresponding Al and C atoms, a reasonable conclusion can be made that this behavior corresponds to the chemisorption process.

It should also be noted that the strong interaction of parallel adsorption modes for the VAN, VANH^+ , and VAND^- inhibitors with Al(111) surface is provided mostly not only by the formation of covalent bond and also by π -interactions between the aromatic rings and the metal surface.

Conclusions

Computational studies, employing both static geometric optimization and molecular dynamics simulations based on the DFT method, were performed on vanillin (VAN)

molecule and their protonated (VANH^+) and deprotonated (VAND^-) forms to assess their effectiveness as inhibitors of aluminum corrosion. The following conclusions can be drawn from the obtained results:

- According to DFT calculations of adsorption energy, it has been observed that the VAN molecule, and its VANH^+ and VAND^- analogs, exhibits significant efficacy as inhibitors of aluminum corrosion. These findings are consistent with experimental research results, which demonstrated that vanillin serves as a highly effective inhibitor for the corrosion inhibition of aluminum.
- The predicted adsorption energy for the investigated vanillins on the Al(111) surface for both parallel and perpendicular orientations increases in the following order: $\text{VANH}^+ < \text{VAN} < \text{VAND}^-$.
- The neutral vanillin (VAN), protonated (VANH^+), and deprotonated (VAND^-) species can adsorb on the Al(111) surface in various orientations, including parallel, perpendicular, and using different sides of the molecule.
- The parallel adsorption of VAN and VAND^- inhibitors on the Al(111) surface is promoted by the formation of an Al–O bond, while the VANH^+ adheres to the Al(111) surface by forming an Al–C bond.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02277-y>.

Authors contribution F.B., investigation, ORCA software, writing, and prepared Figs. 1, 2, 3, and 4. H.A., administration of projects, composing, reviewing, and editing, overseeing, and validating. M.T., investigation, ORCA software, and prepared Figs. 5, 6, 7, and 8. M.D., investigation and Quantum Espresso software. S.M., investigation and Quantum Espresso software. A.B., investigation and reviewed the manuscript. S.B., writing and reviewed the manuscript. E.Z. reviewed the manuscript.

Data availability No datasets were generated or analysed during the current study.

Declarations

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

1. Guo Y, Frankel GS (2012) Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3. *Surf Coat Technol* 206:3895–3902. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.046>
2. Lee M, Kim JU, Lee KJ et al (2015) Aluminum nanoarrays for plasmon-enhanced light harvesting. *ACS Nano* 9:6206–6213. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01541>
3. Ba Z, Jia Y, Dong Q et al (2019) Effects of Zr ion implantation on surface mechanical properties and corrosion resistance of pure magnesium. *J Mater Eng Perform* 28:2543–2551. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04055-6>

4. Drevet R, Aranda L, David N et al (2020) Pack cementation to prevent the oxidation of CoSb_3 in air at 800 K. *Surf Coat Technol* 385:125401. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125401>
5. Buchnea D, Buchnea A (1974) Air pollution by aluminum compounds resulting from corrosion of air conditioners. *Environ Sci Technol* 8:752–755. <https://doi.org/10.1021/es60093a007>
6. Davis JR (1999) Corrosion of aluminum and aluminum alloys. Editor ASM, Materials Park
7. Fouda AS, El-Aal AA, Kandil AB (2006) The effect of some phthalimide derivatives on corrosion behavior of copper in nitric acid. *Desalination* 201:216–223. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.11.030>
8. Verma C, Ebenso EE, Quraishi MA, Rhee KY (2021) Phthalocyanine, naphthalocyanine and their derivatives as corrosion inhibitors: a review. *J Mol Liq* 334:116441. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116441>
9. Mahood HB, Sayer AH, Mekky AH, Khadom AA (2020) Performance of synthesized acetone based inhibitor on low carbon steel corrosion in 1 M HCl solution. *Chemistry Africa* 3:263–276. <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00104-8>
10. Fernandes CM, Pina VGSS, Alfaro CG et al (2022) Innovative characterization of original green vanillin-derived Schiff bases as corrosion inhibitors by a synergic approach based on electrochemistry, microstructure, and computational analyses. *Colloids Surf, A* 641:128540. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128540>
11. Zheludkevich ML, Serra R, Montemor MF et al (2005) Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3. *Electrochim Acta* 51:208–217. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.021>
12. Amin MA, Hassan HH, Hazzazi OA, Qhatani MM (2008) Role of alloyed silicon and some inorganic inhibitors in the inhibition of metastable and stable pitting of Al in perchlorate solutions. *J Appl Electrochem* 38:1589–1598. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9600-9>
13. Amuda MOH, Fashanu TA, Lawal I, Soremekun OO (2006) Collaborative influence of zinc oxide and triethylene amine on the corrosion behavior of mild steel in hydrogen cyanide environment
14. Al-Amri AA, Yousif E, Isahak WNRW, Al-Azzawi WK (2023) A review of inorganic corrosion inhibitors: types, mechanisms, and applications. *Tribol Ind* 45:313–339. <https://doi.org/10.24874/ti.1456.03.23.06>
15. Wang D, Tang X, Qiu Y et al (2005) A study of the film formation kinetics on zinc in different acidic corrosion inhibitor solutions by quartz crystal microbalance. *Corros Sci* 47:2157–2172. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.10.003>
16. Atmani F, Lahem D, Poelman M et al (2013) Mild steel corrosion in chloride environment: effect of surface preparation and influence of inorganic inhibitors. *Corros Eng, Sci Technol* 48:9–18. <https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000037>
17. Shehnaazdeep PB (2022) A study on effectiveness of inorganic and organic corrosion inhibitors on rebar corrosion in concrete: a review. *Materials Today: Proceedings* 65:1360–1366. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.296>
18. Lv TM, Zhu SH, Guo L, Zhang ST (2015) Experimental and theoretical investigation of indole as a corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. *Res Chem Intermed* 41:7073–7093. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1799-y>
19. Abdallah M, Altass HM, El-Sayed R et al (2021) Synthesis and estimation of some surface-active compounds derived from fused pyridine as corrosion inhibitors for aluminum in hydrochloric acid solutions. *Prot Met Phys Chem Surf* 57:811–819. <https://doi.org/10.1134/S2070205121040031>
20. Xu C, Tan B, Zhang S, Li W (2022) Corrosion inhibition of copper in sulfuric acid by *Leonurus japonicus* Houtt. Extract as a green corrosion inhibitor: combination of experimental and theoretical research. *J Taiwan Inst Chem Eng* 139:104532. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104532>
21. Babashkina MG, Burkhanova TM, Safin DA (2022) In silico studies of 6-phenyl-3-(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazine as a corrosion inhibitor for some important metals used in implants. *J Chem Sci* 134. <https://doi.org/10.1007/s12039-022-02104-7>
22. Bazzi A, Abbiche K, Izzaoui S et al (2021) Inhibition efficiency and adsorption mechanism of 4-aminobenzoic acid for copper corrosion in nitric acid medium: a combined experimental and theoretical investigation. *Struct Chem* 32:2183–2198. <https://doi.org/10.1007/s11224-021-01784-0>
23. El Adnani Z, Mcharfi M, Sfaira M et al (2020) Reactivity and Fe complexation analysis of a series of quinoxaline derivatives used as steel corrosion inhibitors. *Struct Chem* 31:631–645. <https://doi.org/10.1007/s11224-019-01435-5>
24. Ammouchi N, Allal H, Zouaoui E et al (2019) Extracts of *Ruta chalepensis* as green corrosion inhibitor for copper CDA 110 in 3% NaCl medium: experimental and theoretical studies. 11
25. Sakki B, Said ME, Mezhoud B et al (2022) Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of pyridinium salts derivatives for API 5L Gr.B steel in acidic media. *J Adhes Sci Technol* 36:2245–2268. <https://doi.org/10.1080/01694243.2021.2008193>
26. Qadr HM, Mamand DM (2021) Molecular structure and density functional theory investigation corrosion inhibitors of some oxadiazoles. *J Bio Tribol Corros* 7:140. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00566-9>
27. Civeir PU, Kurtay G, Sarikavak K (2017) Experimental and theoretical investigation of new furan and thiophene derivatives containing oxazole, isoxazole, or isothiazole subunits. *Struct Chem* 28:773–790. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0863-1>
28. Abdallah M, Al-abdali FH, Kamar EM, et al (2020) Corrosion inhibition of aluminum in 1.0M HCl solution by some nonionic surfactant compounds containing five membered heterocyclic moiety. *Chemical Data Collections* 28:100407. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100407>
29. Quraishi MA, Chauhan DS, Saji VS (2021) Heterocyclic biomolecules as green corrosion inhibitors. *J Mol Liq* 341:117265. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117265>
30. Birar VC, Zaid G, Blagg BSJ (2021) Reaction between harmaline and vanillin to produce dimeric scaffolds that exhibit anti-proliferative activity. *Tetrahedron Lett* 73:153139. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2021.153139>
31. Tai A, Sawano T, Yazama F, Ito H (2011) Evaluation of anti-oxidant activity of vanillin by using multiple antioxidant assays. *Biochim Biophys Acta (BBA) - General Subjects* 1810:170–177. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2010.11.004>
32. Méndez-Líter JA, Tundidor I, Nieto-Domínguez M et al (2019) Transglycosylation products generated by *Talaromyces amestolkiae* GH₃ β-glucosidases: effect of hydroxytyrosol, vanillin and its glucosides on breast cancer cells. *Microb Cell Factories* 18. <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1147-4>
33. Li X, Deng S, Fu H, Mu G (2008) Synergism between rare earth cerium (IV) ion and vanillin on the corrosion of cold rolled steel in 1.0M HCl solution. *Corros Sci* 50:3599–3609. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.029>
34. Negm NA, Tawfik SM, Badr EA et al (2015) Evaluation of some nonionic surfactants derived from vanillin as corrosion inhibitors for carbon steel during drilling processes. *J Surfactants Deterg* 18:413–420. <https://doi.org/10.1007/s11743-015-1672-z>
35. Emregül KC, Hayvalı M (2004) Studies on the effect of vanillin and protocatechualdehyde on the corrosion of steel in hydrochloric acid. *Mater Chem Phys* 83:209–216. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.08.030>
36. Shaban SM, Aiad I, El-Sukkary MM et al (2015) Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by vanillin cationic surfactants. *J Mol Liq* 203:20–28. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.033>
37. Mo S, Li LJ, Luo HQ, Li NB (2017) An example of green copper corrosion inhibitors derived from flavor and medicine: vanillin

- and isoniazid. *J Mol Liq* 242:822–830. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.081>
38. El-Etre AY (2001) Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin. *Corros Sci* 43:1031–1039. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00127-X)
 39. Rosliza R, Nora'aini A, Wan Nik WB (2010) Study on the effect of vanillin on the corrosion inhibition of aluminum alloy. *J Appl Electrochem* 40:833–840. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-0066-1>
 40. Shahidi M, Mansouri R, Bahrami MJ, Hosseini SMA (2015) Electrochemical and quantum chemical study of vanillin as a green corrosion inhibitor for AA6061 in NaCl solution. *Journal of Physical & Theoretical Chemistry* 11:227–238
 41. Allal H, Belhocine Y, Zouaoui E (2018) Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors. *J Mol Liq* 265:668–678. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.099>
 42. Damous M, Allal H, Belhocine Y et al (2021) Quantum chemical exploration on the inhibition performance of indole and some of its derivatives against copper corrosion. *J Mol Liq* 340:117136. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117136>
 43. Said M.E, Allal H, Mezhoud B, Bouchouit M, Chibani A, Bouraiou A (2023) Experimental and theoretical evaluation of (iso)quinolinium bromide derivatives as corrosion inhibitors of steel E24 in 0.5 M H₂SO solution. *Int J Corros Scale Inhib* 11. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-16>
 44. Bousba S, Allal H, Damous M, Maza S (2023) Computational DFT analysis and molecular modeling on imidazole derivatives used as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media. *Comput Theor Chem* 1225:114168. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114168>
 45. Mandal S, Zamindar S, Sarkar S et al (2023) Quantum chemical and molecular dynamics simulation approach to investigate adsorption behaviour of organic azo dyes on TiO₂ and ZnO surfaces. *J Adhes Sci Technol* 37:1649–1665. <https://doi.org/10.1080/01694243.2022.2086199>
 46. Ibrahim MAA, Moussa NAM, Mahmoud AHM et al (2023) On the efficiency of barbituric acid and its thio derivatives as aluminium corrosion inhibitors: a computational study. *J Mol Liq* 383:122155. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122155>
 47. Liu Q, Liu J, Wang J, Chong Y (2023) Corrosion inhibition effect of betaine type quaternary ammonium salt on AA2024-T3 in 0.01 mol-L⁻¹ NaOH: experimental and theoretical research. *J Mol Struct* 1274:134395. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134395>
 48. Bursch M, Mewes J, Hansen A, Grimme S (2022) Best-practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* 61. <https://doi.org/10.1002/anie.202205735>
 49. Neese F (2012) The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science* 2:73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
 50. Kohn W, Becke AD, Parr RG (1996) Density functional theory of electronic structure. *J Phys Chem* 100:12974–12980. <https://doi.org/10.1021/jp9606691>
 51. Weigend F, Ahlrichs R (2005) Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys Chem Chem Phys* 7:3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
 52. Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG (2009) Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J Phys Chem B* 113:6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
 53. Hanwell MD, Curtis DE, Lonie DC et al (2012) Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J Cheminformatics* 4. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
 54. Knizia G (2023) IboView-a program for chemical analysis. <http://www.iboview.org>. Accessed 16 January 2023
 55. Nikolaienko TY, Bulavin LA, Hovorun DM (2014) JANPA: an open source cross-platform implementation of the natural population analysis on the Java platform. *Comput Theor Chem* 1050:15–22. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.10.002>
 56. Goddard TD, Huang CC, Ferrin TE (2007) Visualizing density maps with UCSF Chimera. *J Struct Biol* 157:281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2006.06.010>
 57. Humphrey W, Dalke A, Schulten K (1996) VMD: visual molecular dynamics. *J Mol Graph* 14:33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
 58. Lu T, Chen F (2012) Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem* 33:580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
 59. Geerlings P, Proft FD, Langenaeker W (2003) Conceptual density functional theory. *Chem Rev* 103:1793–1874. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>
 60. Balawender R, Komorowski L (1998) Atomic Fukui function indices and local softness ab initio. *J Chem Phys* 109:5203–5211. <https://doi.org/10.1063/1.477137>
 61. Fuentealba P, Pérez P, Contreras R (2000) On the condensed Fukui function. *J Chem Phys* 113:2544–2551. <https://doi.org/10.1063/1.1305879>
 62. Davidson ER, Chakravorty S (1992) A test of the Hirshfeld definition of atomic charges and moments. *Theoret Chim Acta* 83:319–330. <https://doi.org/10.1007/BF01113058>
 63. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N et al (2009) Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys: Condens Matter* 21:395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
 64. Monkhorst HJ, Pack JD (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 13:5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
 65. Bengtsson L (1999) Dipole correction for surface supercell calculations. *Phys Rev B* 59:12301–12304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.12301>
 66. Grimme S (2006) Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem* 27:1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
 67. Camacho-Mendoza RL, Aquino-Torres E, Cruz-Borbolla J et al (2014) DFT analysis: Fe₄ cluster and Fe(110) surface interaction studies with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules. *Struct Chem* 25:115–126. <https://doi.org/10.1007/s11224-013-0254-9>
 68. Li L, Dong C, Liu L et al (2014) Preparation and characterization of pH-controlled-release intelligent corrosion inhibitor. *Mater Lett* 116:318–321. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.11.003>
 69. Galvão TLP, Kuznetsova A, Gomes JRB et al (2016) A computational UV–Vis spectroscopic study of the chemical speciation of 2-mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor in aqueous solution. *Theor Chem Acc* 135. <https://doi.org/10.1007/s00214-016-1839-3>
 70. Mohamad Sidik MS, Abu Bakar MH, Allal H (2022) Adsorption of benzene-1,4-diol, 3-methyl-1,2-cyclopentanediol and 2,6-dimethoxyphenol on aluminium (1 1 1) plane using density functional theory calculations. *Chem Phys* 560:111592. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111592>
 71. Gázquez JL, Cedillo A, Vela A (2007) Electrodonating and electroaccepting powers. *J Phys Chem A* 111:1966–1970. <https://doi.org/10.1021/jp065459f>

72. Chattaraj PK, Chakraborty A, Giri S (2009) Net electrophilicity. *J Phys Chem A* 113:10068–10074. <https://doi.org/10.1021/jp904674x>
73. Cordero B, Gómez V, Platero-Prats AE et al (2008) Covalent radii revisited. *Dalton Trans* 2832. <https://doi.org/10.1039/b801115j>
74. Batsanov SS (2001) Van der Waals radii of elements. *Inorg Mater* 37:871–885. <https://doi.org/10.1023/A:1011625728803>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Terms and Conditions

Springer Nature journal content, brought to you courtesy of Springer Nature Customer Service Center GmbH (“Springer Nature”).

Springer Nature supports a reasonable amount of sharing of research papers by authors, subscribers and authorised users (“Users”), for small-scale personal, non-commercial use provided that all copyright, trade and service marks and other proprietary notices are maintained. By accessing, sharing, receiving or otherwise using the Springer Nature journal content you agree to these terms of use (“Terms”). For these purposes, Springer Nature considers academic use (by researchers and students) to be non-commercial.

These Terms are supplementary and will apply in addition to any applicable website terms and conditions, a relevant site licence or a personal subscription. These Terms will prevail over any conflict or ambiguity with regards to the relevant terms, a site licence or a personal subscription (to the extent of the conflict or ambiguity only). For Creative Commons-licensed articles, the terms of the Creative Commons license used will apply.

We collect and use personal data to provide access to the Springer Nature journal content. We may also use these personal data internally within ResearchGate and Springer Nature and as agreed share it, in an anonymised way, for purposes of tracking, analysis and reporting. We will not otherwise disclose your personal data outside the ResearchGate or the Springer Nature group of companies unless we have your permission as detailed in the Privacy Policy.

While Users may use the Springer Nature journal content for small scale, personal non-commercial use, it is important to note that Users may not:

1. use such content for the purpose of providing other users with access on a regular or large scale basis or as a means to circumvent access control;
2. use such content where to do so would be considered a criminal or statutory offence in any jurisdiction, or gives rise to civil liability, or is otherwise unlawful;
3. falsely or misleadingly imply or suggest endorsement, approval, sponsorship, or association unless explicitly agreed to by Springer Nature in writing;
4. use bots or other automated methods to access the content or redirect messages
5. override any security feature or exclusionary protocol; or
6. share the content in order to create substitute for Springer Nature products or services or a systematic database of Springer Nature journal content.

In line with the restriction against commercial use, Springer Nature does not permit the creation of a product or service that creates revenue, royalties, rent or income from our content or its inclusion as part of a paid for service or for other commercial gain. Springer Nature journal content cannot be used for inter-library loans and librarians may not upload Springer Nature journal content on a large scale into their, or any other, institutional repository.

These terms of use are reviewed regularly and may be amended at any time. Springer Nature is not obligated to publish any information or content on this website and may remove it or features or functionality at our sole discretion, at any time with or without notice. Springer Nature may revoke this licence to you at any time and remove access to any copies of the Springer Nature journal content which have been saved.

To the fullest extent permitted by law, Springer Nature makes no warranties, representations or guarantees to Users, either express or implied with respect to the Springer nature journal content and all parties disclaim and waive any implied warranties or warranties imposed by law, including merchantability or fitness for any particular purpose.

Please note that these rights do not automatically extend to content, data or other material published by Springer Nature that may be licensed from third parties.

If you would like to use or distribute our Springer Nature journal content to a wider audience or on a regular basis or in any other manner not expressly permitted by these Terms, please contact Springer Nature at

onlineservice@springernature.com

Résumé

Cette thèse examine, par la méthode DFT, le rôle de la structure moléculaire des composés organiques dans l'inhibition de la corrosion de l'aluminium. Trois formes de la vanilline (naturelle, protonée et déprotonée) ont été étudiées, montrant que la nature des liaisons formées avec la surface Al(111) influence fortement le mécanisme d'adsorption, ce qui est confirmé par la dynamique moléculaire. L'étude du glucose a révélé que sa forme linéaire se lie plus fortement à l'aluminium, tandis que la forme cyclique interagit principalement par des forces non covalentes. Ces résultats soulignent l'importance des approches computationnelles dans le développement d'inhibiteurs efficaces.

Mots-clés : corrosion, DFT, vanilline, glucose, adsorption, aluminium.

Abstract

This thesis uses DFT calculations to investigate how the molecular structure of organic compounds influences the inhibition of aluminium corrosion. Three forms of vanillin (neutral, protonated, and deprotonated) were analyzed, showing that bonding characteristics strongly affect adsorption on the Al(111) surface, supported by molecular dynamics simulations. For glucose, the linear form exhibited stronger bonding with aluminium, while the cyclic form interacted mainly through non-covalent forces. The study highlights the importance of computational methods in designing efficient corrosion inhibitors.

Keywords: corrosion, DFT, vanillin, glucose, adsorption, aluminium.

الملخص

تتناول هذه الأطروحة، باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT)، دور البنية الجزيئية للمركبات العضوية في تثبيط تآكل الألمنيوم. تم دراسة ثلاث صور للفانيلين (الطبيعية، والمبروتنة، والمنزوعة البروتون) على سطح Al(111)، وأظهرت النتائج أن طبيعة الروابط المتكوّنة تتحكم في آلية الامتزاز، وهو ما دعمته محاكاة الديناميكيات الجزيئية. كما أظهرت دراسة الجلوكوز أن شكله الخطي يرتبط بقوة أكبر مع سطح الألمنيوم مقارنة بالشكل الحلقي. تؤكد هذه النتائج أهمية الحسابات النظرية في تطوير مثبّطات فعّالة ومستدامة للتآكل.

الكلمات المفتاحية: التآكل، DFT، الفانيلين، الجلوكوز، الامتزاز، الألمنيوم.