

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR**



**FACULTE DES SCIENCES**

**Département de Chimie**

## **MEMOIRE**

Présenté par :

**Amal Chikhaoui**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de Master en Chimie**

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

**Thème**

**Etude théorique de la réaction d'acétalisation acétone glycérol**

Soutenu le 04/10/2020 devant le jury composé de :

Président	Ali Rahmouni	Pr	<i>Université de Saida</i>
Encadrant	Kouider Alali	<i>MAA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	Abdel Karim Guendouzi	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>

Année universitaire 2019/2020

# *Remerciements*

*Je tiens à remercier DIEU le tout puissant pour toute la volonté et le courage qu'il me a offert pour réaliser ce travail.*

*Ce mémoire a été dirigé par Mr **ALALI Kouider**. Maître de conférences à l'université de SAIDA, rapporteur de mon mémoire de Master. Je le remercie également pour ses précieux conseils en me dirigeant tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Je remercie chaleureusement Mr Ali Rahmouni Professeur à l'université de SAIDA, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Mr Abdel Krim Guendouzi, Maître de, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de mémoire en qualité d'examineur.*

*Mention spéciales pour Mr. **Abdelkrim Guendouzi**, Madame **Rekia Kadari** et tous les membres de laboratoire de modélisation et de méthodes de calculs de l'université de SAIDA (**N. Doumi, Ariche.B, MOSTFAI Asmaa, YAHYA-Cherif Fatima, Touhami Mofida et Brahim Safia**). Je leurs suis très reconnaissante de leur patience, pédagogie, et tous conseils tant précieux et surtout de leur temps.*

*Un grand merci à tous mes enseignants ainsi que mes collègues de la spécialité chimie computationnel et théorique de SAIDA.*

*Un remerciement spécial à toute ma famille; surtout mes parents, mes frères et mes sœurs pour leur soutien tout au long de ces années.*

*Soyez assuré de ma profonde gratitude.*



# Dédicaces

Je dédie le fruit de cet effort aux deux bougies qui ont veillé pour mon avenir :

A mon chère père « **MOUSTAPHA** » qui m'a soutenu et a été toujours à mes côtés et m'a permis d'arriver où j'en suis aujourd'hui. C'est son soutien inébranlable qui me mène sur le chemin de la réussite. « **Je t'aime et je t'adore PAPA** ».

A mon adorable maman « **MIMOUNA** » pour tous les efforts qu'elle a fournis pour devenir ce que j'en suis. Merci pour m'avoir donné cette force de réussir et de toujours aller au bout de ce qu'on entreprend. « **Je t'aime et je t'adore MAMATI** ».

A mes chers frères : **MOUHAMED, ACHIR ABD EL REZAQ,**

A me adorables sœurs : **CHOHOUR,** qui m'a toujours encouragée à poursuivre mon travail, **RACHA, IBTIHAL.**

A toutes mes proches amis : surtout **MOKHTAR**

A toute la famille **CHIKHAOUI, BELMABROUK.**

A tous ceux qui me sont chers spécialement : **WARDA, LIELA, HANANE, Aïcha** et tous mes tantes et mes oncles

*\*Enfin à toute ma promotion 2019 / 2020*

**\* AMAL \***

## Sommaire

Liste des abréviations .....	1
Liste des schémas.....	2
Liste des figures .....	3
Liste des tableaux .....	4
Introduction général .....	5
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique sur acétalisation acétone glycérol</b>	
I.1 Introduction .....	8
I.2 La Réaction d`acétalisation .....	8
I.3 Quelques exemples des réactions d`acétalisation .....	9
I.3.1 Acétalisation par anhydrides d`acide organique .....	9
I.3.2 Acétalisation par les alcools .....	9
I.3.2.1 Acétalisation par les mono-alcools .....	9
I.3.2.2 Acétalisation par les dioles .....	10
I.3.2.3 Acétalisation par les trialcools .....	11
I.4 Nomenclature.....	12
I.5 Réaction Acétalisation : Importance et Applications.....	13
I.5.1 Synthèse Organique.....	13
I.5.2 Énergie .....	13
I.5.3 Produits pharmaceutiques .....	13
I.5.4 Environnement.....	14
I.5.5 Médicaments.....	14
I.5.6 Pesticides.....	15
I.5.7 Solvants.....	15
I.5.8 Peintures, Plastiques et Autres Utilisations .....	15
I.6 Exemples des produits d`acétalisation.....	15

I.6.1 Dérives dioxolane phosphanoate.....	15
I.6.2 Dérives éthers polymérisés des 1,3-dioxolan-4-yl méthanols .....	16

## **Chapitre II : Méthode utilisé dans la chimie quantique**

II.1 Généralités .....	18
II.1.1 Equation Schrödinger .....	18
II.1.2 L'approximation Born-Oppenheimer .....	18
II.1.3 L'approximation spin-orbitale.....	19
II.2 Les méthodes abinitio .....	20
II.2.1 La méthode Hartree-Fock (HF) .....	20
II.2.2 La méthode poste Hartree-Fock.....	21
II.2.2.1 Méthode de perturbation Moller Plesset .....	21
II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	22
II.3 Différents types de fonctionnelles.....	22
II.3.1 Les fonctionnelles locales (LDA) .....	22
II.3.2 Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA) .....	22
II.3.3 Les fonctionnelles hybrides .....	22
II.3.3.1 Fonctionnelle hybride B3LYP .....	23
II.4 Programmes utilisés et matériels.....	23

## **Chapitre III: Étude Théorique de la réaction d'Acétalisation Acétone Glycérol**

III.1 Introduction .....	26
III.2. Choix de méthode avec base .....	26
III.3 Etude théorique de la réaction d'acétalisation acétone glycérol .....	26
III.4 Approche mécanistique .....	30
III.4.1 Approche mécanistique en présence de catalyseur acide .....	31
III.4.1.1 Mécanisme réactionnel en présence de catalyseur.....	31
III.4.1.3 Profil énergétique présentant les intermédiaires carbocations et oxoniums.....	36
III.4.2 Acétalisation acétone glycérol en absence de catalyse.....	36
III.4.2.1 Mécanisme réactionnel.....	36

III.4.2.3 Profil énergétique présentant les intermédiaires hémi-acétals.....	37
III.5 Etude des Stéréo-Isomères des produits d'Acétalisation .....	38
III.5.1 (ax) 2,2-diméthyl-1,3- Dioxan-5-ol .....	38
III.5.2 (eq) 2,2-diméthyl-1,3- Dioxan-5-ol... ..	39
III.5.3 (R) (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol .....	39
III.5.4 (S) (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol .....	39
III.5.5 Charge Mulliken des produits isomères.....	42
Conclusion .....	44

### Liste des Abréviations

<b>GA</b>	Le Gallium
<b>MCM-41</b>	Mobil composition of Matter No 41
<b>UICPA</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Le chlorure de fer triple
<b>SGH</b>	système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sulfuric acide
<b>Al Cl<sub>3</sub></b>	Aluminium Chloride
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	Zinc Chloride
<b>MP2</b>	Moller-Plesset de niveau 2
<b>CI</b>	Configuration-interaction
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>LDA</b>	Local Density Approximation
<b>Meta-GGA)</b>	Meta-generalized gradient approximation
<b>B3LYP</b>	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
<b>COV</b>	composés organiques volatils
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>ax</b>	Axial
<b>eq</b>	Equatorial

## Liste Des Schémas

### Chapitre I

<b>Schéma 1 :</b>	Acétalisation des carbonyles avec les alcools en milieu acide .....	9
<b>Schéma 2 :</b>	Acétalisation des carbonyles par anhydrides d'acide organique.....	9
<b>Schéma 3 :</b>	Acétalisation du benzaldéhyde par le méthanol .....	10
<b>Schéma 4 :</b>	Acétalisation de l'adamantanone par un 1,2-diol .....	10
<b>Schéma 5 :</b>	Acétalisation du diacetylbenzene avec un 1,3-diol .....	10
<b>Schéma 6 :</b>	Acétalisation du cyclohexanone avec un butan-1,4-diol.....	11
<b>Schéma 7 :</b>	Acétalisation de la propanone avec propan-1, 2,3-ol .....	11

### Chapitre III

<b>Schéma 8 :</b>	Réaction d'acétalisation par acétone et glycérol.....	26
<b>Schéma 9 :</b>	Mécanisme réactionnel d'acétalisation acétone glycérol en présence de catalyseur.....	32
<b>Schéma 10:</b>	conversion des intermédiaires I1, II1, I4 et I5 en a1, b1, a2 et b2 après calculs (optimisation+fréquence) par B3LYP/6-31+G (d,p).....	33
<b>Schéma 11:</b>	Mécanisme réactionnel d'acétalisation acétone /glycérol en présence de catalyseur par intermédiaires de carbocation et d'oxonium.....	35
<b>Schéma 12:</b>	Mécanisme réactionnel d'acétalisation acétone glycérol en absence de catalyseur.....	37

# Liste Des Figures

---

## Listes Des Figures

<b>Figure01 :</b>	Les représentations optimisées de réactifs acétone et glycérol.....	28
<b>Figure02 :</b>	Les représentations optimisées par (B3LYP/6-31+G(d,p) des produits (2,2-diméthyl-1,3- Dioxan-5-ol) et (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol.....	28
<b>Figure03 :</b>	Les géométries des intermédiaires d'acétalisation acétone glycérol en présence de catalyseur .....	34
<b>Figure04 :</b>	Profil énergétique présentant les intermédiaires carbocations et oxoniums d'acétalisation acétone glycérol en présence de catalyse.....	36
<b>Figure05 :</b>	Profil énergétique présentant les intermédiaires hémi-acétals d'acétalisation acétone glycérol en absence de catalyse.....	38
<b>Figure06 :</b>	Les configurations (ax) et (eq) du (2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol) .....	40
<b>Figure07 :</b>	Les configurations(R) et (S) du (2,2- diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl) méthanol.....	40
<b>Figure08 :</b>	Diagramme d'énergies des produits isomères.....	41

# Liste Des Tableaux

---

## Liste Des Tableaux

### Chapitre I

- Tab 1 :** Acétalisation de glycérol avec différentes cétones catalysées par  $\text{FeCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ..... 11
- Tab 2 :** Acétalisation de glycérol avec divers aldéhydes catalysées par  $\text{FeCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ..... 12

### Chapitre III

- Tab 3 :** Calculs des énergies libres de formation (réactifs) par différents méthodes/ bases..... 29
- Tab 4 :** Calculs des énergies libres de formation (produits) par différents méthodes/ bases..... 29
- Tab 5 :** Calculs des énergies de HCL au niveau B3LYP /6-31+G (d, p) et 6-31G (d, p) ..... 29
- Tab 6 :** Energies des réactions  $\Delta E$  en absence de catalyseur ( $\text{H}^+$ ) par différents méthodes/ bases..... 30
- Tab 7 :** Energies des réactions  $\Delta E$  en présence de catalyseur ( $\text{H}^+$ ) au niveau B3LYP /6-31+G (d, p) et 6-31G (d, p)..... 30
- Tab 8 :** Energies des intermédiaires au niveau (DFT/B3LYP) 6-31G+ (d p)..... 33
- Tab 9 :** Energies des intermédiaires de la réaction d'acétalisation acétone glycérol en absence de catalyse au niveau (DFT/B3LYP) 6-31+G (d, p)..... 37
- Tab 10 :** Energies, Distance  $\text{O}_1\text{H}$  et  $\text{O}_3\text{H}$ , Angle ( $\text{O}_1\text{C}_3\text{O}_3$ ) des produits isoméries au niveau (DFT/B3LYP) 6-31+G (d, p)..... 39
- Tab 11 :** Charges Mulliken des produits stéréo-isomères..... 43

## Introduction Générale

La chimie assistée par ordinateur (en anglais : Computational Chemistry), est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique<sup>1</sup>. Le développement d'outils informatiques permet de développer des techniques de calculs de plus en plus complexes, permettant ainsi d'étudier des systèmes de plus en plus complexes<sup>2,3</sup>.

La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique, calculs ab initio ou semi-empirique) pour déterminer la représentation graphique des géométries, des configurations des atomes des molécules et d'évaluer les propriétés physico-chimiques associées<sup>4</sup>. La chimie quantique consiste à utiliser des méthodes théoriques pour obtenir des modèles capable de prédire et de comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est appelée « Modélisation Moléculaire ». Cela permet de fournir des informations qui ne peuvent pas être obtenus par l'expérience, afin de compléter les informations de la chimie expérimentale<sup>5</sup>, la modélisation moléculaire peut par exemple, identifier les mécanismes de réaction et peut également être effectuée pour identifier les étapes de réaction possibles, ce qui est difficile pour la chimie expérimentale.

La modélisation moléculaire est une technique qui peut non seulement représenter les propriétés et les réactions chimiques mais également manipuler des modèles des structures bidimensionnels ou tridimensionnel.

La réaction d'acétalisation de l'acétone avec du glycérol est une bonne réaction qui absorbe les énormes quantités de glycérol dans les domaines industrielles et fournissant en même temps des produits acétals oxygénés avec de bonnes propriétés de combustion, améliorant les biocarburants côté viscosité, point d'écoulement et émission de particules, garantissant protection contre l'oxydation du biodiesel. En conséquence, les acétals d'acétone et de glycérol ont été introduits comme additifs la formulation de biodiesel. Réaction des

---

<sup>1</sup> "Theoretical Study of the adsorption of methanol on a (110) surface of  $\gamma$ -alumina", General Assembly of the Swiss Chemical Society 1997

<sup>2</sup>L. Rivail, "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes", CNRS Edition, Paris, 1999.

<sup>3</sup>D. A. Mc Quarrie, J. D. Simon, "Chimie Physique Approche Moléculaire", Dunod, Paris, 2000.

<sup>4</sup>S. Belaidi, M. Omari, T. Lanez et A. Dibi, J. Soc. Alger. Chim., 2004, 14, 27.

<sup>5</sup>M. YUSUF, et al. Ab initio Method on the Mechanism of Acetalization of 2-Methoxybenzaldehyde Using Halogen Acid Catalysts, Asian Journal of Chemistry, 31, 5 (2019), 982-986.

## Introduction Générale

---

composés carbonylés (par exemple l'acétone) avec les alcools (glycérol inclus) conduisent aux acétals et aux cétals<sup>6</sup>.

Dans ce travail on présente une investigation en trois chapitres :

**Premier chapitre**, intitulé étude bibliographique sur la réaction d'acétalisation acétone glycérol. Au début, on représente un bref aperçu sur La réaction d'acétalisation, puis des exemples des réactions d'acétalisation et la nomenclature des dérivés acétals produits par réaction du glycérol avec les carbonyles. Enfin du chapitre, on montre l'importance des réactions d'acétalisation et leurs différents domaines d'application,

**Deuxième chapitre**, nous présenterons brièvement les méthodes de la chimie quantique que nous avons utilisées.

**Troisième chapitre**, on propose d'étudier théoriquement le mécanisme de la réaction d'acétalisation acétone avec le glycérol ont utilisent les méthodes de calcul HF DFT et MP2 et les bases 6-31G et 6-31+G (d, p).

---

<sup>6</sup>GEORGE IULIU MARTON, et al.Solketal – a Quantum Mecanics Study of the Reaction Mechanism of Ketalization .revistade de chimie (Bucharest),66,5,2015.750753.I

# **Chapitre I :**

## **Étude Bibliographique des Réactions d'acétalisation des Carbonyles**

### **I.1 Introduction :**

Ces dernières années, les efforts dans le domaine de la recherche sur les carburants ce sont concentrés sur la tentative de remplacer les distillats de pétrole brut par des carburants renouvelables (principalement du biodiesel) afin de trouver un carburant bon marché, durable et respectueux de l'environnement. Solution pour une demande croissante de sources d'énergie et de carburant<sup>5</sup>.

En raison de l'augmentation de la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, les menaces continues posées par la réduction des ressources pétrolières et la dégradation de l'environnement ont conduit au développement de «Solution de biodiesel» basée sur l'exploitation de la biomasse, une ressource renouvelable disponible, à de multiples applications et peut répondre à d'autres besoins de la civilisation du 21<sup>e</sup> siècle. Biocarburants, y compris le biodiesel<sup>5</sup>. Dans le cadre de l'introduction de carburants durables, avec le biodiesel, les cétales acétone-glycérol représentent une solution, Plus précisément, la réaction de condensation du glycérol pour produire des cétales et des acétales a été proposée comme additifs pour carburants. Solketal qui est synthétisé à partir de la réaction de cétales de l'acétone et du glycérol peut être utilisé comme carburant Additif pour réduire les émissions de particules et améliorer les propriétés d'écoulement à froid des carburants de transport liquides<sup>7</sup>. En d'hors des carburants, les acétales sont largement utilisés dans plusieurs domaines comme le solvant, comme additifs aux aliments et aux boissons, dans les parfums et produits cosmétiques, dans produits pharmaceutiques, en conception des médicaments, des détergents, des vernis industriels, des glucides et des intermédiaires ou produits finis dans la pétrochimie et les produits chimique fins<sup>4</sup>.

Les acétales étaient généralement synthétisés à partir de composés carbonylés tels que l'acétone avec le glycérol en présence de catalyseur acide, conduit à deux produits cycliques, les dioxanes des cycles à 6 atomes et les dioxolanes des cycles à 5 atomes, présentant des propriétés de combustion remarquables, à savoir le (2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl) méthanol dont le nom commercial est le solketal et 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol<sup>5</sup>.

---

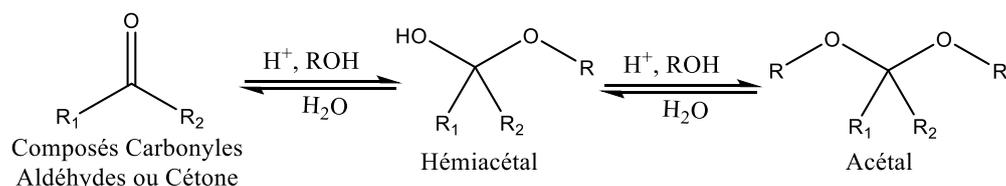
<sup>7</sup>Ilgen, O., Yerlikaya, S., Akyurek, F. O. "Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone over Amberlyst-46 to Produce an Oxygenated Fuel Additive", *PeriodicaPolytechnica Chemical Engineering*, 61(2), pp. 144-148, 2017. <https://doi.org/10.3311/PPch.8895>

## I.2 La réaction d'acétalisation

L'acétalisation ou la cétalisation consiste à la réaction du carbone d'un carbonyle cétone ou un aldéhyde avec un oxygène oxo (C=O) pour passer à la forme acétal ou cétal avec deux groupements alkyloxy (R-O-C-O-R) comme exemple avec les alcools, opérée généralement en milieu acide (schéma1).

À l'origine, le nom acétal faisait référence aux dérivés d'acétalisation des aldéhydes et les dérivés similaires d'acétalisation des cétones étaient appelés cétal, mais la nomenclature IUPAC recommande l'application de la nomination «Acétal» aux deux classes de composés<sup>8</sup>. Les réactions d'acétalisation sont classées des réactions isohypsiques, dans lesquelles le degré d'oxydation est conservé. Le concept de synthèse isohypsique, ou les réactions ne faisant intervenir ni oxydation ni réduction a été introduit dans les années 1970 par Jean Mathieu et ses collègues de Roussel-Uclaf<sup>9</sup>.

Vu l'importance que présente la production des acétals et spécialement les acétals cycliques, l'acétalisation des composés des carbonyles n'est pas limitée aux réactions avec les alcools, mais elle est réalisée avec plusieurs réactifs.



**Schéma 1:** Acétalisation des carbonyles avec les alcools en milieu acide

## I.3 Quelques exemples des réactions d'acétalisation

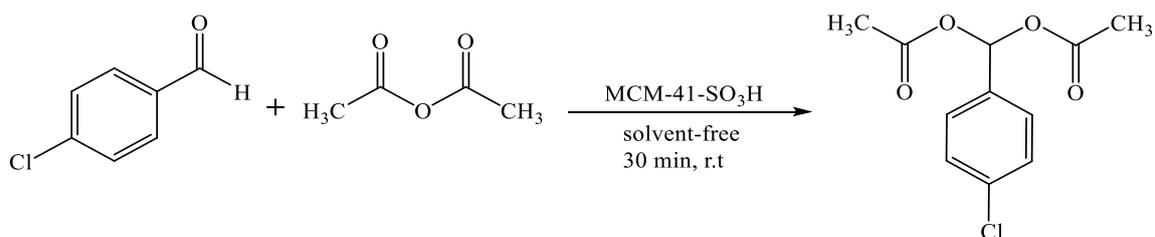
### I.3.1 Acétalisation par anhydrides d'acide organique

Des réactions d'acétalisation par condensation du p-chlorobenzaldéhyde avec l'anhydride acétique ont été réalisées en présence d'un nanomatériau MCM-41-SO<sub>3</sub>H en milieu hétérogène sans solvant à température ambiante avec d'excellents rendements<sup>10</sup> par formation de diacylacétals (RCO-O-C-O-OCR) (schéma 2)

<sup>8</sup> IUPAC Compendium of Chemical Terminology (GoldBook) (Blackwell Science, Oxford, 1997), 2nd Ed., p. 19.0

<sup>9</sup> Mathieu J., Panico R., Weill-Raynal J., L'aménagement fonctionnel en chimie organique, Hermann, Paris, 1977.0

<sup>10</sup> H. Tourani et al. / C. R. Chimie.15 (2012) 1072–1076.

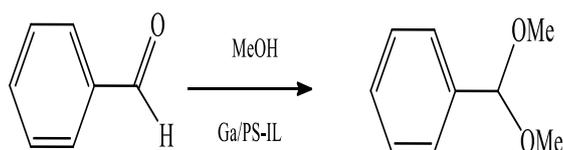


**Schéma 2:** Acétalisation des carbonyles par anhydrides d'acide organique

### I0.3.2. Acétalisation par les alcools

#### I.30.2.1 Acétalisation par les mono-alcools

La réaction des composés carbonylés avec les alcools est la réaction d'acétalisation la plus connue produisant des dialkyloxy-acétals selon l'alcool utilisé catalysée par un grand nombre de catalyseurs, par exemple les copolymères imidazolium-styrène support des métaux tel que Ga le Galium sous forme de chlorure  $\text{GaCl}_3$ , présente une efficacité d'acétalisation du benzaldéhyde avec le méthanol (schéma 3)<sup>11</sup>.



**Schéma 3:** Acétalisation du benzaldéhyde par le méthanol

<sup>11</sup> M. T. Genta, C. Villa, E. Mariani, et al., Int. J. CosmeticSci. 24, 257 (2002).

## I.3.2.2 Acétalisation par les dioles

L'acétalisation des composés carbonylés par les dérivés diols produit des hétérocycles oxygénés de type 1,3-dioxacycliques, la taille de l'hétérocycle formé dépend de la position des hydroxy (OH) de l'alcool. Le 1,2-dioles produisent des 1,3-dioxolane (schéma 4)<sup>12,13</sup> les 1,3-dioles produisent des 1,3-dioxanes (schéma 5)<sup>14</sup> et les 1,4-dioles produisant des 1,3-dioxepane, si la réaction d'acétalisation est réalisée avec une cétone cyclique le produit sera un dérivé des composés Spiro (schéma 6)<sup>15</sup>. Des travaux montrent l'application régiosélective de l'acétalisation des 1,2-dioles des dérivés des carbohydrates<sup>16</sup>

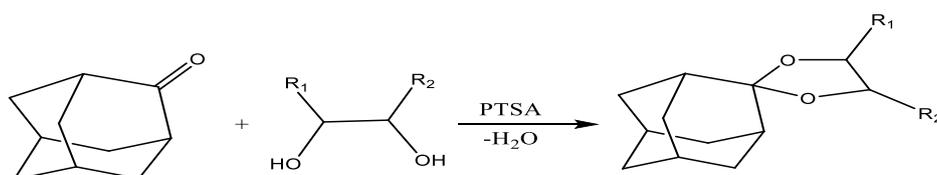


Schéma 4: Acétalisation de l'adamantanone par un 1,2-diol

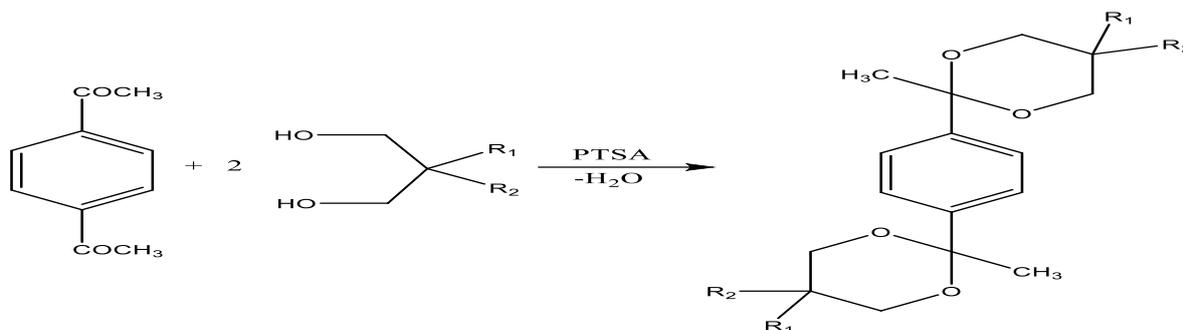


Schéma 5: Acétalisation du diacétylbenzène avec un 1,3-diol

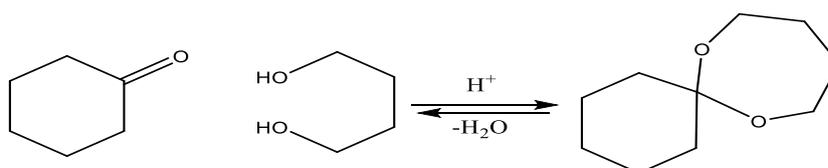


Schéma 6: Acétalisation du cyclohexanone avec un butan-1,4-diol

## I.3.2.3 Acétalisation par les trialcools

L'acétalisation des 1, 2,3-trioles avec les composés carbonyles en absence de gêne stérique produit un mélange des hydroxy-1,3-dioxolane et des hydroxy-1,3-dioxane avec une

<sup>12</sup> Y. Li et al. Synthetic Communications, 36: 1679–1685, 2006

<sup>13</sup> Grosu, I.; et al. Monatsh. Chem. 2002, 133, 631.

<sup>14</sup> Qian, J., Qiu, M., Zeng, Z., Xue, W., & Xu, J. Ind&EngChem Res, 57(14), (2018) 4841–4847.

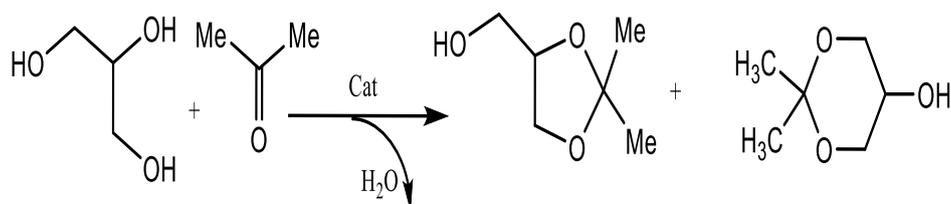
<sup>15</sup> E. Mensah et al. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 12932–12936

<sup>16</sup> S. Zaher et al, Green acetalization of glycerol and carbonyl catalyzed by FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Elsevier B.V, 2017, vol.438, p.204-213.

## Chapitre I : Étude Bibliographique des Réactions d'Acétalisation des Carbonyles

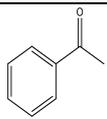
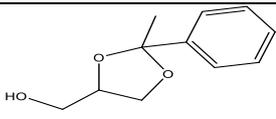
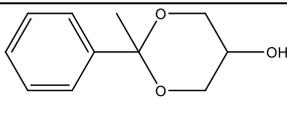
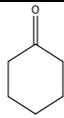
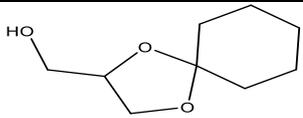
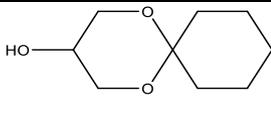
sélectivité pour les dérivés 1,3-dioxolanes selon les conditions opératoires, l'exemple le plus connu et intensivement étudié est l'acétalisation du glycérol avec la propanone (schéma 7)<sup>17</sup>.

L'acétalisation du glycérol est développée tôt en utilisant différents types des systèmes catalytiques; homogène et hétérogène, organique ou les acides inorganiques, les acides solides, les métaux et récemment l'utilisation métaux de transition<sup>18</sup>, tels que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> et HCl dans un milieu homogène (Tab 1 ,2).

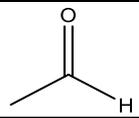
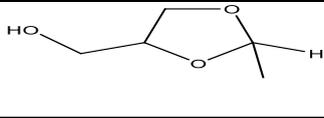
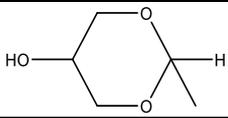
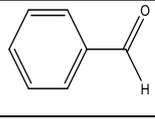
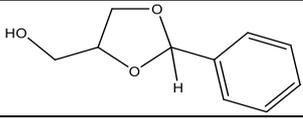
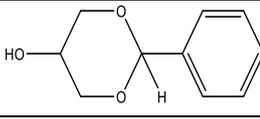


**Schéma 7:**Acétalisation de la propanone avec propan-1, 2,3-ol

**Tab 1 :** Acétalisation de glycérol avec différentes cétones catalysées par FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O<sup>13</sup>.

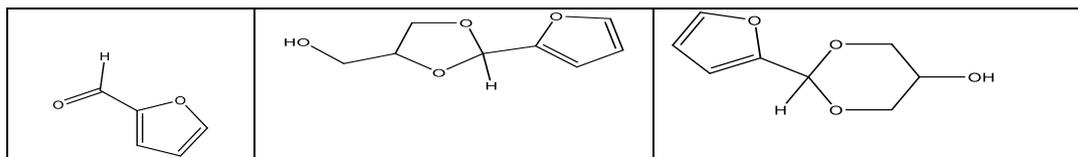
cétones	Produits	
		
		

**Tab 2 :** Acétalisation de glycérol avec divers aldéhydes catalysées par FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O<sup>13</sup>.

aldéhydes	Produits	
		
		

<sup>17</sup>a)D. N. Ramazanov, et al., *Pet Chem*, 2015, Vol. 55, No. 2, pp. 140–145; b) Vanagoor T. Vasantha et al. *ChemistrySelect* 2018, 3, 602 –608; c) X. Li, et al. *Applied Clay Science* 174 (2019) 120–126;d) Li Chen Kao, et al., *Catalysis Today*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.007>.

<sup>18</sup>G. Cherkaev, S. A. Timonin, G. F. Yakovleva, L. Shutikova, A. S. Mikhailova and L. D. Shapiro, *Chem. Abstr.*, 1987, 337.



### I.4 Nomenclature des Produits d'Acétalisation carbonyles /glycérol

La nomenclature présente des difficultés, car de nombreux noms ont été utilisés pour les mêmes composés, obtenus par la chimie des produits de condensation du glycérol avec l'aldéhyde et les cétones pour donner des cycliques. Dans notre cas les produits d'acétalisation acétone glycérol la nomenclature la plus ancienne qui utilise les termes ylidènes comme le 1,2-isopropylidène glycérol pour les cycles à cinq chaînant et 1,3-isopropylidène glycérol pour les cycles à six chaînant. D'autres travaux utilisent les indices de positions avec les noms des réactifs comme 1,2-acétone glycérol et 1,3-acétone glycérol respectivement des cycles à cinq et des cycles à six. Après l'introduction de la nomenclature des hétérocycles les produits à cycliques à six atomes sont notés dioxane et les produits cycliques à cinq atomes sont noté dioxolane. des travaux utilisent les noms 2,2-diméthyle [1-3] Dioxane-5-ol ou 2,2 diméthyle m-dioxan-5-ol et 2,2 Diméthyle [1-3] dioxolane-4-méthanol ou 2,2 Diméthyle [1-3] dioxolane-4-carbinol connu sous le nom commercial Solketal<sup>19,2,20</sup>. les noms cités dans les travaux les plus récents sont 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol et 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl méthanol.

### I.5 Réaction Acétalisation : Importance et Applications

#### I.5.1 Synthèse Organique

La réaction d'acétalisation été largement étudiée dans le but de protégé les groupements fonctionnels carbonyles des fonctions cétones et aldéhydes<sup>21,22</sup>. Des nombreux travaux utilisent les réactions d'acétalisations sont connus dans la littérature dans le domaine des stéroïdes<sup>23,24</sup>. En plus de la protection des carbonyles l'application des produits des réactions d'acétalisation été étendue dans le domaine de synthèse. Parmi les usages les plus importantes des acétals en particulier des 1,3-dioxolanes et 1,3-dioxanes est dans la synthèse des

<sup>19</sup>"Solketal". Logo of chemBlink Inc. Online Database of Chemicals from Around the World. Archived from *the original* on 31 October 2010.

<sup>20</sup>Somasundaran.P, Encyclopedié of Surface and colloid science ,Columbia university new York,USA,Taylor& Francis,2,2006.8032

<sup>21</sup> J.F.W. McOmie.Protective Groups in Organic Chemistry, Plenum Press. LONDON AND NEW YORK ,1973, p.324-402.

<sup>22</sup> T. W. Greene and P. G. N. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis (Wiley, New York, 1991), 2nd Ed.

<sup>23</sup> J. F. W. KEANA, in Steroid Reactions (Ed. C. DJERASSI) (Holden-Day, San Francisco, 1963), pp. 1-87.

<sup>24</sup> H.J. E. LOEWENTHAL, Tetrahedron, 199, 6, 269.

## Chapitre I : Étude Bibliographique des Réactions d'Acétalisation des Carbonyles

glycérides<sup>25</sup>. L'acétalisation par les 1,2-diols est spécialement utilisée dans la réalisation des réactions intermoléculaires régiosélectivité inhérente présentés par divers dérivés de monosaccharides contrôlé<sup>26,27</sup>.

Les produits d'acétalisation sont utilisés comme intermédiaires réactionnels ou produits finaux en chimie fine<sup>28</sup> et dans le domaine de la synthèse organique générale<sup>29</sup>.

### I.5.2 Énergie

Les acétals et spécialement le solketal prennent leur importance majeure récente de leur utilisation dans le domaine de l'énergie. Ces produits peuvent être utilisés comme additifs aux carburants pour améliorer les propriétés d'écoulement à froid des carburants transportés liquides<sup>30</sup>, améliorer le point éclair, afin de réduire la viscosité et d'augmenter la puissance antidétonante, aide à réduire la formation de gomme, améliore la stabilité à l'oxydation<sup>31</sup>.

### I.5.3 Produits pharmaceutiques

Le 2,2-diméthyle-1,3-dioxolan-4-méthanol, bien que bactéricide. D'autres acétals ont été utilisés pour obtenir des produits d'intérêt pharmaceutique tels que les prostaglandines, les glycérophospholipides ou les bêtabloquants, largement utilisés dans les traitements contre l'hypertension et les migraines<sup>32</sup> et additifs aux produits pharmaceutiques<sup>33</sup>.

Le mélange de dioxan-5-ol et 1,3-dioxolan-4-méthanol obtenu par condensation de glycérol et de formaldéhyde en présence de KU-1 acide, est connu sous le nom de Glyphoral. Il est utilisé comme solvant dans l'industrie pharmaceutique car il n'est pas toxique pour le corps (Showler et Darley, 1966)<sup>34</sup>.

<sup>25</sup> a) Malkin, T., and Bevan, T.H., Progr. Chem. Fats Lipids, 1957, 4, 64 ;

b) Markley, K. S., 'Fatty Acids.' Part II, Interscience Publishers, Inc, New York. N. Y., 1961, p 807;

c) Ralston, A. W., 'Fat, ty Acids and Their Derivatives,' John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1948, p 493.

<sup>26</sup>Horron, B. W., and Zaugg, H. E., US Patent 3,121,094, Chem. Abstr, 61, 4360a (1964).

<sup>27</sup>Horron, B. W., and Zaugg, H. E., US Patent 3,121,094, Chem. Abstr, 61, 4360a (1964).

<sup>28</sup> X. Han, and al, Appl. Catal. A Gen, 2014, 485, 149.

<sup>29</sup> J. F. W. McOMIE, Adv. Org. Chem., 3, 191-294 (1963); b) I. Banik, S. Samajdar, M. K. Basu and B. K. Banik, Heterocyclic letters, 1, 2011, p. 111-118;

<sup>30</sup>L. V. Grekhov and V. A. Markov, Transport Altern. Topl., 2010, 3(15), 62.

<sup>31</sup>a) Delfort B, Duran I, Jaecker A, Lacombe T, Montagne X, Paille F. US patent; 2005: 6, 890, 364; b) Mota CJA, da Silva CXA, Rosenbach N, Costa JJ, da Silva F. Energy Fuels. 2010;24(4):2733-6; c) Graca, N. S.; Pais, L. S.; Silva, V. M. T. M.; Rodrigues, A. E. Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 6763-6771; d) Esposito, R. et al. Fuel Process. Technol. 2017, 167, p. 670-673.

<sup>32</sup> Sari, P.; Razzak, M.; Tucker, I. G. Pharm. Dev. Technol. 2004, 9, 97.

<sup>33</sup>a) K. Bruns, J. Conard, and A. Steigel, Tetrahedron **35**, 2523 (1979); b) J. R. Dimmock and L. M. Smith, J. Pharm. Sci. 69, 575 (1980); c) R. T. Blickestaff, S. M. Brandstadter, E. Foster, et al., Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2455 (1993).

<sup>34</sup>Hatice Başpınar Küçük. The synthesis of chiral diaza and dioxo systems. 2009. INSTITUT UNIVERSITAIRE DES SCIENCES D'ISTANBUL.

### I.5.4 Environnement

Plusieurs acétals comme le mélange de 1,3-dioxan-5-ol et de 1,3-dioxolanyl-4-méthanol nom de Glyphoral<sup>35</sup> ont été démontré qu'il ne sont pas toxiques qui lui donne une importance majeure dans divers applications<sup>36,37</sup>. Des homo et des copolymères contenant des cycloacétals ont été étudiés pour utilisation comme additifs aux polymères commerciaux afin d'améliorer leurs biodégradabilité et facilitent les traitements des déchets<sup>38,39</sup> les acétals sont utilisés pour réduire les émissions nocives de la combustion des carburants<sup>40,41</sup>.

### I.5.5 Médicaments

Les dérivés acétals des 1,3-dioxolane-4-méthanols substitués sont physiologiquement Actifs, ils ont été utilisés comme antispasmodiques<sup>42</sup>, sédatifs<sup>43</sup>, analgésiques<sup>44</sup>, comme tranquillisants<sup>45, 46</sup> et anesthésie pour les souris<sup>47</sup>. De nombreux autres composés acétals de ce type provoquent une paralysie musculaire et sur les vaisseaux sanguins et un effet phyllogénétique sur le tissu nerveux des grenouilles et des lapins<sup>48</sup>.

### I.5.6 Pesticides

En plus l'effet bactéricide, Les dérivés acétals substitués ont des propriétés insecticides, et un certain nombre de composés ont été préparés et évalués comme répulsifs pour les moustiques<sup>49,50</sup> les coléoptères<sup>51</sup> du genre *Tribolium* (se nourrissant de farine et grain), Ces composés peuvent être utilisés dans différents types de sprays 1, ou sous forme de pulvérisateur, leurs effet sur les peintures et les surfaces en plastique a été étudié<sup>52</sup>.

---

<sup>35</sup>Yarnitskii, B. G., Sarkisyants, S. A., and Ivanyuk, E. G., Med. Prom. SSSR, 17 (3), 32 (1963); Chem. Abstr., 59,6242f (1963).

<sup>36</sup> Sanderson, D. M., J. Pharm. Pharmacol, 1959, 11, 150.

<sup>37</sup> Sanderson, D. M., J. Pharm. Pharmacol, 1959, 11, 446.

<sup>38</sup>Yanovskaya, L.A., Yufit, S.S., and Kucherov, V.F., Khimiyaatsetalei(The Chemistry of Acetals), Moscow: Nauka, 1975.

<sup>39</sup>Potapov, A.G. and Parmon, V.N., Ekol. Promst. Ross.,2010, Spec. Iss., p. 4–8

<sup>40</sup> A. Arteconi, A. Mazzarini, and G. di Nicolo, Water Air Soil Pollut., 2011, 221, 405.

<sup>41</sup>Delfort, B.; Durand, I.; Jaeger, A.; Lacombe, T.; Montagne, X.; Paille, F. WO Patent 2003163949A1, 2004.

<sup>42</sup>Vystrcil, A., and Vacek, J., Chem. Listy, 1950, 44, 204.

<sup>43</sup>Heymons, A., and Croon, H., German Patent, 1,131,226;ChemAbstr., 1962, 57, 13761f.

<sup>44</sup>Melson, F., Acta Biol. Med. Ger., 1961, 7, 212.

<sup>45</sup>Horrion, B. W., and Zaugg, H. E., USPatent 3,121,094, Chem, Abstr,61, 4360a (1964).

<sup>46</sup>Kratzl, K., Klein, E., and Grosrh, W, Monatsh, 93, 49 .1962.

<sup>47</sup> Butler, T. C., J. Pharmacol., 81, 72 .1944.

<sup>48</sup>a) Berger, F. M., Arch. Intern. Pharmacodyn., 85,474 (1951); b) Boekelheide, V., et al, J. Am. Chem.SOC., 71, 3303 (1949); c) Melson, F., Hanke, K., and Hofmann, H, Pharm. Zentralhalle, 102, 125 (1963).

<sup>49</sup> Smith, C. N., and Burnett, D., J. Econ. Entomol., 42, 439.1949.

<sup>50</sup> Travis, B. V., et al, J. EconEntomol., 42, 086. 1949.

<sup>51</sup>U. S. Dept. Agr, Marketing Res. Rept., No. 234 (1939); Chem. Abstr., 53, 20672e.1959.

<sup>52</sup>lhndris, R. W. Gouck, H. K., and Browen, C.V., U. S, Dept. Agr., ARS, Entom. Res. Brunch, ARS, 33-7 (1955).

### I.5.7 Solvants

Les acétals sont couramment utilisés comme solvants remplacent les COV<sup>53,54</sup> dans plusieurs applications à grande échelle telles que les peintures, ou pour la préparation de plusieurs formulations et produits industriels comme les encres, les produits de nettoyage, les agents de refroidissement<sup>55</sup>, les additifs injectables, les systèmes de distribution contrôlée pour les médicaments, les pesticides, ingrédients dans les parfums et les produits chimiques aromatiques<sup>56</sup>, et intermédiaires ou produits finaux dans les procédés pétrochimiques<sup>52b</sup>, pharmaceutiques<sup>57</sup> et de chimie fine<sup>58,59</sup>.

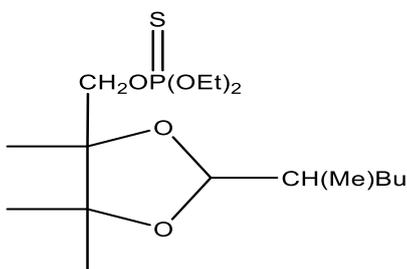
### I.5.8 Peintures, Plastiques et Autres Utilisations

L'ozonolyse convertit des acétals en un polymère caoutchouteux foncé et d'autres polyesters<sup>60</sup>. Des produits d'acétalisation sont utilisés comme additifs pour aliments et boissons<sup>61,62</sup>.

## I.6 Exemples des produits d'acétalisation

### I.6.1 Dérives dioxolane phosphanoate:

Incorporer pour insecticides et acaricides<sup>63</sup>, A et B<sup>2</sup>.



*O,O*-diethyl *O*-((2-(hexan-2-yl)-4,5,5-trimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl) phosphorothioate

(A)

<sup>53</sup>Calvo-Flores FG, Monteagudo-Arrebola MJ, Dobado JA, Isac-García J. *Top Curr Chem.* (2018); 376:18.

<sup>54</sup>Xuwen Li, Liping Zheng, Zhaoyin Hou. *Fuel* 233, 2018, p.565–571.

<sup>55</sup>S. Budavari, *Merck Index*, eleventh ed., Merck & Co. Inc., Rahway, New Jersey, 1989.

<sup>56</sup>a) S. Arctander, *Perfumery and Flavour Chemicals* (Allured, New York, 1969); b) M. J. Climent, A. Velty, and A. Corma, *Green Chem.* 4, 565 (2002); c) K. Bauer, D. Garbe, and H. Surburg, *Common Fragrances and Flavour Materials* (VCH, New York, 1990) 2nd Ed; d) G. A. Burdock, *Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients* (CRC, Boca Raton, 1995); e) Mikschik, E., *Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Oesterr.*, 1955, 9, 153.

<sup>57</sup>Maksimov AL, Nekhaev AI, Ramazanov DN, Arinicheva YA, Dzyubenko AA, Khadzhiev SN. *Pet Chem.* 2011;51(1):61–9.

<sup>58</sup>R.J. Linderman, S. Chen, *Tetrahedron Lett.* 37, 1996, 3819–3822.

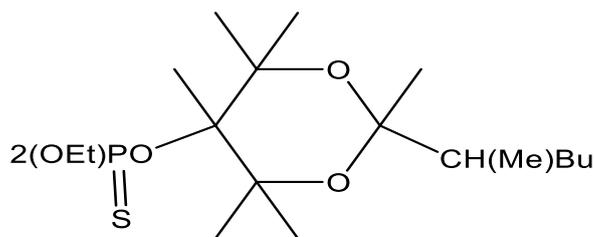
<sup>59</sup>E. Saniger, J.M. Campos, A. Entrena, J.A. Marchal, H. Boulaiz, A. Aránega, M.Á. Gallo, A. Espinosa, *Tetrahedron* 59, 2003, 8017–8026.

<sup>60</sup>Alan J. Showler and Pat A. Darley, *Chemical Reviews*, 1967, vol.67, no.4, p.427–440.

<sup>61</sup>D.M. Clode, *Chem. Rev.* 1979, vol.79, p.491–513.

<sup>62</sup>S. V. Ley and H. W. M. Priepeke, *Angew. Chem.* 106, 2412. 1994.

<sup>63</sup>Gilbert, E. E., and Otto, J. A., U. S. Patent 2,769,124; *Chem. Abstr.*, 51, 10832b (1957).

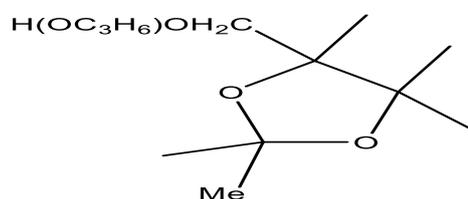


O,O-diethyl O-(2-(hexan-2-yl)-2,4,4,5,6,6-hexamethyl-1,3-dioxan-5-yl) phosphorothioate

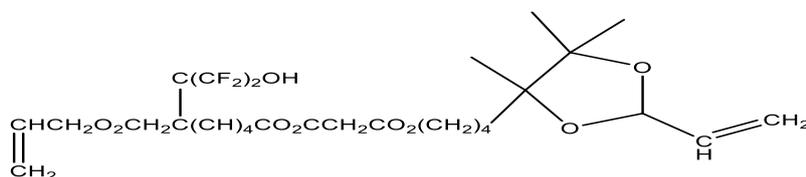
(B)

### I.6.2 Dérives éthers polymérisés des 1,3-dioxolan-4-ylméthanol:

Les éthers polymérisés à base des dérivés des 1,3-dioxolan-4-méthanol, donnent les composés(C) et (D)<sup>64</sup>été utilisé dans les revêtements métallique<sup>2</sup>.



3-((2,2,4,5,5-pentamethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy)propan-1-ol  
(C)



3-oxo-3-(4-(4,5,5-trimethyl-2-vinyl-1,3-dioxolan-4-yl)butoxy)prop-1-en-2-yl 6-  
(allylperoxy)methyl)-7-(difluoro(hydroxy)methyl)-8,8-difluoro-6-methylocta-2,4,7-trienoate

(D)

<sup>64</sup>Fuzesi, S., and Karabinos, J. V., US. Patent 3,201,420; Chem. Abstr., 63, 16359d (1965).

<sup>2</sup> Showler, A. J., & Darley, P. A. (1967). Condensation products of glycerol with aldehydes and ketones. 2-Substituted m-dioxan-5-ols and 1,3-dioxolane-4-methanols. Chemical reviews, 67(4), 427-440.

# Chapitre II

## Méthodes Utilisées dans la Chimie Quantique

### II.1 Généralités

#### II.1.1 Equation de Schrödinger

La mécanique quantique est basée sur une équation, établie par Erwin Schrödinger en 1925. Cette équation décrit la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons, et les propriétés qui en découlent. Elle écrite sous sa forme générale :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \dots\dots\dots (1)$$

Où  $\Psi$  est la fonction d'onde du système,  $E$  est l'énergie associée à la fonction et  $\mathcal{H}$  est l'opérateur énergétique hamiltonien qui est constitué généralement de cinq contributions à l'énergie totale :  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,  $T_N$  l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{eN}$  l'attraction des électrons aux noyaux,  $V_{ee}$  la répulsion entre les électrons, et  $V_{NN}$  la répulsion entre les noyaux.

Donc

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee} \dots\dots\dots (2)$$

Ainsi l'énergie du système peut être déterminée par intégration de l'équation de Schrödinger :

$$E = \int \Psi^* \hat{H}\Psi / \int \Psi^* \Psi \dots\dots\dots (3)$$

Nous pouvons seulement résoudre l'équation de Schrödinger analytiquement pour des problèmes très simple, tels qu'une particule dans une boîte de potentielle, l'oscillateur harmonique ou l'atome d'hydrogène isolé. Pour d'autres systèmes, il est nécessaire d'introduire un certain nombre d'approximations pour pouvoir approcher des solutions convenables<sup>65</sup>.

#### II.1.2 L'approximation Born-Oppenheimer

Cette approximation<sup>66,67</sup> facilite le calcul des fonctions d'onde et des niveaux d'énergie électronique.

Elle est basée sur la grande différence d'inertie entre les électrons et les noyaux. De par conséquent, le mouvement des électrons peut être découplé du mouvement des noyaux.

Cette hypothèse implique que<sup>68</sup> : l'énergie cinétique des noyaux atomique est négligée et que le terme d'interaction entre les noyaux est constante.

---

<sup>65</sup>Schrödinger E., Annalen der Physik, 1926, 79, 361-376.

<sup>66</sup>M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann, Phys 84, 457, 1927.

<sup>67</sup>Claude. Aslangul, Mécanique Quantique 2 Développements et Applications à Basse Energie, P1037, 1255. De Boeck, 2008.

<sup>68</sup> Born, M.; Oppenheimer, J. R. Ann. Physik. 1927, 84, 457-84.

## Chapitre II : Méthodes Utilisées dans la Chimie Quantique

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \dots \dots \dots (4)$$

$H_{el}$  : Hamiltonien électronique (sans spin) n'est autre que l'hamiltonien total sans les deux termes relatifs à l'énergie cinétique des noyaux et répulsion nucléaire.

L'hamiltonien total du système s'écrit :

$$H = H_{el} + V_{NN} \dots \dots \dots (5)$$

Cette supposition signifie que le terme  $\hat{V}_{NN}$  peut être considéré comme une constante. Par conséquent, l'énergie totale calculée, pour des positions fixes des noyaux, est écrit :

$$E = E_{el} + V_{NN} \dots \dots \dots (6)$$

### II.1.3 L'approximation orbitale ou de l'électron indépendant

L'hamiltonien électronique implique la répulsion électronique entre les électrons. Ce terme empêche la fonction d'onde d'être séparée de n électrons en n fonctions mono électroniques, donc d'autres approximations supplémentaires sont nécessaires sur la fonction d'onde multiélectronique. Cette approximation suggère que la fonction d'onde multiélectronique soit écrite comme le produit (produit Hartree) de n orbitales spatiales à un électron ( $\Phi$ ).

$$\psi_{el} = A\Phi^1(r^1) \cdot \Phi^2(r^2) \dots \Phi_n(r_n) \dots \dots \dots (7)$$

De cette façon, l'équation de Schrödinger avec n électrons peut être décomposée en n équations mono électroniques, et l'énergie électronique totale du système est égale à la somme des énergies orbitales<sup>69</sup>.

$$E = \sum_i^n \epsilon_i \dots \dots \dots (8)$$

Cependant,<sup>70</sup> la fonction d'onde développée dans l'équation (9) n'a pas de terme pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit être introduite, car celui-ci est absent dans l'expression de l'hamiltonien électronique. Donc, pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit être introduite. Le spin est une propriété inhérente des électrons aux propriétés quantique pure, il n'a donc pas d'équivalence en mécanique classique. Le nombre quantique de spin de l'électron prend une seule valeur  $s=1/2$ . Il est associé à deux fonctions d'onde. La fonction d'onde de spin

<sup>69</sup>ABES Halima. Étude structurale et énergétique du processus d'inclusion d'un acide benzoïque dans la  $\beta$ -cyclodextrine.2017. Thèse de master.

<sup>70</sup> Pauli, W. Z. Physik 1925, 31, 765.

## Chapitre II : Méthodes Utilisées dans la Chimie Quantique

---

pour le spin aligné le long de l'axe (+) Z qui est notée, par convention,  $\alpha(s)$  et la fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (-) Z, qui est notée  $\beta(s)$ . Dans le cadre de l'approximation orbitale, l'électron est représenté par une fonction d'onde dépendant de ses coordonnées d'espace et de spin appelée : spin-orbitale  $\Phi(r, s)$  qui est le produit d'une fonction d'onde spatiale ( $r$ ) et d'une fonction d'onde de spin ( $s$ )

$$\Phi(r, s) = X(r) \epsilon(s) \dots \dots \dots (9)$$

Avec  $\epsilon(s) = \alpha(s)$  ou  $\beta(s)$  et ( $r$ ) représente les coordonnées d'espace.

La fonction d'onde ainsi obtenue (équation 9) ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons; cette fonction doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées (spatiales  $r$  et de spin  $s$ ) de deux électrons quelconques. Cette condition est satisfaite en écrivant la fonction d'onde comme le déterminant de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\Phi_2(1) \cdots \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2)\Phi_2(2) \cdots \Phi_n(2) \\ \vdots \\ \Phi_1(n)\Phi_2(n) \cdots \Phi_n(n) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (10)$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ ,  $n$  étant le nombre d'électrons<sup>71</sup>.

### II.2 Les méthodes *ab initio*

#### II.2.1 La méthode Hartree-Fock (HF)

La caractéristique de base de l'hamiltonien électronique est qu'il contient un terme biélectronique (terme représentant l'interaction de chaque électron avec d'autres électrons). La théorie HF utilise le principe variationnel. Elle stipule que :

L'énergie calculée pour un état électronique donné du système (décrit par n'importe quelle fonction d'onde ( $\Psi$ )) est toujours supérieure à l'énergie obtenue pour le même état en utilisant la fonction d'onde solution exacte de l'équation de Schrödinger<sup>72,73</sup>.

---

<sup>71</sup>Slater J.C., Phys. Rev., 1929, 34, 1293.

<sup>72</sup>Hartree, D. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1928, 24, 89-110.

<sup>73</sup>Fock, V. Z. Physik 1930, 61, 126.

### II.2.2 La méthode poste Hartree-Fock :

Dans la théorie de Hartree, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est EHF, qui est la limite Hartree-Fock. Cette théorie est approximative car elle ignore l'énergie de corrélation des électrons. Par conséquent, il est important de se rappeler que les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés sur des orbitales similaires dans l'espace) exercent la force de répulsion mutuelle dépend de leurs positions instantanées. La contribution de cette interaction inter électronique d'origine quantique à l'énergie totale est faible, mais dans de nombreux cas les différences énergétiques entre états sont faibles.

D'après Löwdon l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte du système<sup>74</sup>:

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{exa} \dots \dots \dots (11)$$

Toutes les méthodes post Hartree-Fock sont basées sur le premier calcul HF, ce qui fait la fonction d'onde qualitative est obtenue, puis elle peut être améliorée. Dans ces méthodes on distingue:

#### II.2.2.1 Méthode de perturbation Moller-Plesset :

La théorie de la perturbation de Moller-Plesset est l'une des premières théories utilisées pour introduire un certain degré de corrélation électronique.

Dans la méthode de perturbations de Moller-Plesset<sup>75</sup>, la corrélation électronique est considérée comme la perturbation de l'hamiltonien électronique total constitué par la somme des opérateurs de Fock:

$$H_T = H_0 + V \dots \dots \dots (12)$$

Où

$H_0$  : Le terme d'ordre zéro, construit à partir de la somme des opérateurs de Fock et dont les fonctions propres sont les solutions Hartree-Fock,

$V$  : Représente la perturbation due à la corrélation électronique.

Il est important de mentionner que :

- l'énergie d'ordre zéro est égale à la somme des énergies orbitales.
- L'énergie d'ordre 1 est l'énergie Hartree-Fock.

---

<sup>74</sup>Rivail J.L., « Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes », 2<sup>ème</sup> édition 1998.

<sup>75</sup>Møller C., Plesset M.S., Phys. Rev. 1934, 46, 618-622.

La perturbation la plus couramment utilisée est la perturbation au deuxième ordre, elle est connue sous le nom de (MP2).

### II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Historiquement, <sup>76</sup>les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant.

La DFT est une méthode basée sur des principes de la physique quantique. C'est une méthode, bien connue en chimie quantique et en physique du solide. Le but de la DFT est de déterminer les grandeurs physiques et quantiques d'un système donné (solide, molécule....), pour définir sa structure électronique, son énergie d'ionisation, son gap.....etc., et ainsi de suite qui sont similaires à Hartree-Fock. La DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de densité électronique, simplifiant ainsi l'équation de Schrödinger. Le fondement de la théorie est de réécrire le problème au niveau quantique avec  $N$  particules en un problème mono particule, c'est-à-dire : dépendant des variables d'une seule particule.

## II.3 Différents types de fonctionnelles

### II.3.1 Les fonctionnelles locales (LDA) :

Ces fonctions permettent de dériver des expressions approximatives de la théorie du gaz d'électrons à densité uniforme. Dans un système réel à densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est valable que localement, et la fonction  $(S, X_{\alpha}, \text{VMN})$ <sup>77,78</sup> n'est presque plus utilisée seule. Ils sont basés uniquement sur la densité électronique.

### II.3.2 Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA) :

Ces fonctions corrigent l'échec des fonctions locales. Ils peuvent représenter des régions à fortes fluctuations, ils prennent également en compte le gradient de densité, électronique. Les fonctions les plus utilisées sont: Becke88, PW91, P86 et LYP<sup>79,80,81,82</sup>.

### II.3.3 Les fonctionnels hybrides :

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA, méta-GGA). Pour gérer le potentiel Échange de corrélation, on utilise ce que nous l'appelons « fonctionnelle hybride ». Le terme hybride se réfère à l'utilisation d'une énergie d'échange précise du modèle Hartree-Fock

---

<sup>76</sup>R. G. Parr and W. Yang «Density Functional Theory», Oxford University Press, 1989.

<sup>77</sup>Slater, J. C. Quantum Theory of Molecules and Solids, volume 4 McGraw-Hill:New York, 1974. 185.

<sup>78</sup>Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. J. *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200.

<sup>79</sup>Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098-3100.

<sup>80</sup>Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* 1992, 46, 6671.

<sup>81</sup>Perdew, J. P.; Yang, W. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.

<sup>82</sup>Lee, c.; Yang, W.; Parr, R G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.

et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. La construction des fonctionnels hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non local l'utilisation des termes énergétiques d'échange exacts. Afin d'améliorer encore les performances de la DFT, la troisième génération est définie. Ces fonctionnelles ont un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit<sup>71</sup>:

$$E_{XC}^{hybride} = E_X^{HF} + (1 - \alpha)E_X^{LDA} + bE_X^{GGA} + E_C^{LDA} + c E_C^{GGA}$$

### II.3.3.1 Fonctionnelle hybride B3LYP :

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) consiste à une hybridation (mélange) de plusieurs fonctionnelles de différentes méthodes comme le montre l'expression suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha_0 - \alpha_x)E_X^{LSDA} + \alpha_0 E_X^{exact} + \alpha_x E_X^{B88} + (1 - \alpha_c)E_C^{VWN} + \alpha_c E_C^{LYP}$$

Les valeurs des 3 paramètres d'ajustement sont<sup>83</sup>:

$$\alpha_0 = 0.20 \quad ; \quad \alpha_x = 0.72 \quad ; \quad \alpha_c = 0.81$$

## II.4 Programmes utilisées et matériels

Les calculs effectués dans ce travail ont été réalisés au Laboratoire de modélisation et de méthodes de calculs de l'Université Dr Moulay Taher de Saida et en utilisant le logiciel Gaussian 09.

- ✓ programme de visualisation GaussView 5.0 (Version Windows)

---

<sup>83</sup>A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648.

Chapitre III  
Étude Théorique  
De l'Acétalisation Acétone  
Glycérol

### III.1 Introduction

Dans cette étude, tous les calculs opérés sur toutes les molécules (les structures des; réactifs, produits, isomères et intermédiaires réactionnels) de la réaction d'acétalisation acétone-glycérol sont réalisés par des calculs (optimisation plus fréquence) ont utilisent le logiciel Gaussian 09. Nous avons testé des méthodes ab initio avec des ensembles de base au niveau HF/6-31+G (d, p), HF/6-31G (d, p), HF/3-21G et concernant la méthode MP2, DFT/B3LYP conjuguées à deux bases 6-31+G (d, p), 6-31G (d, p). Pour exploiter et visualiser les géométries, la réalisation du structure se fait à l'aide du programme de visualisation GaussView 5.0 (Version Windows) .

Ce teste vise à évaluer la capacité de la combinaison de ces fonctionnelles avec ces bases à optimiser les interactions non covalentes qui sont spécialement les liaisons hydrogène. Cette étape de teste a été réalisée sur les molécules des réactifs et des produits (glycérol ( $C_3H_8O_3$ ), acétone ( $C_3H_6O$ ), l'eau ( $H_2O$ ), solketal, 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol).

La charge des réactifs et des produits ainsi que la multiplicité de spin sont 0 et 1 respectivement.

#### Les calculs visent les caractéristiques suivantes :

- ✓ Les distances entre les atomes non liés.
- ✓ Les angles de valence formés par trois atomes liés.
- ✓ Les charges de chaque atome par la méthode DFT /B3LYP : base large (6-31+G (d, p).
- ✓ Les énergies de chaque molécule telle que réactifs, intermédiaires, produits.

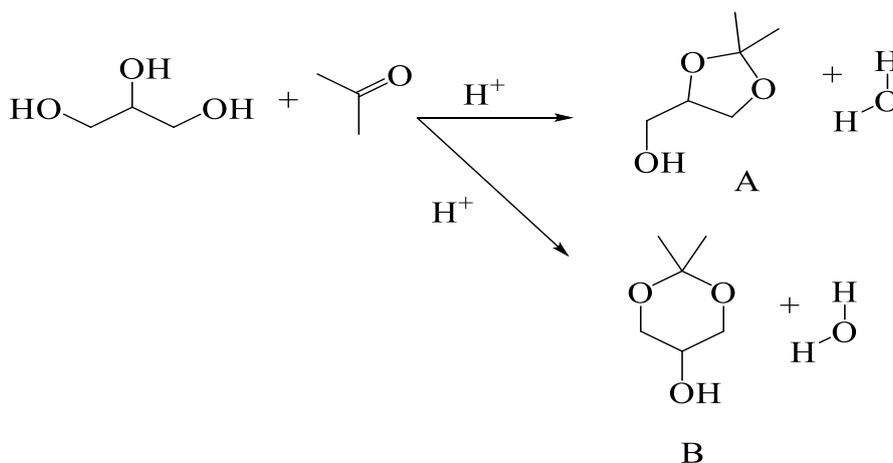
### III.2 Choix de méthode avec base

Devant l'étendue des combinaisons possibles entre les méthodes et les bases d'orbitales existantes, il est essentiel de choisir un modèle en adéquation avec le système à traiter et les ressources disponibles. L'étude comparative des énergies libre de formation montre bien que la fonctionnelle B3LYP est la mieux adaptée car elle donne les plus basses énergies pour les Cinq molécules testés. Dans notre travail, tous nos calculs sont des calculs d'optimisation et de fréquence réalisés par la base 6-31G+ (d, p) de la fonctionnelle (B3LYP) qui est l'une des variantes les plus réussites des méthodes DFT (Density Functional Theory). Notre choix de cette méthode se trouve justifié par les calculs DFT beaucoup plus rapides et précises comparant avec MP2 (Möller-Plesset d'ordre 2).

### III.3 Étude théorique de la réaction d'acétalisation acétone glycérol

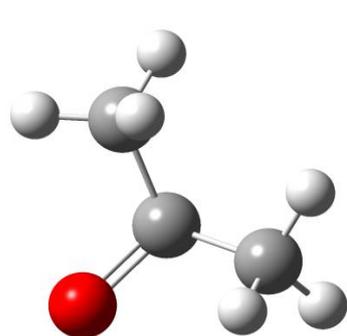
Dans cette partie on s'intéresse à l'énergie de réaction d'acétalisation acétone/glycérol selon le schéma 8 deux produits sont possible, le produit (A) est un cycle à cinq chaînant et produit (B) est un cycle à six chaînant. Pour obtenir l'énergie de réaction des calculs (d'optimisation plus fréquence) sont faites sur les réactifs et les produits et l'énergie de réaction notée  $\Delta E$  est calculée par l'équation suivante:

$$\Delta E = \text{Les énergies des produits} - \text{Les énergies des réactifs}$$

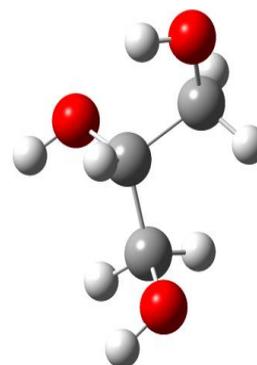


**Schéma 08 : Réaction d'acétalisation par acétone et glycérol**

Les tableaux (Tab 3, Tab 4) représentent les résultats des calculs par Gaussian09 des énergies respectivement des molécules des réactifs et des produits. Les différentes méthodes ab initio utilisées avec les ensembles des bases son; HF/6-31+G (d, p) , HF/6-31G (d , p) , HF/3-21G et les méthodes MP2 , DFT/B3LYP conjuguées à deux bases 6-31+G (d, p) , 6-31G (d, p) méthodes et bases.

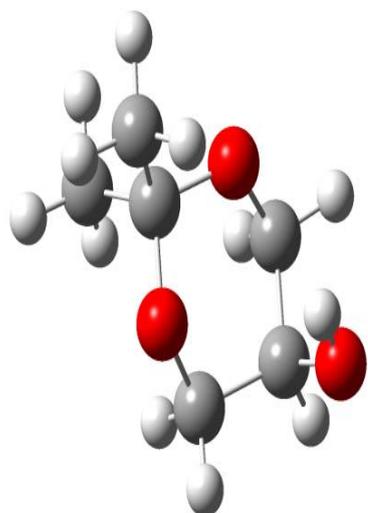


Acétone

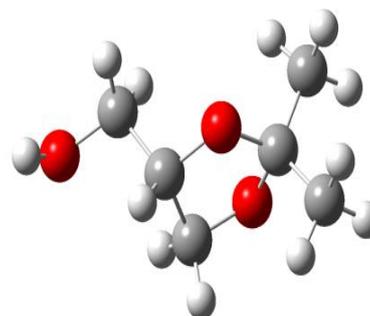


glycérol

**Figure 01** : Les représentations optimisées par DFT/B3LYP 6-31G+(d,p) de réactifs acétone et glycérol.



2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol



(2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4 -yl) méthanol

**Figure 02** : Les représentations optimisées par DFT/B3LYP 6-31+G(d, p) des produits 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol et (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol.

## Chapitre III : Étude Théorique De l'Acétalisation Acétone Glycérol

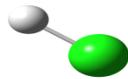
**Tab 3 :** Énergies des réactifs par différents méthodes/ bases

Méthodes/bases		Energie des Réactifs (KJ/mol)	
		Glycérol C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Acétone C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
HF	6-31G + (d, p)	-899989.0251	-503940.3482
	6-31G (d, p)	-899951.9251	-503926.688
	3-21G	-894897.3752	-501078.9557
DFT	6-31G + (d, p)	-905133.8139	-507083.0864
	6-31G (d, p)	-905065.4952	-507056.0602
MP2	6-31G + (d, p)	-902588.6993	-505531.8127
	6-31G (d, p)	-902507.0633	-505499.9442

**Tab 4:** Énergies des produits par différents méthodes/ bases.

Méthodes/bases		Energie des produits (KJ/mol)		
		Solketal	2,2-diméthyl-1,3Dioxan-5-ol	L'eau H <sub>2</sub> O
HF	6-31G + (d, p)	-1204353.194	-1204342.881	-199581.9801
	6-31G (d, p)	-1204322.593	-1204312.323	-199561.9882
	3-21G	-1197600.759	-1197596.021	-198413.1443
DFT	6-31G + (d, p)	-1211578.979	-1211573.417	-200639.3743
	6-31G (d, p)	-1211523.546	-1211518.61	-200601.8084
MP2	6-31G + (d, p)	-1208041.859	-1208038.701	-200111.9088
	6-31G (d, p)	-1207962.3310	-1207959.169	-200076.9375

**Tab 5:** Énergies de HCL au niveau B3LYP /6-31+G (d,p) et 6-31G (d,p).

Méthode/bases		Energie de catalyseur HCL (KJ/mol)	
DFT	6-31G + (d, p)	-1209608,41659	
	6-31G (d, p)	-1209602,0388375	

**Tab 6:** Énergies des réactions  $\Delta E$  par différentes méthodes et bases.

Méthodes/bases		énergies des réactions (KJ/mol)	
		$\Delta E_1$	$\Delta E_2$
HF	6-31G + (d, p)	-5.810	5.373
	6-31G (d, p)	-5.968	4.302
	3-21G	-37.5724	-32.853
DFT	6-31G + (d, p)	-1.453	4.109
	6-31G (d, p)	-3.799	1.137
MP2	6-31G + (d, p)	-33.255	-30.097
	6-31G (d, p)	- 32.261	-29.099

**Tab 7:** Énergies de réaction  $\Delta E$  au niveau B3LYP /6-31+G (d, p) et 6-31G (d, p).

Méthode/bases		énergies des réactions (KJ/mol)	
		$\Delta E_1$	$\Delta E_2$
DFT	6-31G + (d, p)	-1.453	4.109
	6-31G (d, p)	-3,799	1.137

$\Delta E_1 < 0$  est l'énergie de réaction du produit (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol et  $\Delta E_2 > 0$  est l'énergie de réaction du produit 2,2- diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol, résultats

### III.4 Approche mécanistique

Dans cette partie du travail on s'intéresse à l'étude des intermédiaires réactionnels suivant deux chemins réactionnels et selon deux approche mécanistiques;

- Le premier chemin réactionnel noté (I) de la réaction du glycérol avec l'acétone se fait par interaction de l'oxygène du groupement (OH) du carbone C<sub>1</sub> ou C<sub>3</sub> du glycérol sur le carbonyle de l'acétone.
- Le deuxième chemin noté (II) de la réaction du glycérol avec l'acétone se fait par interaction de l'oxygène du groupement (OH) du carbone C<sub>2</sub> du glycérol sur le carbonyle de l'acétone.

## Chapitre III : Étude Théorique De l'Acétalisation Acétone Glycérol

---

- Une approche représenté dans le (Schéma 9) en présence de catalyseur acide (H<sup>+</sup>) donnent un mécanisme qui passe par plusieurs intermédiaires tous des ions oxoniums.
- Une approche représentée dans le (Schéma 11) donne un mécanisme sans catalyse qui passe par des intermédiaires hémi-acétals.

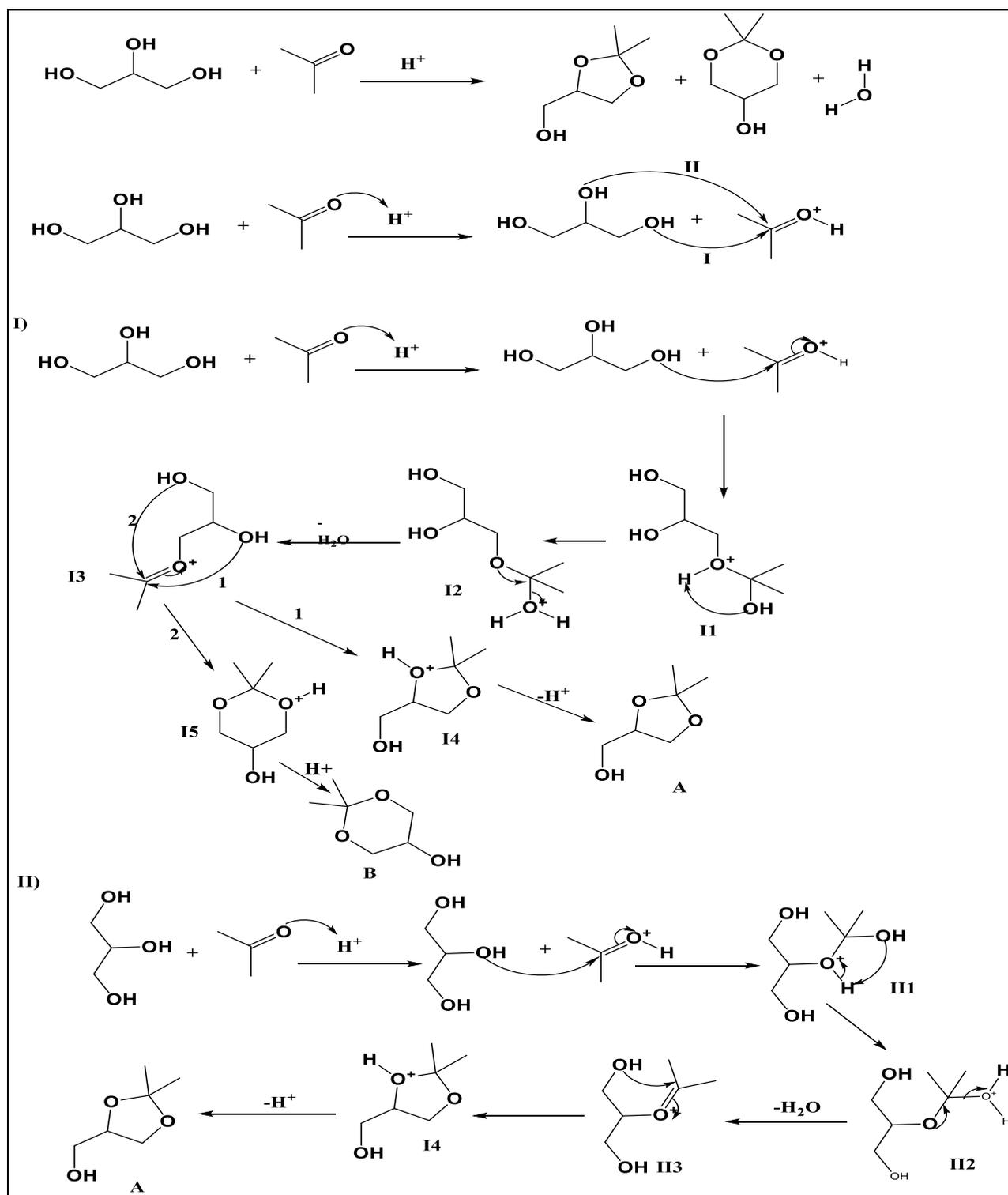
### III.4.1 Approche mécanistique en présence de catalyseur acide

#### III.4.1.1 Mécanisme réactionnel en présence de catalyseur (H<sup>+</sup>)

Les intermédiaires étudiés sont présentés dans le mécanisme proposé sur le schéma 9 basé sur le principe en chimie organique que tous mécanisme d'acétalisation doit nécessairement passer par des intermédiaires oxoniums<sup>84</sup>.

---

<sup>84</sup> J. Clayden, N. Greeves et S. Warren. *chimie organique, 2ème Edition* ,2013,chap11,p228

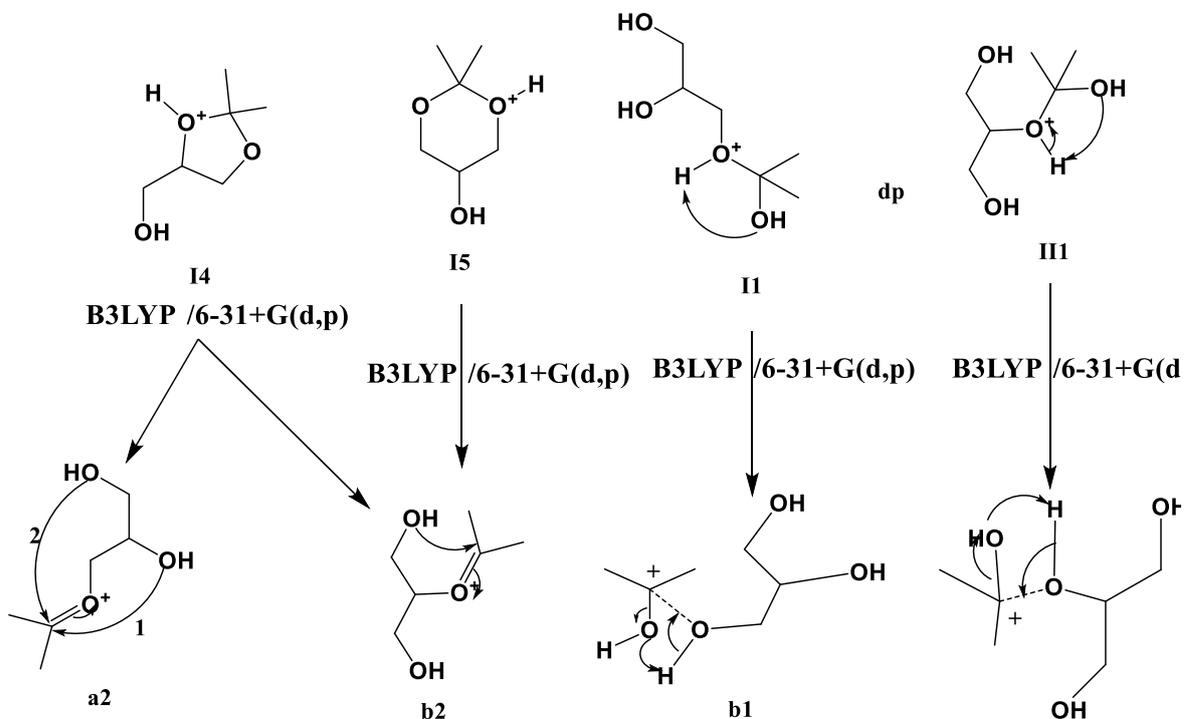


**Schéma 9** : Mécanisme réactionnel d'acétalisation acétone glycérol en milieu acide.

Le (schéma 10) présente les intermédiaires d'ions oxonium à étudier mais après l'étude théorique par des calculs (optimisation + fréquence) par la méthode et la base B3LYP/6-31+G(d, p) ont constaté que les intermédiaires sont convertis en intermédiaires

## Chapitre III : Étude Théorique De l'Acétalisation Acétone Glycérol

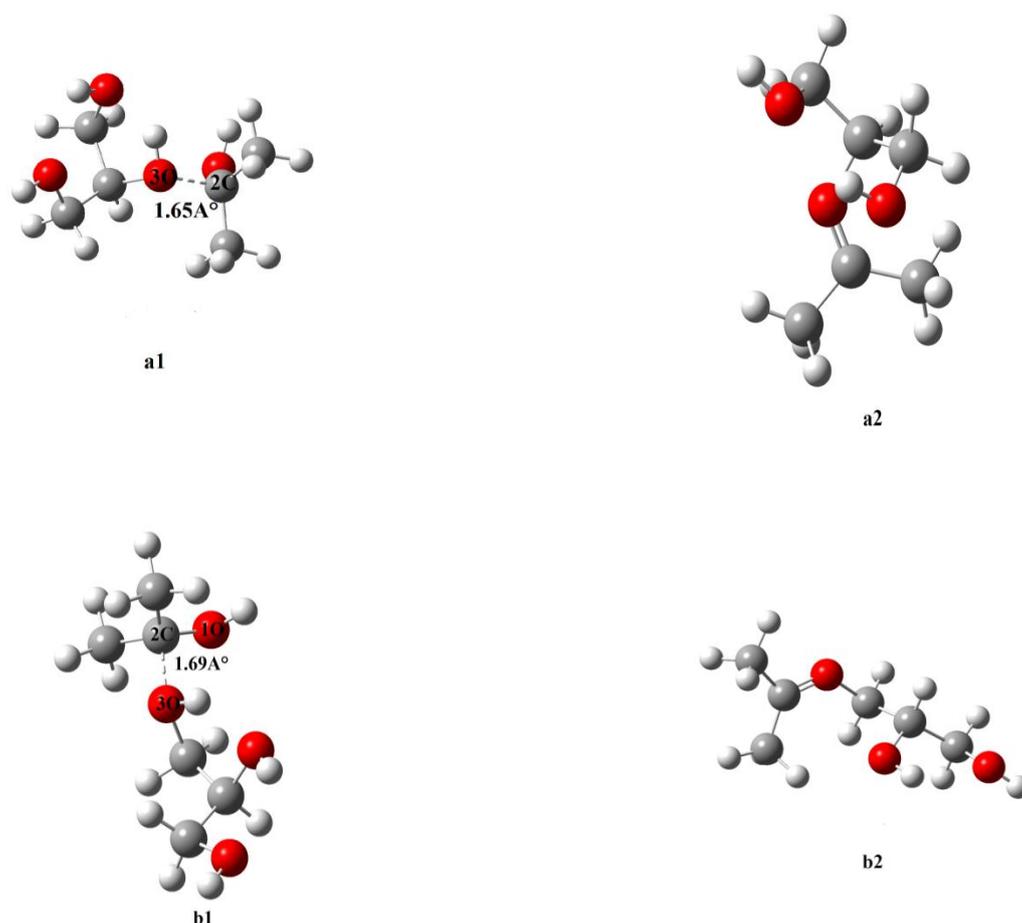
sous forme de carbocations ((a1), (b1)) et des intermédiaires oxoniums doublement lié avec un carbone ((a2), (b2)) représentés leurs énergies moléculaire dans le (tableau 8) et leurs structures dans la (figure 3).



**Schéma 10** : conversion des intermédiaires I1, II1, I4 et I5 en a1, b1, a2 et b2 après calculs (optimisation+fréquence) par B3LYP/6-31+G.

**Tab 8**:Energies des intermédiaires au niveau (DFT/B3LYP) 6-31+G (d, p).

Les intermédiaires	Les énergies (DFT/B3LYP) 6-31+G (d, p) en KJ/mol
(2,3dihydroxy propyl (2hydroxy propan-2-yl) oxonium(b1)	-1413204.534
(2,3dihydroxy propyl)propan-2-ylidene)oxonium (b2)	-1212491.522
(1,3dihydroxy propan-2-yl)(2-hydroxy propan-2-yl)oxonium (a1)	-1413145.913
(1,3dihydroxy propan-2-yl)( propan-2-yl)(prpan-2-ylidene)oxonium (a2)	-1212472.789



**Figure 03 :** Les géométries des intermédiaires d'acétalisation acétone glycérol en présence de Catalyseur

Les intermédiaire (a1) et (b1) sous formes d'ions oxoniums présenté par le GaussView 05 avec les distances des liaisons C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> respectivement de l'ordre de 1.43 Å, 1.50 Å pour l'intermédiaire (a1) et les distances des liaisons C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> respectivement de l'ordre de 1.43 Å, 1.51 Å pour l'intermédiaire (b1). Après l'optimisation effectué en utilisant DFT/B3LYP par la base 6-31+G (d,p) on remarque des diminutions des liaisons C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> à 1.35 Å de l'intermédiaire (a1) et 1.26 Å pour l'intermédiaire(b1), par contre on remarque des élongation des liaisons C<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> dont les distances sont de 1.65 Å pour (a1) et de 1.69 Å pour (b1). ce qui indique que les intermédiaire (a1) et (b1) sont des carbocations avec les énergies respectivement -1413145.913kj/mol et -1413204.534kj/mol.

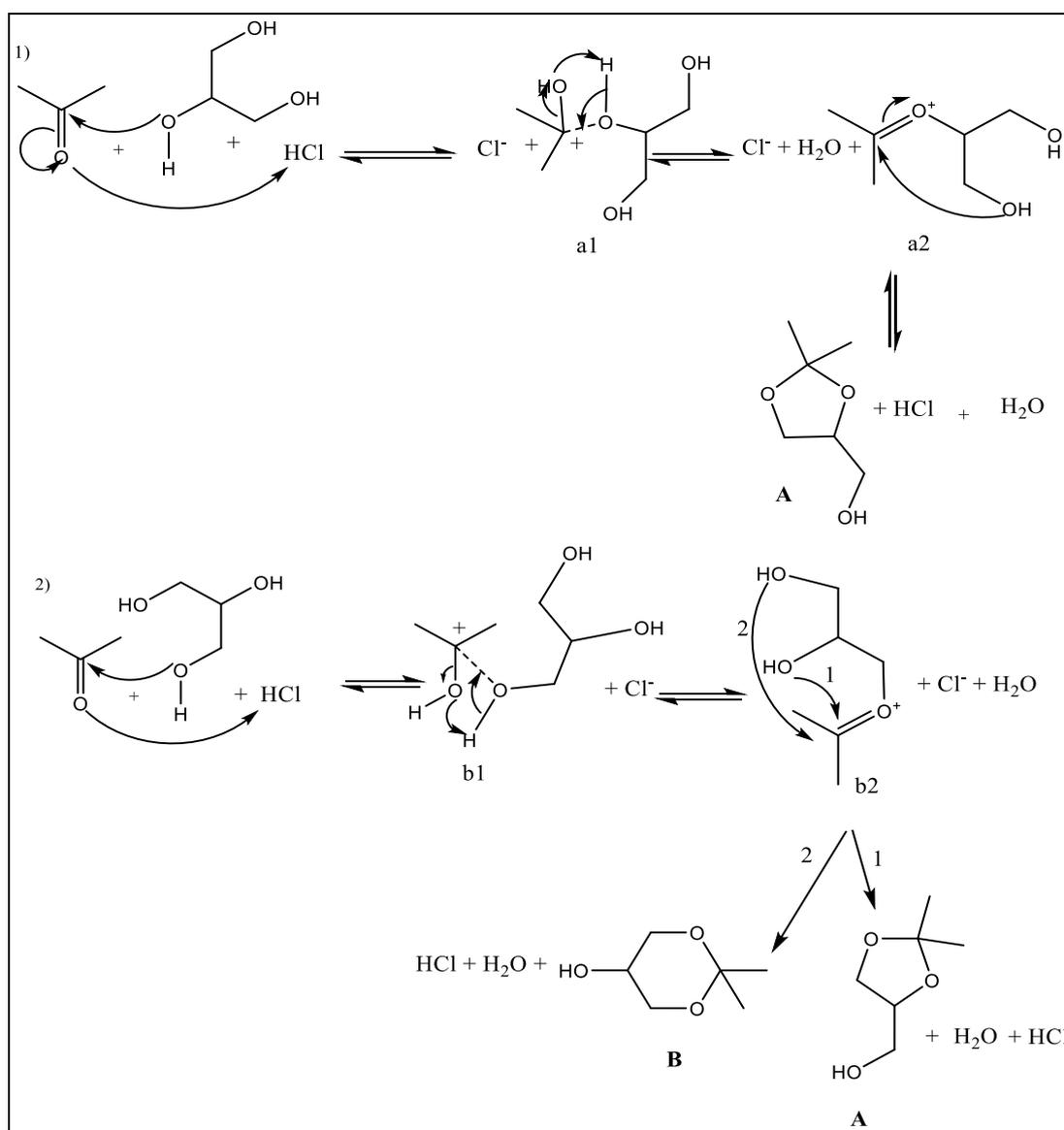
L'énergie des héli-acétals a diminué fortement de -1211578.979 kJ / mol pour (a) et -1211573.417 kJ / mol pour (b) car les héli-acétals sont plus stable que les composés

## Chapitre III : Étude Théorique De l'Acétalisation Acétone Glycérol

intermédiaires ioniques dont le classement selon les énergies moléculaires est suivant l'ordre  $b1 < a1 \text{ et } b2 < a2$ .

### III.4.1.2 Mécanisme réactionnel qui passe par intermédiaires (a1), (b1), (a2) et (b2) en présence de catalyseur ( $H^+$ )

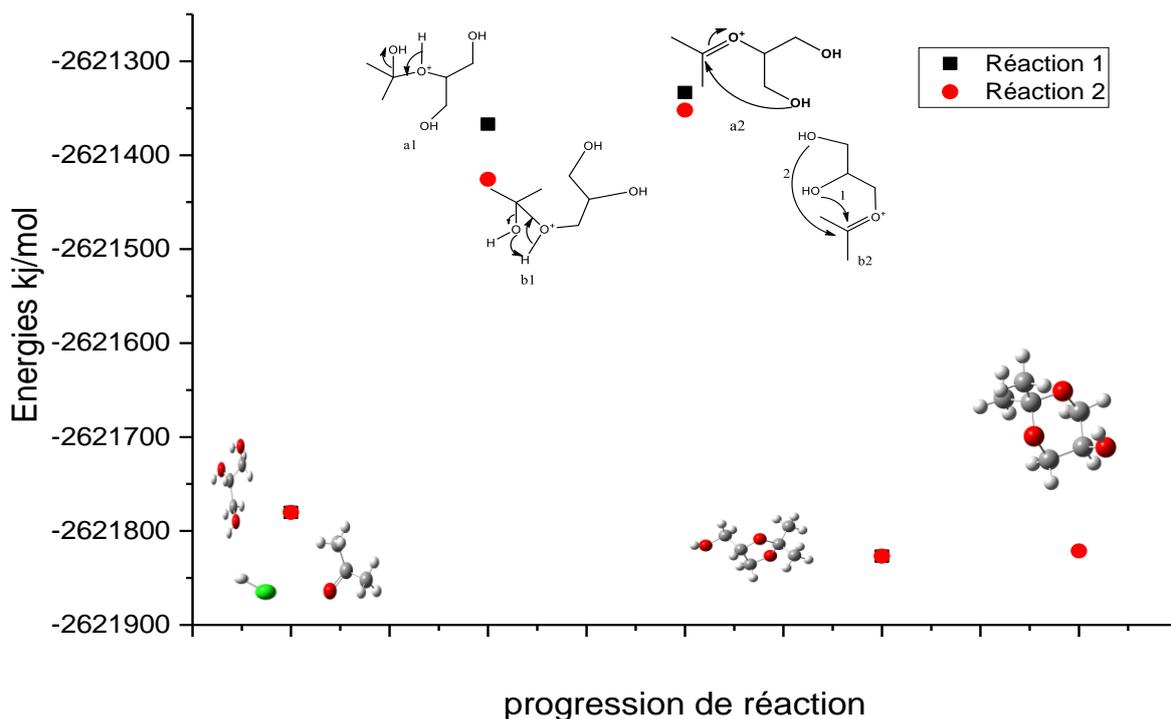
Sur la base des résultats d'étude des intermédiaires nous proposons le mécanisme dans le (Schéma 10) mentionnent le passage par les intermédiaires (a1), (b1), (a2) et (b2) en présence de catalyseur acide.



**Schéma 10:** Mécanisme réactionnel d'acétalisation acétone /glycérol en présence de catalyseur par intermédiaires de carbocation et d'oxonium.

### III.4.1.3 Profil énergétique présentant les intermédiaires carbocations et oxoniums d'acétalisation.

La figure 4 présente le profil énergétique de la réaction d'acétalisation pour produire les acétals (A) et (B) avec les intermédiaires carbocations (a1), (b1) les intermédiaires oxoniums (a2), (b2).

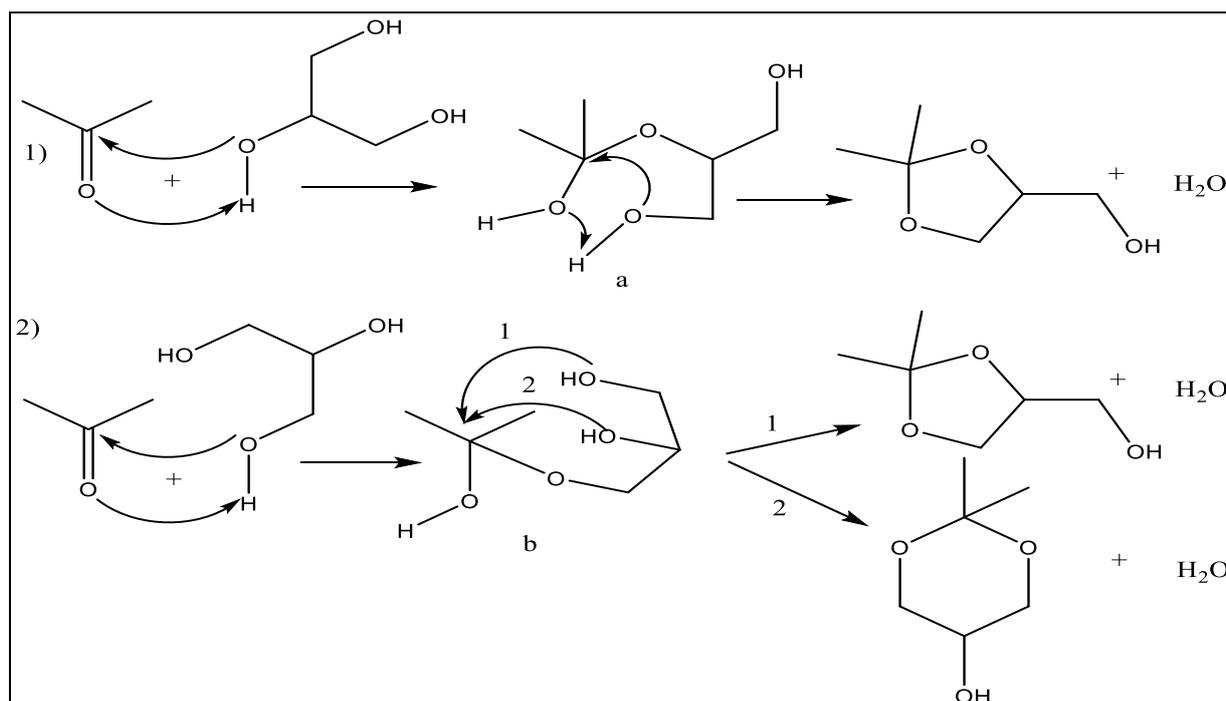


**Figure 04 :** profil énergétique présentant les intermédiaires carbocations et oxoniums d'acétalisation acétone glycérol en présence de catalyse.

### III.4.2 Acétalisation acétone glycérol en absence de catalyse :

#### III.4.2.1 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme d'acétalisation acétone glycérol en absence de catalyse représenté par la formation de l'hémiacétal (a) et (b) qui se fait à partir une réaction d'addition entre un groupement (OH) du glycérol sur la double liaison (C=O) de la propanone. La formation de des produits acétals se fait par cyclisation selon les chemins suivant; le chemin (1) produit un acétal cyclique à Cinq chaînon (solketal) ou le chemin (2) donne deux acétals cycliques à Cinq et six chaînon le solketal et 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol.



**Schéma 11 :** Mécanisme réactionnel d'acétalisation acétone glycérol en absence de catalyseur

**Tab 9:** Energies des intermédiaires de la réaction d'acétalisation acétone glycérol en absence de catalyse au niveau (DFT/B3LYP) 6-31+G (d, p).

Les intermédiaires	Les énergies (DFT/B3LYP) 6-31G+(d,p) en KJ/mol
2-((2-hydroxypropan-2-yl)oxy)propane-1,3-diol (a)	-1412193.829
3-((2-hydroxypropan-2-yl)oxy)propane-1,2-diol (b)	-1412227.521

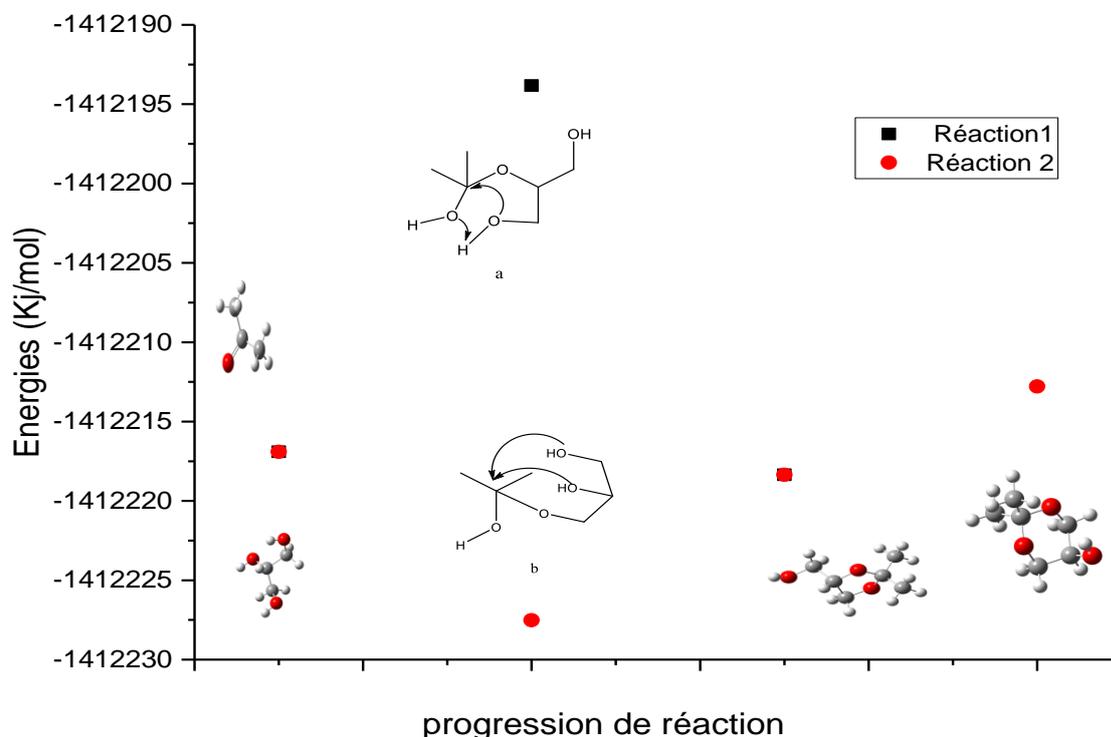
### III.4.2.2 profil énergétique présentant les intermédiaires héli-acétals

Les valeurs d'énergies (exprimé en KJ/mol) portées sur le tableau (Tab 8) sont utilisées pour l'établissement des diagrammes énergétiques pour chaque molécule (Figure 08).

On peut déduire à partir des diagrammes présentés les conclusions suivantes :

- ✓ Pour produire un produit acétal le mécanisme passe par la formation d'un héli-acétal (a) ou (b)
- ✓ Les composés (a), (b) considérés comme intermédiaire dans la réaction d'acétone et le glycérol
- ✓ Il est à constater que l'écart d'énergie le plus grande est présenté par la molécule (b) avec une valeur de -1412227.521 KJ/mol Ceci nous permet de dire que cette molécule est la plus stable par rapport la molécule (a).

- ✓ Les produits acétals et substrat d'acétone, même les intermédiaires (a) et (b). Sont des molécules neutres.



**Figure 05:** profil énergétique présentant les intermédiaires hémi-acétals d'acétalisation acétone glycérol en absence de catalyse.

### III.5 Étude des Stéréo-isomères des produits d'Acétalisation

Dans cette étude, on s'intéresse aux stéréo-isomères des produits acétals. Sachant que le produit solkatal contient un carbone asymétrique donc il peut se présenter en deux configurations (le (R) solketal et le (S) solketal). Le produit acétal 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol est un cycle à six atomes dont la conformation chaise est la plus stable peut aussi présenter en deux configurations selon la position du (OH) sur le carbone C5 soit en position axiale noté (ax) ou en position équatoriale noté (eq). Les calculs (optimisation des géométries et des fréquences) sont réalisés sur toutes les molécules isomères utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G + (d, p).

#### III.5.1 (ax) 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol :

Cet isomère dans son état non optimisé possède une conformation axiale, les distances des liaisons  $O_1...H$ ,  $O_3...H$ , et l'angle  $O_1C_3O_3$  sont respectivement de l'ordre de  $2.60 \text{ \AA}$  et  $3.27 \text{ \AA}$ ,  $111.26^\circ$ . L'optimisation fréquentielle de cet composé au niveau DFT / B3LYP 6-31+G (d, p) avec des liaisons  $O_1...H$  à une distance similaire de liaison que l'état non optimisé

## Chapitre III : Étude Théorique De l'Acétalisation Acétone Glycérol

et O<sub>3</sub>H réduit à 2.60 Å L'angle O<sub>1</sub>C<sub>3</sub>O<sub>3</sub> de 110.2° Concernant l'énergie à égale(-1211582.761kJ/mol).

### III.5.2 (eq) 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol :

La géométrie isomérisation équatorial de 2,2 diméthyl-1,3-dioxan-5-ol représenté par les distances interatomiques O<sub>1</sub>...H ,O<sub>3</sub>...H et l'angle O<sub>1</sub>C<sub>3</sub>O<sub>3</sub> sont de l'ordre de 3.96Å° et 3.97 et 111.24°, après l'optimisation les distances des liaisons sont réduit à 3.92 Å° et l'angle à 110.63° mais l'énergie augmente par 9.34324125 kJ/mol(E=-1211442.167 kJ/mol)

### III.5.3 (R) (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol :

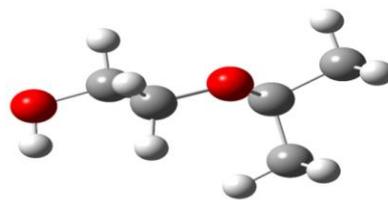
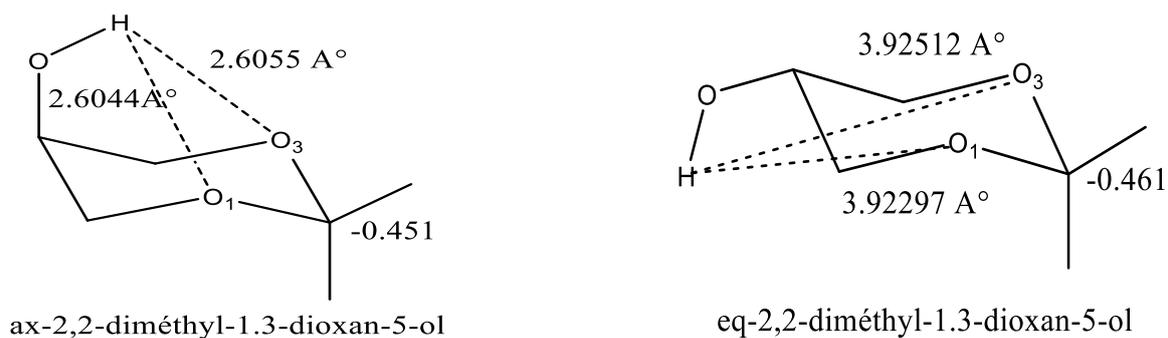
La configuration R de 2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol représente une chiralité (centre stéréo-gènes), cet énantiomère possède une distance de liaison O<sub>1</sub>...H=4.26 Å° et O<sub>3</sub>...H=2.23 Å°, un angle O<sub>1</sub>C<sub>3</sub>O<sub>3</sub>de 107.86° après l'optimisation, devient respectivement 3.90 Å°, 2.39 Å°, 105.86° et l'énergie à égale -1211587.823 kJ/mol

### III.5.4 (S) (2,2-Diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol :

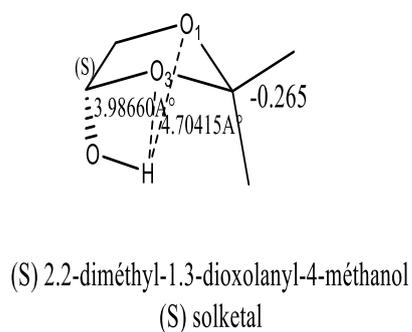
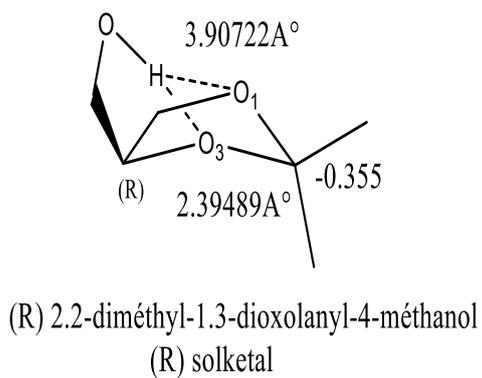
Cet isomère optique (S) représenter par les distances O<sub>1</sub>...H ,O<sub>3</sub>...H et l'angle de liaison O<sub>1</sub>C<sub>3</sub>O<sub>3</sub> sont de l'ordre de 4.05Å° et 3.91 Å° et 107.86° devient 4.70 Å°, 3.98 Å°, 105.38°, l'énergie de se système augmenté par 8.843625 KJ par rapport au stéréo-isomère de configuration (R).

**Tab 10 :** Energies, Distance O<sub>1</sub>...H et O<sub>3</sub>...H, Angle (O<sub>1</sub> C<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) des produits isomérisation au niveau (DFT/B3LYP) 6-31+G (d, p).

produits isomères	Energies KJ/mol	Distance O <sub>1</sub> ...H Å°	Distance O <sub>3</sub> ...H Å°	Angle (O <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )°
(eq) 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol	-1211442.167	3.92297	3.92512	110.63739
(S)Solketal	-1211578.979	4.70415	3.98660	105.38626
(ax)2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol	-1211582.761	2.6044	2.6055	110.20129
(R)Solketal	-1211587.823	3.90722	2.39489	105.86861

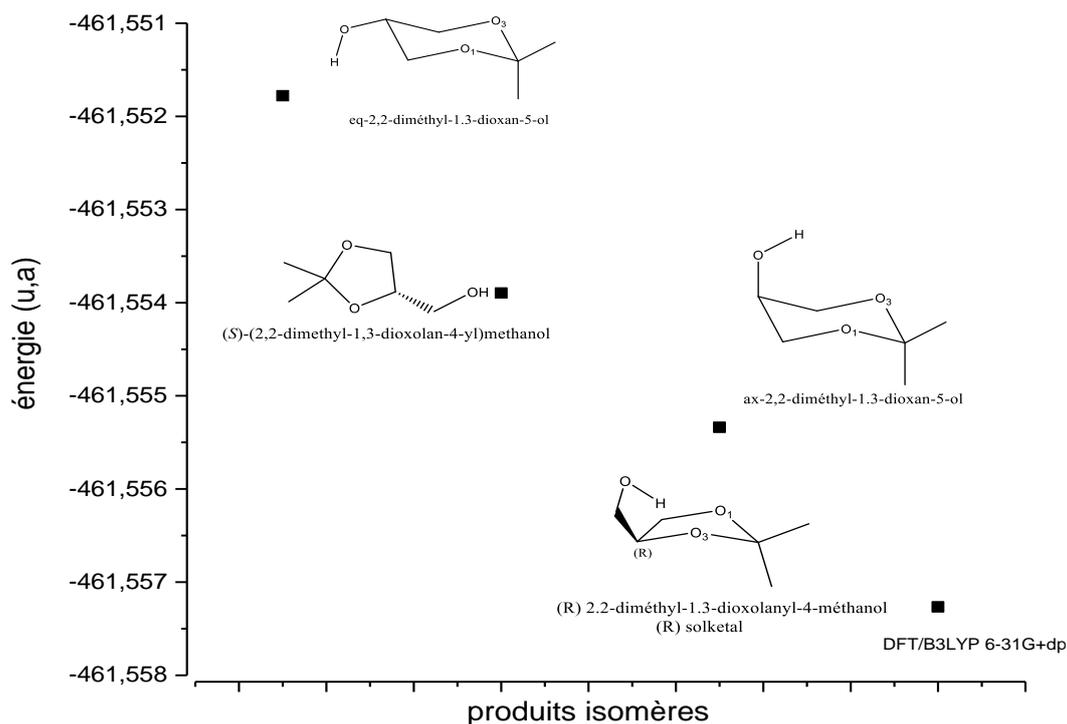


**Figure 06 :** la configuration (ax) et (eq) de 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol.



**Figure 07:** la configuration (S) et (R) de (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol.

- La stabilité de la structure d'une molécule est liée à des interactions intramoléculaires. l'optimisation avait la structure moléculaire la plus stable basée sur sa plus basse énergie<sup>85</sup>, donc le stéréo-isomère (R) (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol est plus stable que (S) (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl)méthanol et le conformère (ax)2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol plus stable que le conformère (eq)2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol ( fig.05).
- l'ordre de stabilité des isomères produits d'acétalisation de l'acétone avec le glycérol est donné en fonction des énergies moléculaires de chaque isomère:  $E((eq)2,2\text{-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol}) > E((S) (2,2\text{-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol}) > E((ax) 2,2\text{-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol}) > E((R)(2,2\text{-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl)méthanol})$  donc le produit le plus stable est l'isomère ((R)(2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl)méthanol) représenté dans la figure 8.



**Figure 08:** Diagramme d'énergie des produits isomères.

<sup>85</sup>MUHAMMAD YUSUF, et al. Ab initio Method on the Mechanism of Acetalization of 2-Methoxybenzaldehyde Using Halogen Acid Catalysts, Asian Journal of Chemistry. 1967. Vol, 31, no 5 .P, 982-986.

### III.5.5 Charge Mulliken des produits isomères :

L'analyse Mulliken est utilisée pour attribuer une électronégativité atomique aux produits isomères (acétals). Les charges atomiques selon Mulliken pour notre étude sont déterminées par la méthode DFT/B3LYP / 6-31+G (d, p) et sont rassemblés dans le Tableau 8.

Il est primordial de mentionner que :

- ✓ Les atomes C2 possèdent une charge négative dans tous les produits acétals avec des valeurs différentes.
- ✓ La charge de l'atome C2 dans Les produits acétals Équatorial et axial du 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol est les plus élevées de l'ordre de (-0.461) et (-0.451) par rapport à tous les isomères acétals. les atomes d'oxygènes O1 et O3 avec les charges -0.232 pour l'isomère équatorial et -0.270 C pour l'isomère axial ( fig.03) Les charge de C2 l'atome dans la molécule d'acétal (R)((2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol faible(-0.355) mais la configuration S possèdent une charge plus faible que R (-0.265) (fig.04). les acétals de configuration (R) et (S) du (2,2- diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl)méthanol possédant un atome de carbone C2 lié à deux atomes oxygènes (O1 et O3) avec une charge plus élevée que les oxygènes des isomères (ax) et (eq) du 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol. Pour l'isomère solketal de configuration (R) (O1=-0.371, O3= - 0.278) et de configuration (S) (O1= -0.307, O3= -0.296).
- ✓ Les atomes d'oxygène dans les quatre isomères (O19/O20) ont une valeur de charge négative plus élevée.
- ✓ Cependant, tous les atomes d'hydrogène présentent des charges positives nettes, mais dans des valeurs différentes.
- ✓ La présence d'une charge négative importante sur l'atome d'oxygène et la charge positive nette sur l'atome d'hydrogène est sous l'effet d'une interaction entre les oxygènes (O1 et O3) du cycle et l'hydrogène du groupement (OH).
- ✓ Le groupe OH de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1.3-dioxan-5-ol possède une charge important (-0.506) plus élevé que (eq) 2,2-diméthyle-1.3-dioxan-5-ol (-0.473)

**Tab 11** : Charges selon Mulliken des produits isomères.

Atome	La charge		Atome	La charge	
	ax-2,2-diméthyle-1.3-dioxan-5-ol	eq-2,2-diméthyle-1.3-dioxan-5-ol		(R) 2.2-diméthyle-1.3-dioxolan yl-4-méthanol	(S)-(2,2-diméthyle-1,3-dioxolan-4-yl)méthanol
<b>O1</b>	<b>-0.270</b>	<b>-0.232</b>	<b>O1</b>	<b>-0.278</b>	<b>-0.296</b>
<b>C2</b>	<b>-0.451</b>	<b>-0.461</b>	<b>C2</b>	<b>-0.355</b>	<b>-0.265</b>
<b>O3</b>	<b>-0.270</b>	<b>-0.232</b>	<b>O3</b>	<b>-0.278</b>	<b>-0.307</b>
<b>C4</b>	<b>-0.071</b>	<b>0.053</b>	<b>C4</b>	<b>0.382</b>	<b>0.142</b>
<b>C5</b>	<b>-0.217</b>	<b>-0.093</b>	<b>C5</b>	<b>0.123</b>	<b>0.119</b>
<b>C6</b>	<b>-0.071</b>	<b>0.053</b>	<b>C</b>	<b>0.018</b>	<b>0.051</b>
<b><u>OH</u></b>	<b>-0.506</b>	<b>-0.473</b>	<b><u>OH</u></b>	<b>-0.139</b>	<b>0.153</b>
<b><u>CH<sub>3</sub></u></b>	<b>-0.139</b>	<b>-0.110</b>	<b><u>CH<sub>3</sub></u></b>	<b>-0.402</b>	<b>- 0.271</b>
<b><u>CH<sub>3</sub></u></b>	<b>-0.445</b>	<b>0.490</b>	<b><u>CH<sub>3</sub></u></b>	<b>-0.195</b>	<b>0.364</b>
<b><u>OH</u></b>	<b>0.132</b>	<b>0.158</b>	<b><u>OH</u></b>	<b>0.357</b>	<b>0.344</b>

### Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons essayé d'apporter une aide générale sur les réactions d'acétalisation et leurs importance dans plusieurs domaines sensible sur la vie quotidienne coté environnement et industrielle coté économique. Dans le but de mieux comprendre ce type de réaction, on propose d'étudier une réaction d'acétalisation de l'acétone avec le glycérol une étude théorique utilise le Gaussian 09, le GaussView 5.0 et les méthodes de calcul principalement la DFT/ B3LYP avec la base 6-31+G (d, p).

Au cours de cette étude nous nous sommes intéressés en première étape, La modélisation de cette réaction servie de bon point départ à l'étude mécanistique de la réaction d'acétalisation acétone -glycérol. Dans toutes les structures étudiées réactifs, produits, et isomères, intermédiaires, les géométries ont été optimisées d'abord au niveau de calculs DFT/B3LYP 6-31+G (d, p) définies avec le logiciel Gaussian (09). Il serait donc nécessaire de rappeler les principaux résultats obtenus et qui peuvent se résumer ainsi :

- ✓  $\Delta E_1 < 0$  est l'énergie de réaction de formation du produit (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol et  $\Delta E_2 > 0$  est l'énergie de réaction de formation du produit 2,2-diméthyl-1,3-Dioxan-5-ol, résultats obtenus par les méthodes HF et DFT avec les bases B3LYP /6-31+G (d, p) et 6-31G (d, p). (2,2-diméthyl-1,3-Dioxolan-4-yl) méthanol est favorisé comme produit de réaction d'acétalisation acétone glycérol.
- ✓ Les résultats d'études du mécanisme d'acétalisation en milieu acide indiquent la formation d'intermédiaires de carbocations (a1, b1) et des oxoniums (a2, b2).
- ✓ Les résultats d'étude des intermédiaires en milieu acide montre une stabilité des intermédiaire b1 et b2 comparée aux intermédiaires a1 et a2 exprimée par les énergies  $E(b_1) > E(a_1)$  et  $E(b_1) > E(a_1)$  ce qui implique de le chemin réactionnel favorisé est (2) et le glycérol réagit préalablement avec le (OH) des C1 ou C3.
- ✓ Les résultats d'étude des intermédiaires en absence de catalyse acide montre une stabilité de l'intermédiaire héli acétal (b) comparée à intermédiaire héli acétal (a) exprimée par les énergies  $E(b) > E(a)$  ce qui implique de le chemin réactionnel favorisé est (2) et le glycérol réagit préalablement avec le (OH) des C1 ou C3.

## Conclusion Générale

---

- ✓ les résultats d'étude des stéro-isomères produits d'acétalisation indiquent la stabilité du stéréo-isomère (R) (2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl) méthanol par rapport aux stéréo-isomères.
- ✓ la stabilité des stéréo-isomères est liée à une interaction intramoléculaire entre le groupement (OH) et les oxygènes des cycles dioxanes et dioxolane.

## الملخص:

تعرض هذه المذكرة البيانات الحسابية الكمية المتعلقة بتفاعل أسيتون مع الجلسرين. يتم دراسة نهجي آلية تفاعل. تمت دراسة تفاعل الأستلة لتحديد مسار التفاعل الأكثر احتمالاً، والوسائط الأكثر احتمالاً، والمنتجات الأكثر احتمالاً باستخدام طرق الحساب الكمي وذلك بحساب التحسين الهيكلي مع الترددات. كما يتم عرض حسابات طاقات الجزيئات وأشكالها الهندسية. وجدنا أن آلية التفاعل تمر عبر وسائط ب كربون له شحنة موجبة (Ib، Ia)، و وسائط أكسونيوم (2b، 2a) ثنائي التكافؤ مع الكربون. المنتج المفضل و الأكثر إستقراراً هو 2،2-ثنائي ميثيل -1،3- ديوكسولان -4-يل مثنول بمقارنة مع 2،2-ثنائي ميثيل -1،3- ديوكسان -5-أول.

الكلمات المفتاحية: DFT؛ الأستلة، أسيتال، انصاف أسيتال.

## Résumé

Cette mémoire présente les résultats de calcul concernant la réaction d'acétalisation de l'acétone avec le glycérol. Deux approches mécanistiques sont étudiées. L'acétalisation a été étudiée pour établir la voie de réaction la plus probable, les intermédiaires les plus favorisés et les produits les plus favorisés à l'aide de méthodes de calcul quantique. Des calculs des énergies et des paramètres des structures sont également présentés. Il a été constaté que le mécanisme passe par des intermédiaires de carbocations (a1, b1) et d'oxoniums (a2, b2) bivalents ainsi le produit favorisé est 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl méthanol par rapport 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

**Mots clés :** acétalisation, hémi acétal, acétal, DFT.

## Abstract

This memory presents the computational data regarding the acetone acetalization reaction with glycerol. Two mechanistic approaches are studied. Acetalization has been studied to establish the most likely reaction pathway, most favored intermediates, and most favored products using quantum computation methods. Calculations of the energies and parameters of the structures are also presented. It was found that the mechanism passes through intermediates of carbocations (a1, b1) and oxoniums (a2, b2) bivalent thus the favored product is 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl methanol compared to 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol.

**Keywords:** acetalization, hemi-acetal, acetal, DFT.