

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par:

Hakkoum ahmed amin

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Chimie théorique et computationnelle

Thème :

***Etude théorique des produits stéréo-isomères de la
condensation de la propanone et le glycérol***

Soutenu le : 20/09/2022

Devant le jury composé de :

président	RAHMOUNI Ali	<i>Pr</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadreur	Alali Kouider	<i>MAA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	Missaoui Djilila	<i>MCB</i>	<i>Université de Saida</i>

**Année universitaire
2021/2022**



Remerciements

Je remercie en premier lieu « ALLAH » de m'avoir accordé la capacité De finir mon travail.

*J'exprime ma gratitude et remerciement au directeur de mon travail de recherche, Monsieur **Alali Kouider** pour l'aide, l'encouragement, l'encadrement et les conseils précieux qu'il m'a présenté.*

J'ai beaucoup apprécié sa patience et sa disponibilité.

Mon vif remerciement est adressé au directeur de mon stage pour l'aide et l'orientation qu'il a présentée à moi.

*Je tiens à remercier **Mr. Ali Rahmouni**, professeur et directeur du laboratoire, qui a eu l'honneur de présider le jury de cette thèse, et nous remercions également **Mme. Missaoui Djalila** d'avoir accepté d'étudier cette thèse.*

J'adresse aussi mes profonds remerciements aux enseignants du département et toute personne participant de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

HAKKOUM AHMED AMIN





Dédicace

Je dédie ce travail à :

- Mes chers parents, pour leur soutien durant toute ma vie.*
- Mes sœurs et mes frères, pour leur encouragement.*

Je dédie aussi ce travail, avec beaucoup de joie et d'estime, à mes amis

A tous ceux qui ont laissé une bonne impression dans mon cœur.

Et tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire de près ou de loin.

HAKKOU AHMED AMIN

Table de matière

<i>REMERCIEMENT</i>	-
<i>DEDICACE</i>	-
<i>TABLE DE MATIÈRE</i>	<i>IV</i>
<i>LISTE DES FIGURES</i>	<i>V</i>
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	<i>VI</i>
<i>LES ABERIVIATIONS</i>	<i>VII</i>
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	<i>01</i>

CHAPITRE I: Étude Bibliographie des Réactions d'Acétalisation des Carbonyles

I.1.Introduction	03
I.2. La réaction d`acétalisation	
I.3. Quelques exemples des réactions d`acétalisation	
I.3.1. Acétalisation des composés carboyl par les orthoesters	
I.3.2. Acétalisation des arylaldéhydes par les anhydrides d'acide	04
I.3.3. Acétalisation de composés carbonylés par des époxydes	
I.3.4. Acétalisation des aldéhydes par les oléfines	05
I.3.5. Acétalisation de composés α-méthylène-carbonyle activés	
I.3.6. Acétalisation du β-hydroxyester	
I. 3 .7. Acétalisation de composés carbonylés par des dérivés d'acide malonique	06
I.3.8. Acétalisation de composés carbonylés par des polyols	
I.3.9. Acétalisation du diacétylbenzène avec différents diols.	
I.3.10. Acétalisation de l'acétone avec du glycérol	07
I.3.11. Acétalisation de l'anisaldéhyde avec des 1,3,5-pentane triols	
I.3.12. Acétalisation du pentan-1,2,3,4,5-quantanol avec l'acétone	08
I.3.13. Cyclisation du D-glycose sur le β-D-glycopyranose droit et sur le α-D-lycopyranose gauche	
I.3.14. Acétalisation de carbonyles par des acides α-hydroxycarboxyliques	
I.4. Nomenclature des Produits d`Acetalisation carbonyles /glycérol	09
I.5. Quelques propriétés physico-chimique des dérivés dioxolanes et dioxane	
I.5. 1. Propriété de solvant.	10
I.5. 2. Volatilité	
I.5. 3. Hydrolyse en milieu acide	

I.5. 4. Stabilité vis-à-vis l'auto-oxydation	12
I.6. Intérêts et applications des produits acétals et cétals	14
I.6. 1. Synthèse Organique	
I.6. 2.Énergie.	
I.6. 3.Solvant	
I.6. 4.Envernement	
Référence	15

CHAPITRE II : Méthodologie

II.1. Généralité:	21
II I.1. Equation de Schrödinger	
II I.2. Approximation Born Oppenheimer	22
II.2. Les méthodes ab initio	23
II.2.1. Méthode de Hartree-Fock	
II .2.2. Méthode post-Hartree-Fock	
II .2.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	
II.3. Différents types de fonctionnelles	24
II.3.1. Les fonctionnelles locales (LDA)	
II.3.2. Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)	
II.3.3. Les fonctionnels hybrides	25
II.4. Calculs des propriétés moléculaires et électroniques	
II.4. 1. Optimisation de la géométrie	
II.4. 2. Réactivité chimique dans le cadre conceptuel de la DFT	26
II.4. 3. Descripteurs globaux	
II. 4.3.1 Le potentiel chimique	
II. 4.3.2. La dureté chimique et la mollesse globale	27
II. 4.3.3. Indice d'électrophilicité	
II. 5. Descripteurs locaux	
II. 5.1. Indices de Fukui	
II. 5.2. Mollesses locales	28
II. 5.3. Le pouvoir électrophile local	
II. 6. Principes théorique de la Résonance Magnétique Nucléaire	
II. 7. Analyse conformationnelle	29
II. 8. L'analyse NBO (Natural Bond Orbital)	32
Réfernce	

CHAPITRE III : Étude théorique du produit de réaction d`acétalisation acétone glycérol

III.1. Introduction	40
III.2. Étude théorique du produit de réaction d`acétalisation acétone glycérol	
III.3. Représentation des stéréoisomères produits d`acétalisation acétone glycérol	41
III.3. 1. Les isomères dioxolane.	42
III.3. 2. Les isomères Dioxanes	43
III.4. Description des produits d`acétalisation de l`acétone et le glycérol	
III. 4.1. Charge atomique selon le type de calculs NBO.	44
III. 4.2. Description structurale .	45
III. 4.2.1. Distances interatomiques	
III.4.2.2. Angles des liaisons des cycles des isomères dioxolanes et dioxanes	46
III.5. Analyse conformationnelle	48
III. 5.1. Le composé 1-3 Dioxolane	
III.5. 2. Le composé 1-3 Dioxane	51
III.6. Etude théorique par RMN ¹H et ¹³C	53
III.6. 1. Résultats et discussion de l`étude théorique par RMN ¹H et ¹³C	
III.6. 2. Discussions des résultats	61
III. 6.3. Étude comparative par spectroscopie RMN ¹³C .	63
III. 6.4. Interprétation du résultat RMN ¹³C expérimental	
Références	
Conclusions générales	
Résumé	

Liste Des Figures

- Figure 1 : σ -Potentiels calculés avec COSMO-RS pour les acétals/cétals deglycérol 1 – 4 (courbes vertes) et leurs plus proches voisins selon Hansen (courbes noires) ou COSMO-RS (courbes rouges). (a) Glycérol formal 1 (vert), dipropylène glycol (noir) et aniline (rouge). (b) Solketal 2 (vert), diéthylène éther monométhyle de glycol (noir) et lactate de butyle (rouge). (c) 1,2-méthylisobutylidène glycérol 3 (vert), tétrahydrofurane (noir) et lactate de butyle (rouge). (d) Acétal de benzaldéhyde glycérol 4 (vert), morpholine (noir) et aniline (rouge).** 10
- Figure 2 : Profils thermogravimétriques des acétals/cétals de glycérol 1 à 4 (lignes pleines) et du diméthylisobutylidène glycérol 19 (ligne pointillée) utilisés comme composé de référence pour séparer les COV des solvants non COV.** 11
- Figure 3 : effet du pH sur la vitesse d'hydrolyse du solcétal 2 déterminé par RMN ^1H à 25 ± 1 °C. Les lignes tracées correspondent à la modélisation cinétique de l'hydrolyse (pH 1,7 ▲ ; pH 2,5 • ; pH 3,5 ; pH 4,7 ◆).** 12
- Figure 4 : Échelle d'oxydabilité des solvants 1 à 4 montrant les BDE (bond dissociation energy) les plus faibles de chaque composé (en rouge) par rapport aux solvants de référence : limonène 20 et diméthyl isosorbide 19.** 13
- Figure 5 : surface d'énergie potentielle** 28
- Figure 6 : stéréoisomères dixolanes d'acétalisation acétone/glycérol** 37
- Figure 7 : stéréoisomères dixolanes d'acétalisation acétone/glycérol**
- Figure 8 : Les représentations optimisées par DFT/B3LYP 6-31+G(d, p) des produits isomères dioxolane.** 42
- Figure 9 : Coordonnée de balayage (angle de torsion $\text{O}_3\text{C}_4\text{-CH}_2\text{-OH}$) Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol** 48
- Figure 10 : Structure de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.**
- Figure 11 : Coordonnée de balayage (angle de torsion $\text{O}_3\text{C}_4\text{-CH}_2\text{-OH}$) Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.** 49
- Figure 12 : Structure de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol**
- Figure 13 : Coordonnée de balayage (angle de torsion $\text{C}_4\text{-CH}_2\text{-OH}\cdot\text{OH}$) Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol**

Figure 14 : Structure de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.	50
Figure 15 : Coordonnée de balayage (angle de torsion C ₄ .CH ₂ .OH.OH) Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère(R)2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	
Figure 16 : Structure de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	
Figure 17 : Coordonnée de balayage (angle de torsion C ₃ .C ₄ .OH.OH) Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	51
Figure 18 : Structure de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	
Figure 19 : Coordonnée de balayage (angle de torsion C ₃ .C ₄ .OH.OH) Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	
Figure 20 : Structure de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	52
Figure 21 : Structure de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol .	53
Figure 22 : spectre RMN ¹³ C de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	
Figure 23 : spectre RMN ¹ H de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.	54
Figure 24 : Structure de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	55
Figure 25: spectre RMN ¹³ C de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.	
Figure 26 : spectre RMN ¹ H de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	56
Figure 27 : Structure de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	57
Figure 28: spectre RMN ¹³ C de (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	
Figure 29: Spectre RMN ¹ H-(S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol-	58
Figure 30 : Structure de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	
Figure 31 : spectre RMN C ¹³ de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	
Figure 32 : spectre RMN ¹ H de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.	60
Figure 33: spectres RMN ¹³ C; (a) de réaction d'acétalisation des réactifs glycérol 1, acétone 2 et du produit (2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)-méthanol appelé solcétal 3, (b) spectres du (2,2 - diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)-méthanol, (c) spectres du glycérol pur, (d) spectres de l'acétone pure.	64

Liste Des Tableaux

Tableau 1 : énergies et propriétés moléculaires des isomères dioxolanes	42
Tableau 2 : énergies et propriétés moléculaires des isomères dioxanes	43
Tableau 3 : Charge NBO des produits isomères de type 1,3-Dioxolane	44
Tableau 4 : Charge NBO des produits isomères de type 1,3-Dioxane	
Tableau 5 : représente les Distances interatomiques des isomères 1,3- Dioxolanes	45
Tableau 6 : représente les Distances interatomiques des isomères 1,3- Dioxanes.	
Tableau 7 : représente les angles des cycles des isomères 1,3- Dioxolanes	46
Tableau 8 : Représente les Distances interatomiques des isomères 1,3- Dioxanes	
Tableau 9 : Représente les angles dièdres des 'isomères 1,3- Dioxolanes	47
Tableau 10 : Représente les angles dièdres des 'isomères 1,3- Dioxanes	
Tableau 11 : Energies, Distance O ₁ ...H des produits isomérisés au niveau (DFT/B3LYP) 6-31+G (d, p).	52
Tableau 12 : déplacement chimique de RMN carbone ¹³ C de l'isomère (ax) 2,2- diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	54
Tableau 13 : Déplacement chimique de RMN Hydrogène H de l'isomère (ax) 2,2- diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.	
Tableau 14 : déplacement chimique RMN de carbone ¹³ C de l'isomère (eq) 2,2- diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	55
Tableau 15 : déplacement chimique RMN de proton ¹ H de l'isomère (eq) 2,2- diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	56
Tableau 16 : Déplacement chimique RMN de carbone C ¹³ de l'isomère (S) 2,2- diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol	57
Tableau 17 : Déplacement chimique RMN de proton ¹ H de l'isomère (S) 2,2- diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol	58
Tableau 18 : Déplacement chimique RMN de Carbone ¹³ C de l'isomère(R) 2,2- diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol	59
Tableau 19 : Déplacement chimique RMN de proton ¹ H de l'isomère (R) 2,2- diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol.	60
Tableau 20 : comparative des résultats expérimentaux et théoriques en RMN ¹³ C des isomères dioxane .	65

Liste Des Schémas

<i>Schéma 1 : Acétalisation des carbonyles avec les alcools en milieu acide</i>	03
<i>Schéma 2 : Acétalisation des carbonyles par les orthoformiates</i>	04
<i>Schéma 3 : Acétalisation du p-chlorobenzaldéhyde avec de l'anhydride acétique.</i>	
<i>Schéma 4 : Réactions d'acétalisation de composés carbonylés par des dérivés d'oxiranne</i>	
<i>Schéma 5 : Acétalisation du méthanal en utilisant la réaction de Prins.</i>	
<i>Schéma 6 : Acétalisation de cétones aromatiques par des composés α-méthylène-carbonyle activés</i>	
<i>Schéma 7 : Acétalisation de l'acrylate de phényle par réaction de Baylis-Hillman</i>	
<i>Schéma 8 : Acétalisation de cétones par des dérivés d'acide malonique</i>	06
<i>Schéma 9 : Acétalisation du benzaldéhyde par le méthanol.</i>	
<i>Schéma 10 : Acétalisation du diacétylbenzène avec différents diols.</i>	07
<i>Schéma 11 : Acétalisation de l'acétone avec du glycérol.</i>	
<i>Schéma 12 : Acétalisation de l'ansaldéhyde avec des 1,3,5-pentane triols.</i>	
<i>Schéma 13 : Acétalisation du pentan-1,2,3,4,5-quantanol avec de l'acétone.</i>	08
<i>Schéma 14 : Cyclisation du D-glycose sur le β-D-glycopyranose droit et sur le α-D-glycopyranose gauche.</i>	
<i>Schéma 15 : Acétalisation de carbonyles par des acides α-hydroxycarboxyliques</i>	09
<i>Schéma 16: Cleavage of 1, 3-dioxolanes under acidic conditions.</i>	11
<i>Schéma 17 : Réaction d'acétalisation par acétone et glycérol.</i>	36

Liste Des Abréviations

UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée
MP2	Moller-Plesset de niveau 2
CI	Configuration-interaction
GGA	Approximation de gradient généralisée
LDA	Approximation de la densité locale
Meta-GGA)	Approximation du gradient méta-généralisé
B3LYP	Becke Lee-Yang-Parr à 3 paramètres
HF	Hartree-Fock
DFT	La théorie fonctionnelle de la densité
ax	Axial
eq	Equatorial
NAO	Natural Atomic Orbitals
NBO	Orbitales de liaison naturelles
NHO	Natural Hybrid Orbitals
CDCl ₃	chloroforme
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Otf	L'orthoformiate de trialkyle
Thf	Tétrahydrofuranne

Introduction Générale

Introduction générale

Bien que les réactions d'acétalisation et les produits (1,3-dioxolanes et 1,3-dioxanes) aient été réalisées avec une grande diversité de composés [1]. Les efforts de production des dérivés (acétals, et cétals) à l'échelle mondiale et spécialement le solketal sont en croissance continue les dernières années [2] mais les études théoriques de ce type de composés sont très peu. Le présent travail est une étude théorique des produits acétals cycliques de la réaction d'acétalisation de l'acétone et glycérol. Dans ce contexte le mémoire est réparti en trois chapitres.

Premier chapitre :

Intitulé étude bibliographique sur la réaction d'acétalisation. Ce chapitre expose :

- La réaction d'acétalisation des groupes carbonyles
- Un ensemble d'exemples des réactions d'acétalisations transformant les groupements carbonyles en forme acétals ou cétals cycliques et non cycliques
- Quelques propriétés de quelques dioxanes et dioxolanes
- L'impotence et les domaines d'application des dérivés acétals et cétals

Deuxième chapitre :

Nous présenterons brièvement les outils et points ciblés dans cette étude théorique :

- La méthode de calcul DFT
- Quelques propriétés moléculaires
- L'analyse conformationnelle
- Analyse spectroscopique RMN ^1H et ^{13}C

Troisième chapitre :

Ce chapitre présente une étude théorique des produits dioxanes et dioxolanes de la réaction d'acétalisation du carbonyl acétone par le triol glycérol. L'étude est une étude comparative entre les produits d'acétalisation :

- Des propriétés et des énergies moléculaires des produits isomères de la réaction de condensation de l'acétone et le glycérol
- Description des isomères cote charge atomique et structurale
- Des analyses conformationnelles de chaque isomère
- Une analyse spectroscopique RMN ^1H et ^{13}C des produits isomères
- Une simple étude comparative entre les résultats obtenus de l'analyse spectroscopique RMN ^{13}C des produits isomères théorique et le résultat d'une étude expérimentale par spectroscopie RMN ^{13}C de la réaction de condensation de l'acétone et le glycérol

On terminera ce mémoire par une conclusion.

Chapitre 1

***Étude Bibliographie des
Réactions d'Acétalisation des
Carbonyles***

I. 1.Introduction :

L'industrie des produits chimique s'oriente de plus en plus vers ce qu'on appelle les bio-solutions, comme issus de secours à la raréfaction des ressources fossiles et les émissions de gaz à effet de serre, et dans le cadre de son engagement au développement durable. Les produits dits bio-solvants sont une classe de produits chimiques de base qui représentent un marché mature. [3]. Ils sont obtenus à partir des matières premières d'origine naturelle dits les biomasses [4] et connaissent une demande accrue en raison des contraintes réglementaires qui restreignent l'utilisation d'un large nombre de solvants organiques. Les acétals et cétales obtenus par acétalisation des composés carbonylés et le glycérol sont prometteurs et une alternative potentielle à certains solvants nocifs tels que les éthers de glycol et l'aniline [5].

I. 2.La réaction d'acétalisation :

L'acétalisation dans le cas général est une réaction entre un alcool et un carbonyle en présence d'un catalyseur acide (schéma1).

Les noms de l'intermédiaire et du produit final dépendent du carbonyle initial. Lorsque le carbonyle de départ est un aldéhyde, l'intermédiaire est un hémiacétal et le produit final est un acétal. Si le carbonyle initial est une cétone, l'intermédiaire est un hémicétal et le produit final est un cétal. L'utilisation des termes hémiacétal et acétal pour tous les carbonyles est de plus en plus courante.

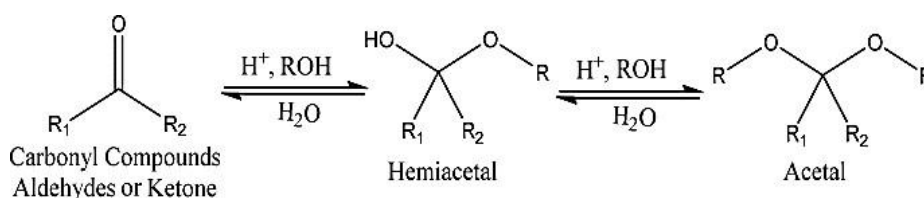


Schéma 1: Acétalisation des carbonyles avec les alcools en milieu acide

I. 3.Quelques exemples des réactions d'acétalisation [6] :

I. 3. 1 Acétalisation des composés carbonyl par les orthoesters :

Les acétals sont obtenus avec de bons rendements par traitement des aldéhydes et des cétones avec l'orthoformiate de trialkyle et l'alcool correspondant en présence de $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le catalyseur est utilisé pour la synthèse de diméthylacétals et de diéthylacétals [7]. Les orthoformiates utilisés sont le trifluorométhane sulfonate de cérium $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ [8] et l'acide perchlorique adsorbé sur silice gelée [9].

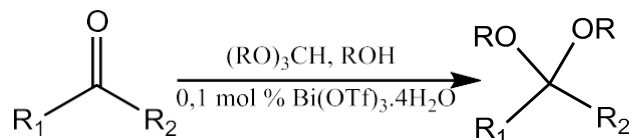


Schéma 2 : Acétalisation des carbonyles par les orthoformiates

I. 3. 2 Acétalisation des arylaldéhydes par les anhydrides d'acide :

Des réactions d'acétalisation condensées impliquant le p-chlorobenzaldéhyde et l'anhydride acétique, ont été réalisées en présence d'un nano-matériau MCM-41-SO₃H dans un milieu hétérogène sans solvant à température ambiante conduisant à la formation du diacétylacétal associé avec d'excellents rendements [10].

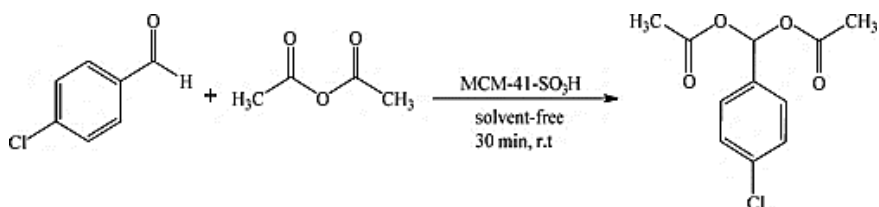


Schéma 3 : Acétalisation du p-chlorobenzaldéhyde avec de l'anhydride acétique.

I. 3. 3 Acétalisation de composés carbonylés par des époxydes :

Une réaction d'acétalisation catalysée en présence d'acides de Lewis à température ambiante a été réalisée impliquant une cycloaddition d'oxiranes avec des dérivés carbonylés [11, 12].

De plus, il a été montré que les réactions de cycloaddition des oxiranyl dicétones avec différents aldéhydes étaient diastéréosélectives. Les auteurs ont obtenu des cis-disubstitués-1,3-dioxolanes avec d'excellents rendements en présence d'ytterbium(III) sous forme de trifalate Yb(OTf)₃ [13, 14].

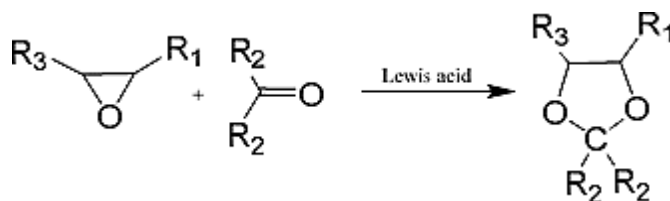


Schéma 4 : Réactions d'acétalisation de composés carbonylés par des dérivés d'oxirane

I. 3. 4. Acétalisation des aldéhydes par les oléfines :

La réaction de Prins implique la condensation d'oléfines avec des aldéhydes en milieu acide avec divers 1,3-diols, 1,3-dioxanes et alcools insaturés. La réaction du 2-méthylprop-1-ène avec le formaldéhyde en présence d'acide sulfurique aqueux donne le 4,4-diméthyl-1,3-dioxane comme produit principal [15].

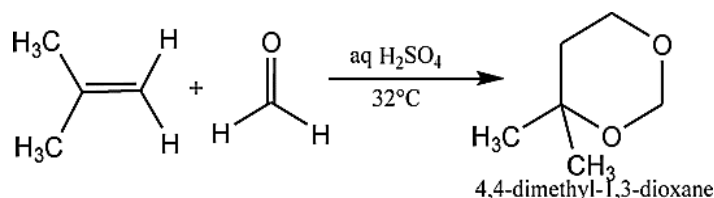


Schéma 5: Acétalisation du méthanal en utilisant la réaction de Prins.

I. 3. 5. Acétalisation de composés α -méthylène-carbonyle activés :

Les réactions d'acétalisation du formaldéhyde avec le groupement méthylène des cétones aromatiques, catalysées par l'acide polystyrènesulfonique en milieu aqueux, sous micro-ondes, a permis la production de dérivés de 1,3-dioxane avec des rendements élevés [16].

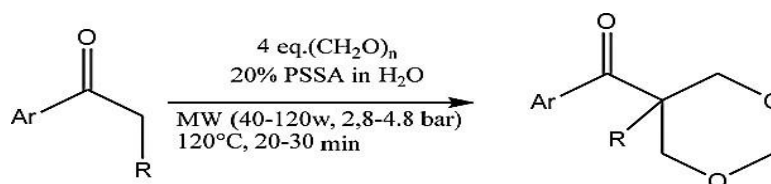


Schéma 6 : Acétalisation de cétones aromatiques par des composés α -méthylène-carbonyle activés

I. 3. 6. Acétalisation du β -hydroxyester :

Une méthode importante pour la synthèse des 1,3-dioxanes consiste à utiliser la réaction de Baylis-Hillman. Le processus de cette réaction d'acétalisation implique la réaction de l'acrylate de phényle avec l'acétaldéhyde en présence de DABCO comme catalyseur formant un β -hydroxyester comme intermédiaire, qui se cyclise avec l'acétaldéhyde pour donner un dérivé du 5-méthylène-1,3-dioxane-4-onène [17].

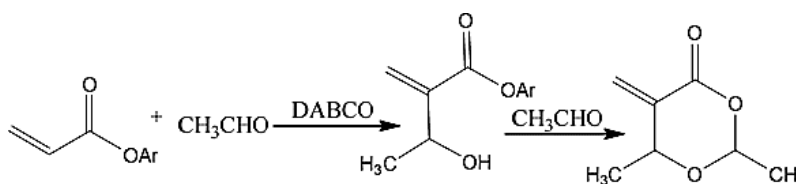


Schéma 7 : Acétalisation de l'acrylate de phényle par réaction de Baylis-Hillman.

I. 3. 7. Acétalisation de composés carbonylés par des dérivés d'acide malonique :

La réaction d'acétalisation des composés carbonylés avec les dérivés de l'acide malonique en présence d'anhydride acétique en milieu acide produit des dérivés de l'acide de Meldrum qui sont des dérivés de la 1,3-dioxanne-4,6-dione [18]. Les dérivés d'acide Muldrum sont d'une importance pertinente en tant que réactif et intermédiaire dans la synthèse organique avec antibactérien réactivité [19, 20].

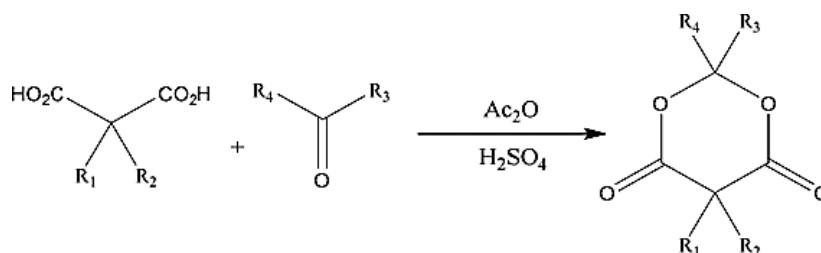


Schéma 8 : Acétalisation de cétones par des dérivés d'acide malonique.

I. 3. 8. Acétalisation de composés carbonylés par des polyols :

La réaction des composés carbonylés avec des 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 supportant des métaux tels que le gallium sous forme de GaCl₃, a une efficacité d'acétalisation du benzaldéhyde avec Méthanol [21].

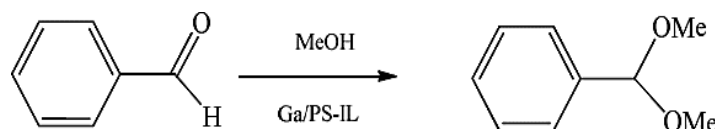


Schéma 9 : Acétalisation du benzaldéhyde par le méthanol.

I. 3. 9. Acétalisation du diacétylbenzène avec différents diols :

L'acétalisation des composés carbonylés par les dérivés diols produit des composés oxygénés Les hétérocycles de type 1,3-dioxacyclique. La taille de la forme hétérocycle dépend de la position du groupe hydroxy de l'alcool. Les 1,2-diols produisent du 1,3-dioxolane [22, 23] les 1,3-diols produisent des 1,3-dioxanes [24] et les 1,4-diols produisent du 1,3-dioxépane, si la réaction d'acétalisation est effectuée avec une cétone cyclique le produit sera un dérivé du spiro composés [25]. Les travaux montrent l'application régiosélective de l'acétalisation des 1,2-diols de dérivés glucidiques [26].

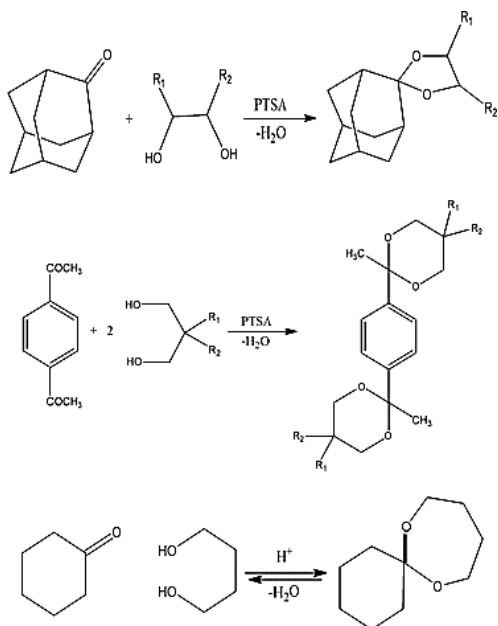


Schéma 10 : Acétalisation du diacétylbenzène avec différents diols.

I. 3. 10. Acétalisation de l'acétone avec du glycérol :

L'acétalisation de 1,2,3-triols avec des composés carbonylés en l'absence d'encombrement produit un mélange de 5-hydroxyméthyl-1,3-dioxane et de 5-hydroxy-1,3-dioxolane avec une sélectivité pour les 1,3-dioxolanes dérivés selon les conditions opératoires, l'exemple le plus connu et le plus étudié est l'acétalisation du glycérol avec la propanone [27].

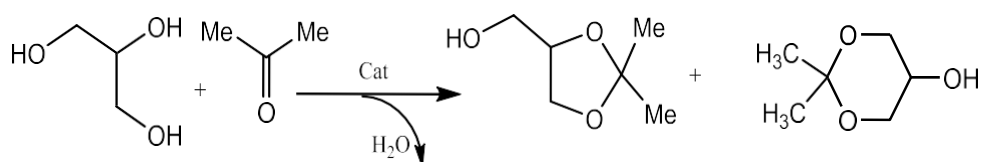


Schéma 11 : Acétalisation de l'acétone avec du glycérol.

I. 3. 11. Acétalisation de l'anisaldéhyde avec des 1,3,5-pentane triols :

L'acétalisation diastéréosélective des 1,3,5-triols est une stratégie générale pour la génération de polycétides [28].

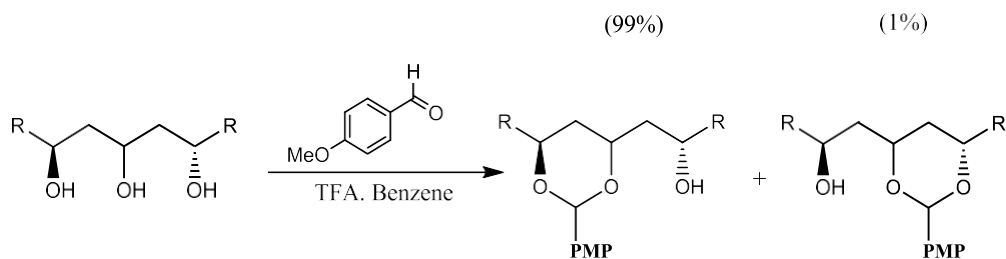


Schéma 12 : Acétalisation de l'anisaldéhyde avec des 1,3,5-pentane triols.

I. 3. 12. Acétalisation du pentan-1,2,3,4,5-pentanol avec l'acétone :

L'acétalisation des carbonyles par les polyols dont le nombre de groupes hydroxy est supérieur à trois, se fait par la formation de dérivés de 1,3-dioxolane. Ces réactions sont étudiées pour la production d'acétals de sucre avec une variété de méthodes et de catalyseurs [29], l'acétalisation des glucides et des inositols [30]. L'acétalisation de la propanone par le xylitol (pentan-1,2,3,4,5-pentanol) est représentée sur le schéma 13 [31].

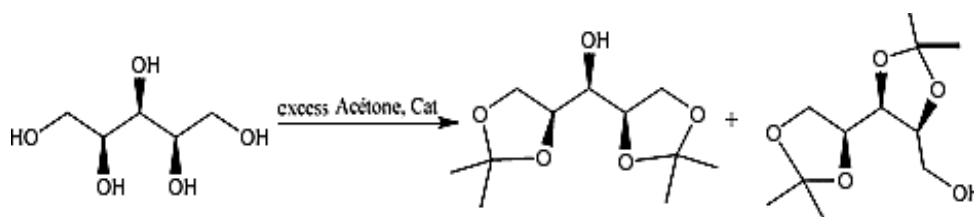


Schéma 13 : Acétalisation du pentan-1,2,3,4,5-pentanol avec de l'acétone.

I. 3. 13. Cyclisation du D-glycose sur le β -D-glycopyranose droit et sur le α -D-glycopyranose gauche :

La réaction d'hémi-acétalisation s'effectue entre un groupe carbonyle et un groupe hydroxy de la même molécule, conduisant à un produit hémiacétal cyclique ($-\text{CHOH}-\text{O}-\text{C}$) par addition nucléophile sur la double liaison carbonyle. Le carbone du carbonyle est un centre stéréogène après cyclisation. Il est appelé carbone anomérique et donne la possibilité d'avoir deux stéréoisomères (deux épimères ou deux anomères). Ce type de réaction s'observe dans les sucres, qui peuvent exister en équilibre entre une forme linéaire et plusieurs formes cycliques. Le D-glycose est représenté sur le schéma 16 en milieu acide en équilibre avec les deux formes cycliques β -D-glycopyranose et α -D-glycopyranose [32].

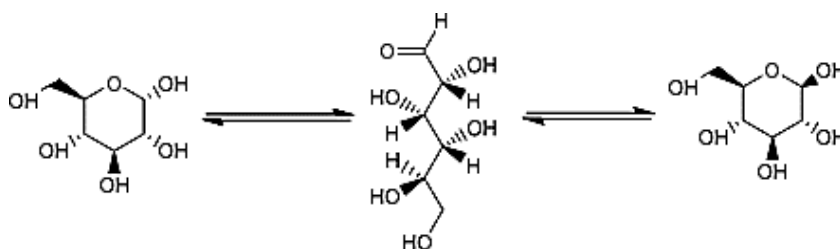


Schéma 14 : Cyclisation du D-glycose sur le β -D-glycopyranose droit et sur le α -D-glycopyranose gauche

I. 3.14. Acétalisation de carbonyles par des acides α -hydroxycarboxyliques :

L'acétalisation des composés carbonylés par les acides α -hydroxycarboxyliques est catalysée par l'iode dans le tétrahydrofurane comme solvant. Cette méthode permet d'accéder

facilement aux 1,3-dioxolanones optiquement actives. Cette acétalisation est réalisée avec des aldéhydes et de l'acide lactique et de l'acide mandélique [33].

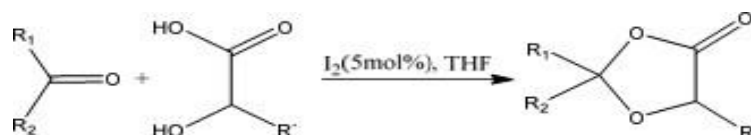


Schéma 15 : Acétalisation de carbonyles par des acides α -hydroxycarboxyliques.

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

La dénomination des composés chimiques a rencontré des difficultés, car de nombreux noms ont été utilisés pour les mêmes composés, qui ont été obtenus par la chimie des produits de condensation du glycérol avec des aldéhydes et des cétones pour donner des anneaux. 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 [34-35]. 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. Quelques propriétés physico-chimique des dérivés dioxolanes et dioxane

Les composés acétals et cétales présentent des potentialités en tant que solvants biosourcés et donc leurs propriétés physiques et chimiques sont pertinentes. Les propriétés de solvant proprement dites sont évaluées par les paramètres traditionnels de Hansen et les plus modernes Approche COSMO-RS [36]. Un intérêt particulier a également été porté à la volatilité qui déclenche souvent le choix d'un solvant selon les conditions opératoires. Enfin, les stabilités vis-à-vis de les milieux acides et la propriété de l'auto-oxydation sont.

I. 5.1. Propriété de solvant :

Un solvant ou un solvant est un liquide ou un gaz qui dissout des solutés solides, liquides ou gazeux, ce qui donne une solution. L'eau est l'un des solvants les plus courants dans la vie quotidienne. La plupart des autres solvants couramment utilisés sont des produits chimiques organiques (c'est-à-dire qu'ils contiennent du carbone et de l'hydrogène), et ces solvants sont appelés solvants organiques. Les solvants ont généralement un point d'ébullition bas et s'évaporent facilement ou peuvent être isolés par distillation, laissant derrière eux des solutés. Pour faire la distinction entre un solvant et un soluté, les solvants sont généralement présents en grandes proportions. Les solvants peuvent être utilisés pour extraire les matières solubles du soluté. Le premier exemple de ceci est de faire bouillir du café ou du thé dans de l'eau. Les solvants sont généralement des fluides clairs et incolores et la plupart ont une odeur caractéristique.

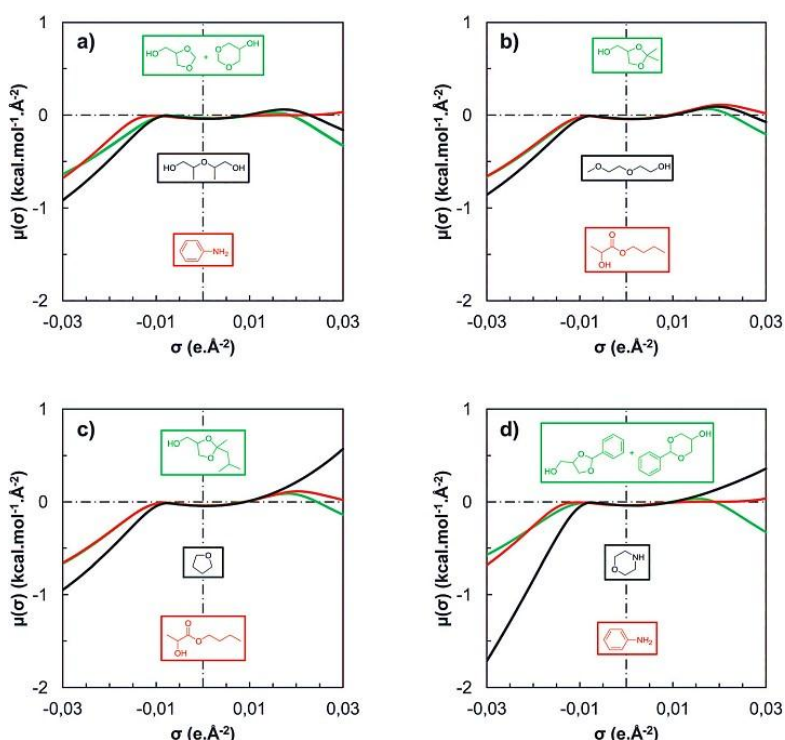


Figure 1 : σ -Potentiels calculés avec COSMO-RS pour les acétals/cétals de glycérol 1 – 4 (courbes vertes) et leurs plus proches voisins selon Hansen (courbes noires) ou COSMO-RS (courbes rouges). (a) Glycérol formale 1 (vert), dipropylène glycol (noir) et aniline (rouge). (b) Solketal 2 (vert), diéthylène éther monométhyle de glycol (noir) et lactate de butyle (rouge). (c) 1,2-méthylisobutylidène glycérol 3 (vert), tétrahydrofuranne (noir) et lactate de butyle (rouge). (d) Acétal de benzaldéhyde glycérol 4 (vert), morpholine (noir) et aniline (rouge).

I. 5.2. Volatilité :

La volatilité est la mesure de la capacité d'une substance à se vaporiser. Il s'agit d'un paramètre important pour définir la qualité d'un carburant. Le terme est principalement appliqué aux liquides ; cependant, il peut être aussi utilisé pour décrire le processus de sublimation qui est associé à des substances solides, telles que la glace carbonique (dioxyde de carbone solide) et le chlorure d'ammonium qui peuvent passer directement de l'état solide à l'état gazeux sans devenir liquide.

La figure ci-dessous nous le montre.

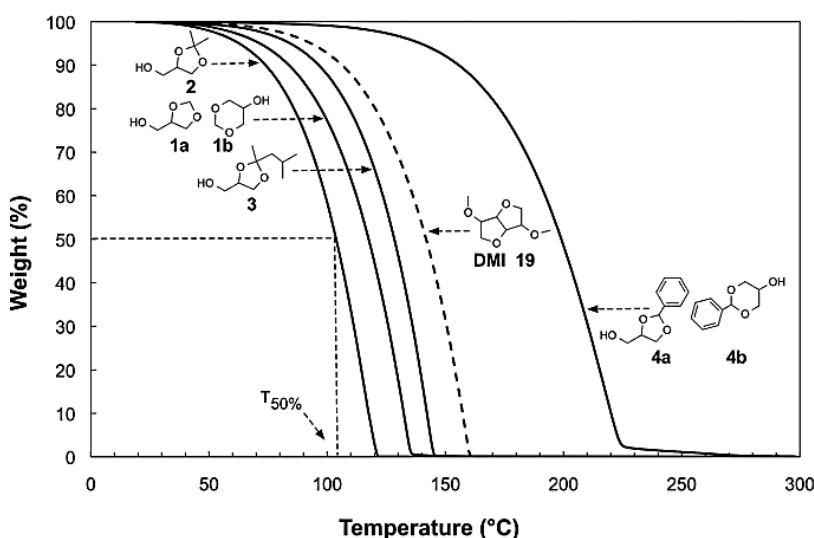
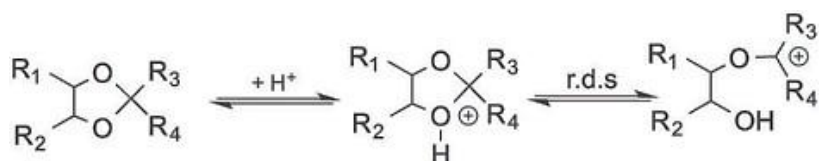


Figure 2 : Profils thermogravimétriques des acétals/cétals de glycérol 1 à 4 (lignes pleines) et du diméthylisorbide 19 (ligne pointillée) utilisés comme composé de référence pour séparer les COV des solvants non COV.

I. 5.3. Hydrolyse en milieu acide :

L'hydrolyse est un type de réaction de décomposition dans laquelle l'un des réactifs est l'eau. Habituellement, l'eau est utilisée pour rompre les liaisons chimiques dans d'autres réactifs. Le terme vient du préfixe grec hydro - (signifiant arroser) avec hydrolysate (signifiant séparer). L'hydrolyse peut être considérée comme l'inverse de la réaction de condensation, dans laquelle deux molécules se combinent, produisant de l'eau comme l'un des produits..

Parmi les exemples évidents, comme le montre l'équation suivante :



Schema 16 : Cleavage of 1,3-dioxolanes under acidic conditions.

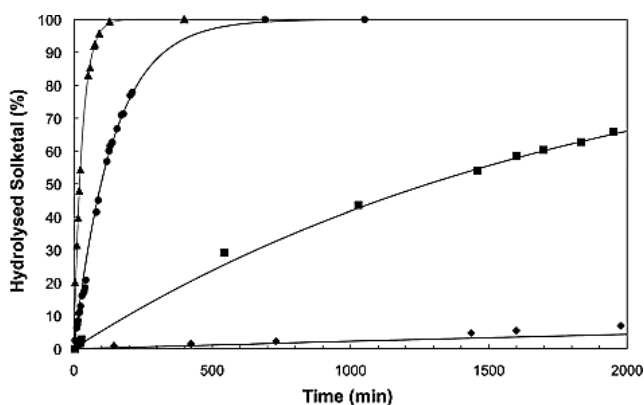


Figure 3 : effet du pH sur la vitesse d'hydrolyse du solcétal 2 déterminé par RMN 1H à 25 ± 1 °C. Les lignes tracées correspondent à la modélisation cinétique de l'hydrolyse (pH 1,7 ▲ ; pH 2,5 ● ; pH 3,5 ■ ; pH 4,7 ◆).

I. 5.4. Stabilité vis-à-vis l'auto-oxydation :

Auto-oxydation C'est la combustion lente et ininflammable de matériaux par oxydation, par exemple par contact direct d'une substance avec de l'oxygène (comme dans l'air) à des températures normales, dans laquelle la catalyse se produit spontanément et spontanément, également appelée oxydation spontanée.

Voici le rôle des antioxydants : si une molécule perd un électron transformé en radical libre, les antioxydants interviennent pour donner un électron à ce radical, lui redonnant ainsi son état stable.

La figure ci-dessous donne un BDE (énergie de dissociation des liaisons) inférieur pour chaque composé (en rouge) par rapport aux solvants.

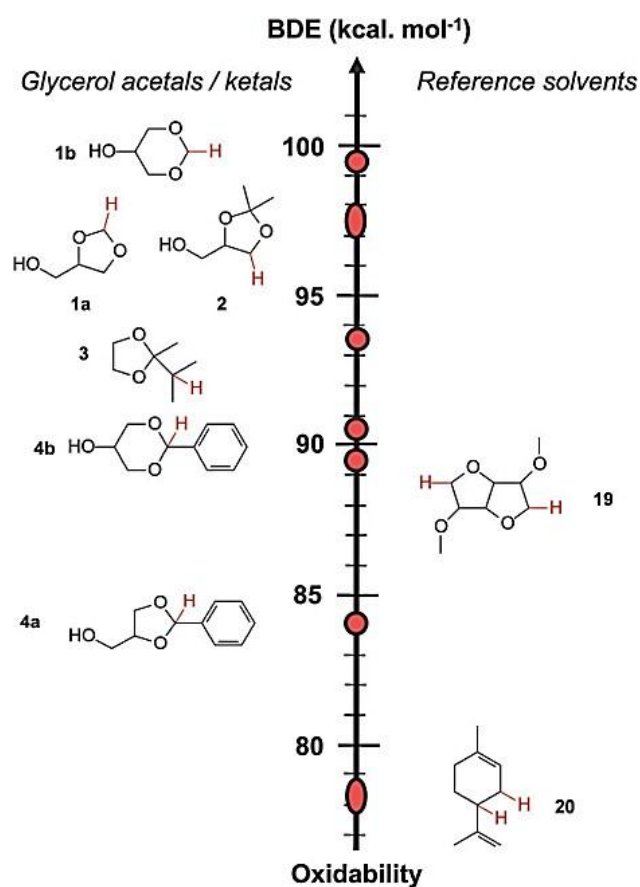


Figure 4 : Échelle d'oxydabilité des solvants 1 à 4 montrant les BDE (bond dissociation energy) les plus faibles de chaque composé (en rouge) par rapport aux solvants de référence : limonène 20 et diméthyl isorbide 19.

I. 6. Intérêts et applications des produits acétals et cétales :

L'intérêt et les applications des dérivés (acétals et cétales) est spécialement les dioxanes et les dioxolanes peut être résumé dans les domaines suivants :

I. 6. 1. Synthèse Organique :

La réalisation d'une régiosélectivité inhérente aux profils intermoléculaires présentés par divers dérivés monosaccharidiques contrôlés par réaction d'acétalisation des 1,2-diols. Les produits d'acétalisation sont utilisés comme intermédiaires réactionnels ou produits finaux en chimie fine et dans le domaine de la synthèse organique générale [37-38].

I. 6. 2. Énergie :

Les acétals et notamment le solkétal ou 5-hydroxyméthyl-1,3-dioxane tirent leur importance majeure récente de leur utilisation dans le domaine de l'énergie. Ces produits peuvent être utilisés comme additifs de carburant pour améliorer les propriétés d'écoulement à froid des carburants liquides transportés [39,40], améliorer le point d'éclair, afin de réduire la viscosité et d'augmenter le pouvoir anti-détonant, aider à réduire la formation de gomme et améliorer la stabilité à l'oxydation. [41].

I. 6.3. Solvants :

Les acétals sont couramment utilisés comme solvants pour remplacer les COV [42,43] dans plusieurs applications à grande échelle, telles que les peintures, ou pour la préparation de diverses formulations et produits industriels, tels que les encres, les produits de nettoyage, les liquides de refroidissement, les additifs injectables, la distribution contrôlée. Systèmes pour médicaments, pesticides, ingrédients dans les parfums et produits chimiques aromatiques [44], et intermédiaires ou produits finaux dans les procédés pétrochimiques [47b], pharmaceutiques [45] de chimie fine [46] et dans la chimie pétrolière [47].

I. 6.4. Environnement :

Plusieurs acétals tels que le mélange de 1,3-dioxan-5-ol et de 1,3-dioxolanyl-4-méthanol à savoir le Glyphoral ont montré un comportement non toxique qui lui confère une importance majeure dans diverses applications. Les homo et copolymères contenant des cycloacétals ont été étudiés pour être utilisés comme additifs aux polymères commerciaux pour améliorer leur biodégradabilité et faciliter le traitement des déchets [48, 49]. De plus, les acétals sont utilisés pour réduire les émissions nocives provenant de la combustion de carburant [50].

- [1] Showler, AJ et Darley, PA (1967). Produits de condensation du glycérol avec les aldéhydes et les cétones. m-dioxan-5-ols 2-substitués et 1,3-dioxolane-4-méthanols. *Revue chimique*, 67 (4), 427-440.
- [2] Santos-Vieira, IC, Mendes, RF, Almeida Paz, FA, Rocha, J., & Simões, MM (2021). Production de solkétal via une acétalisation sans solvant du glycérol sur des polymères de coordination triphosphonique-lanthanide. *Catalyseurs*, 11 (5), 598.
- [3] Jessop, PG (2011). Recherche de solvants verts. *Chimie verte*, 13 (6), 1391-1398.
- [4] Sutter, M., Pehlivan, L., Lafon, R., Dayoub, W., Raoul, Y., Métay, E., & Lemaire, M. (2013). 1, 2, 3-Triméthoxypropane, un solvant à base de glycérol peu toxique : nouvelle utilisation pour la réduction des fonctions nitrile, nitro, ester et acide avec le TMDS et un catalyseur métallique. *Chimie verte*, 15 (11), 3020-3026.
- [5] Moity, L., Benazzouz, A., Molinier, V., Nardello-Rataj, V., Elmkaddem, MK, De Caro, P., ... & Aubry, JM (2015). Acétals et cétales de glycérol comme solvants biosourcés : positionnement dans les espaces Hansen et COSMO-RS, volatilité et stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse et de l'auto-oxydation. *Chimie verte*, 17 (3), 1779-1792.
- [6] Alali, K., Lebsir, F., Hayder, R., Rahmouni, A., Kamoun, M., & Besbes, N. (2022). acetalization reactions of carbonyl compounds : synthesis and applications. *Moroccan Journal of Heterocyclic Chemistry*, 21(01), 21-01.
- [7] Leonard, N. M., Oswald, M. C., Freiberg, D. A., Nattier, B. A., Smith, R. C., & Mohan, R. S. (2002). A simple and versatile method for the synthesis of acetals from aldehydes and ketones using bismuth triflate. *The Journal of Organic Chemistry*, 67(15), 5202-5207.
- [8] Ono, F., Takenaka, H., Eguchi, Y., Endo, M. et Sato, T. (2009). Une procédure simple et efficace pour la synthèse des cétones di-sec-alkyl acétals. *Synlett*, 2009 (03), 487-489.
- [9] Kumar, R., Kumar, D., & Chakraborti, AK (2007). Acide perchlorique adsorbé sur gel de silice (HClO₄-SiO₂) en tant que système de catalyseur double peu coûteux, extrêmement efficace et réutilisable pour la formation d'acétal/cétal et leur déprotection en aldéhydes/cétones. *Synthèse*, 2007 (02), 299-303.
- [10] Tourani, H., Naimi-Jamal, MR, Dekamin, MG et Amirnejad, M. (2012). Une synthèse rapide, pratique et chimiosélective d'acylals à partir d'aldéhydes catalysée par du MCM-41-SO₃H nano-ordonné réutilisable. *Comptes Rendus Chimie*, 15 (11-12), 1072-1076.
- [11] Li, G., Wang, B., Wang, J., Ding, Y., Yan, L., & Suo, J. (2005). Efficient and highly-selective cycloaddition of epoxides with carbonyl compound over Wells–Dawson type heteropolyacids. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 236(1-2), 72-76.

- [12] Lee, SH, Lee, JC, Li, MX et Kim, NS (2005). Formation catalysée par le cuivre (II) de 1, 3-dioxolanes à partir d'oxiranes. *Bulletin de la Société coréenne de chimie*, 26 (2), 221-222.
- [13] Chen, Z., Wei, L. et Zhang, J. (2011). Clivage de liaison carbone-carbone catalysé par un acide de Lewis d'aryl oxiranyl dicétones: synthèse de cis-2, 5-disubstitué 1, 3-dioxolanes. *Lettres organiques*, 13 (5), 1170-1173.
- [14] Sakhuja, R., Pericherla, K., Bajaj, K., Khungar, B. et Kumar, A. (2016). Le triflate d'ytterbium a catalysé la synthèse d'hétérocycles. *Synthèse*, 48 (24), 4305-4346.
- [15] S. Yamabe, T. Kukuda, S. Yamazaki, (2013) *Beil. J. Org. Chem.*, 9, 476-485.
- [16] Polshettiwar, V., & Varma, R. S. (2007). Tandem bis-aldol reaction of ketones: a facile one-pot synthesis of 1, 3-dioxanes in aqueous medium. *The Journal of organic chemistry*, 72(19), 7420-7422.
- [17] Perlmutter, P., & Puniani, E. (1996). Base-promoted acetal formation with phenyl salicylates. *Tetrahedron letters*, 37(21), 3755-3756.
- [18] Akué-Gédu, R., El-Hafidi, H., Rigo, B., & Couturier, D. (2006). On the synthesis of 5-ethyl meldrum's acid. *Journal of heterocyclic chemistry*, 43(2), 365-369.
- [19] Sampaio, GM, Teixeira, AM, Coutinho, HD, Junior, DMS, Freire, PT, Bento, RR et Silva, LE (2014). Synthèse et activité antibactérienne d'un nouveau dérivé de l'acide de Meldrum : 2, 2-diméthyl-5-(4H-1, 2, 4-triazol-4-ylaminométhylène) -1, 3-dioxane-4, 6-dione (C₉H₁₀N₄O₄). *Revue EXCLI*, 13, 1022.
- [20] Lipson, VV, & Gorobets, NY (2009). Cent ans d'acide de Meldrum : avancées dans la synthèse des dérivés de la pyridine et de la pyrimidine. *Diversité moléculaire*, 13 (4), 399-419.
- [21] Bao, Q., Qiao, K., Tomida, D. et Yokoyama, C. (2009). Acétalisation de composés carbonyles catalysée par GaCl₃ immobilisé sur des copolymères imidazolium-styrène. *Catalysis Communications*, 10 (12), 1625-1628.
- [22] Genta, MT, Villa, C., Mariani, E., Longobardi, M., & Loupy, A. (2002). Procédure de chimie verte pour la synthèse de cétales cycliques à partir de 2-adamantanone en tant qu'odorants cosmétiques potentiels. *Journal international des sciences cosmétiques*, 24 (5), 257-262.

- [23] Li, Y., Zhang, X., Ren, T. et Zhou, J. (2006). Nouvelles méthodes catalytiques pour la préparation d'acétals à partir d'alcools et d'aldéhydes. *Communications synthétiques*, 36 (12), 1679-1685.
- [24] Grosu, I., Muntean, L., Toupet, L., Plé, G., Pop, M., Balog, M., ... & Bogdan, E. (2002). Synthèse et stéréochimie de quelques nouveaux dérivés 1,3-dioxane du 1,4-diacétylbenzène. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 133 (5), 631-641.
- [25] Qian, J., Qiu, M., Zeng, Z., Xue, W., & Xu, J. (2018). Cation-exchange resin catalyzed ketalization reaction of cyclohexanone with 1, 4-butanediol: Thermodynamics and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(14), 4841-4847.
- [26] Mensah, E., Camasso, N., Kaplan, W., & Nagorny, P. (2013). Chiral Phosphoric Acid Directed Regioselective Acetalization of Carbohydrate-Derived 1, 2-Diols. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(49), 12932-12936..
- [27] a) D.N. Ramazanov, A. Dzhumbek, A.I. Nekhaeva, V.O. Samoiloa, A.L. Maximova, E.V. Egorovab, (2015) *Pet. Chem.*, 55 (2), 140-145 ; b) T.V. Vanagoor Vanagoor, T. Vasantha, J.V. Naragalu, Z.M.S. Sathgatta, D.S. Joyce Queeny, G.V.R. Bongu (2018), *Chem. Select.*, 3, 602-608 ; c) X. Li, Y. Jiang, R. Zhou, Z. Hou, (2019) *Appl. Clay Sci.*, 174,120-126
- d) L.C. Kao, W.C. Kan, R.M.M. Aranda, M.O. Perez, M.A. Bañares, S. Ya H. Liou, (2020)*Catal. Today*, 356, 80-87. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.007>.
- [28] Shepherd, JN, & Myles, DC (2003). Synthèse de polycétides par acétalisation diastéréosélective. *Lettres organiques*, 5 (7), 1027-1030.
- [29] a) Wo Patent, 2013, No. 2013/004626 ; b) S. Mandal, P.R. Verma, B. Mukhopadhyay, P.Gupta, (2011) *Carbohydr. Res.*, 346, 2007-2010.
- [30] Miethchen, R. (2003). Épimérisation par acétalisation non classique - une nouvelle réaction à trois composants pour les glucides et les inositols. *Journal de chimie des glucides*, 22 (7-8), 801-825.
- [31] Maximov, AL, Nekhaev, AI et Ramazanov, DN (2015). Ethers et acétals, pétrochimies prometteuses issues de sources renouvelables. *Chimie du pétrole*, 55 (1), 1-21.
- [32] P.M. Collins, *Dictionary of carbohydrates*, Boca Raton, (2005) CRC Press, 584-986.
- [33] Banik, BK, Chapa, M., Marquez, J. et Cardona, M. (2005). Une remarquable protection catalysée par l'iode des composés carbonyles. *Lettres tétraédres*, 46 (13), 2341-2343.
- [34] "Solketal". Logo of chemBlink Inc. Online Database of Chemicals from Around the World. Archived from the original on 31 October 2010.

- [35] Somasundaran, P. (éd.). (2006). Encyclopédie de la science des surfaces et des colloïdes (Vol. 5). Presse CRC.
- [36] Hansen, CM (2007). Paramètres de solubilité Hansen : manuel de l'utilisateur. Presse CRC.
- [37] X. Han, W. Yan, K. Chen, C.-T. Hung, L.-L. Liu, P.-H. Wu, S.-J. Huang, S.-B. Liu, (2014) Appl. Catal. A Gen., 485,149.
- [38] I. Banik, S. Samajdar, M.K. Basu, B.K. Banik, (2011) Heterocycl. Lett., 1, 111-118.
- [39] Pasuparthi, SD, & Maiti, B. (2022). Réactions d'addition de Michael organocatalytiques énantiométriques catalysées par des organocatalyseurs à base de proline/prolinol/proline supportée : un aperçu. ChemistrySelect , 7 (1), e202104261.
- [40] L.V. Grekhov, V.A. Markov, (2010) Transport Altern. Topl., 3 (15), 62-71.
- [41] Zahid, I., Ayoub, M., Abdullah, B. B., Mukhtar, A., Saqib, S., Rafiq, S., ... & Danish, M. (2021). Glycerol conversion to solketal: Catalyst and reactor design, and factors affecting the yield. ChemBioEng Reviews, 8(3), 227-238.
- [42] a) B. Delfort, I. Duran, A. Jaecker, T. Lacome, X. Montagne, F. Paille, US patent, (2005), 6 (890), 364 ; b) C.J.A. Mota, C.X.A. da Silva, N. Rosenbach, J.J. Costa, F. da Silva, (2010) Energy Fuels, 24 (4), 2733-2736 ; c) N.S. Graca, L.S. Pais, V.M.T.M. Silva, A.E. Rodrigues, (2010) Ind. Eng. Chem. Res., 49, 6763-6771 ; d) R. Esposito, M.E. Cucciolo, A. D'Amora, R. Di Guida, F. Montagnaro, F. Ruffo, (2017) Fuel Process. Technol., 167, 670-673.
- [43] Calvo-Flores, FG, Monteagudo-Arrebola, MJ, Dobado, JA et Isac-García, J. (2018). Solvants verts et biosourcés. Sujets en chimie actuelle , 376 (3), 1-40.
- [44] L. Xuewen, Z. Liping, H. Zhaoyin, (2018) Fuel, 233, 565-571.
- [45] Climent, MJ, Velty, A., & Corma, A. (2002). Conception d'un catalyseur solide pour la synthèse d'une molécule au parfum fleur d'oranger. Chimie verte , 4 (6), 565-569.
- [46] Maksimov, AL, Nekhaev, AI, Ramazanov, DN, Arinicheva, YA, Dzyubenko, AA et Khadzhiev, SN (2011). Préparation de composants de carburant oxygénés à indice d'octane élevé à partir de polyols d'origine végétale. Chimie du pétrole, 51 (1), 61-69.
- [47] Saniger, E., Campos, J. M., Entrena, A., Marchal, J. A., Boulaiz, H., Aránega, A., ... & Espinosa, A. (2003). Neighbouring-group participation as the key step in the reactivity of acyclic and cyclic salicyl-derived O, O-acetals with 5-fluorouracil. Antiproliferative activity, cell cycle dysregulation and apoptotic induction of new O, N-acetals against breast cancer cells. Tetrahedron, 59(40), 8017-8026

- [48] Mikhailova, NN, Mamlieva, AV, Teptereva, GA, Shavshukova, SY et Zlotskii, SS (2021). Progrès et réalisations de l'école scientifique de l'académicien DL Rakhmankulov dans le domaine de la chimie appliquée et pétrolière. Actes des Universités. Chimie appliquée et biotechnologie, 11 (1), 136-146.
- [49] A.G. Potapov, V.N. Parmon, Ekol. (2010) Promst. Ross. Spec. Iss., 4-8.
- [50] Chen, J., Zhang, K., Zhang, K., Jiang, B. et Huang, Y. (2022). Préparation facile de résine phénolique retraitsable et dégradable à base de motifs acétal dynamiques. Dégradation et stabilité des polymères, 196, 109818.
- [51] Arteconi, A., Mazzarini, A., & Di Nicola, G. (2011). Émissions d'éthers et d'additifs de carburant à base de carbonate organique : un bilan. Pollution de l'eau, de l'air et des sols , 221 (1), 405-423.

Chapitre 2

Méthodologie

II. 1.Généralité :

II. 1.1. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est née en 1926 du médecin autrichien Erion Schrödinger (1887-1961), qui a remporté le prix Nobel avec Paul Dirac en 1933 pour leurs contributions à la physique quantique. Cette équation a jeté les bases de la mécanique quantique, qui s'intéresse à l'étude du mouvement des particules atomiques et subatomiques. Cette théorie est d'une importance similaire aux lois de Newton en mécanique classique.

L'équation de Schrödinger, également appelée (l'équation d'onde) est une équation différentielle élémentaire qui décrit l'énergie et la position d'un électron dans l'espace et le temps et mathématique l'matique prime. Elle repose sur trois fondements importants : l'équation d'onde plane, l'équation de Broglie hypothèse sur les ondes de matière, et le principe de conservation de l'énergie.

$$\text{L'équation de Broglie : } \lambda = h/p.$$

h est la constante de Planck et λ est la longueur d'onde du photon

Cette équation examine également la forme des ondes qui déterminent le mouvement des petites particules, explique clairement l'influence de facteurs externes sur ces ondes et fournit des informations sur le comportement de l'électron associé au noyau sur la base du principe de conservation de l'énergie. En appliquant cette équation à l'atome d'hydrogène, Schrödinger a pu prouver sa validité, déterminer les diverses propriétés de l'atome d'hydrogène, et cette équation est largement utilisée en physique atomique et nucléaire.

Il existe deux types d'équation de Schrödinger.

i.L'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle$$

Ψ = fonction d'onde dépendante du temps

\hbar : constante de Planck

i = unité imaginaire

\hat{H} = facteur hamiltonien

ii. L'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$E \Psi = \hat{H} \Psi$$

\hat{H} : facteur hamiltonien

E : Energie

L'équation de Schrödinger indépendante du temps n'est qu'utilisée pour décrire les états stables en l'absence de Le facteur hamiltonien dépend du temps, il ne dépend donc que de l'espace.

En calculant l'équation de Schrödinger (la fonction d'onde), nous pouvons obtenir des informations sur la particule mesurable, calculer son énergie, trouver sa distribution potentielle en trois dimensions et estimer la valeur attendue d'une variable particulière.

La fonction d'onde est toujours à valeur unique. Si la valeur de son carré est égale à 1, la probabilité de détecter la présence d'une particule quelque part est égale à 1. Le système de force est également facile à comprendre lorsqu'on applique la fonction d'onde à une particule dans un champ fermé au sein de ce système.

Les équations de Schrödinger jouent un rôle important dans la modélisation des phénomènes physiques et constituent un objet mathématique important, et constituent un vaste domaine de recherche, y compris celles axées sur la compréhension des liens entre les équations de type Schrödinger et certains phénomènes physiques tels que la dynamique des vortex dans les liquides et les superfluides, ainsi que la propagation des signaux dans les fils.

II. 1.2. Approximation Born Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer est l'hypothèse que le mouvement électronique et le mouvement nucléaire dans les molécules peuvent être séparés. Cela conduit à une fonction d'onde moléculaire en termes de positions d'électrons et de positions nucléaires.

Cela implique les hypothèses suivantes :

La fonction d'onde électronique dépend des positions nucléaires mais pas de leurs vitesses, c'est-à-dire que le mouvement nucléaire est tellement plus lent que le mouvement électronique qu'elles peuvent être considérées comme fixes.

Le mouvement nucléaire (par exemple, rotation, vibration) voit un potentiel étalé des électrons rapides.

Alors :

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

$$H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}$$

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 :

$$H = H_{el} + V_{NN}$$

Cette supposition signifie que le terme V_{NN} peut être considéré comme une constante.

Par conséquent, l'énergie totale calculée, pour des positions fixes des noyaux, est écrit :

$$E = E_{el} + V_{NN}$$

II.2. Les méthodes ab initio :

II.2 .1. Méthode de Hartree-Fock :

La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} Fock eut l'idée de corriger la méthode de Hartree en utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater [3]. A partir d'expressions mathématiques générales de la fonction d'onde et en celle du Hamiltonien on passe à la prochaine étape qui est la résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer l'énergie du système ainsi que sa fonction d'onde. La fonction contient toute l'information sur la distribution électronique du système, mais elle est initialement inconnue, c.-à-d. les coefficients "ai" des orbitales moléculaires développées sur la base d'orbitales atomiques. La question est donc de déterminer ces coefficients de même que l'énergie du système qui est elle aussi inconnue [3].

II.2 .2. Méthode post-Hartree-Fock :

La différence entre l'énergie limite Hartree-Fock et l'énergie exacte (dans le cas d'un système non relativiste) est l'énergie de corrélation. Elle est due au fait que les équations de Hartree-Fock utilisent l'approximation orbitale associée à un déterminant de Slater : les électrons sont décrits par des fonctions d'ondes moléculaires indépendantes. Les équations de Hartree-Fock correspondent donc à l'approximation suivante: chaque électron a une trajectoire indépendante dans un champ moyen d'interactions dû aux autres électrons (approximation du champ moyen).

La corrélation électronique correspond au fait qu'en réalité, la position de chaque électron est influencée par la position des autres électrons (à l'instant t). Les méthodes les plus importantes [8], dans l'utilisation courante, pour introduire la corrélation électronique sont d'une part les méthodes appelées post-HF avec l'interaction de configuration (CI), les méthodes de "coupled cluster" (CC) et les "many-body perturbation theory" (MP2, MP4, ...) et, d'autre part, les méthodes qui dérivent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La fonction d'onde de la méthode CI est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées. Ces dernières correspondent à l'excitation d'un, de deux ou plus électrons d'une orbitale occupée à une virtuelle. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont déterminés selon le principe variationnel; l'énergie qui en découle est donc une limite supérieure à l'énergie exacte. L'IC totale ("Full CI") est la limite que l'on peut atteindre dans une base donnée, c'est à dire qu'elle comprend toutes les excitations possibles des n électrons. Cependant l'IC totale accroît

énormément les calculs avec le nombre d'électrons et la dimension des bases utilisées. Pour ces raisons de tels calculs servent habituellement de référence pour des systèmes comprenant un petit nombre d'électrons ($n \leq 20$). La méthode CI limitée à un nombre d'excitation inférieure à la totalité des possibilités ("truncated CI) n'est pas "size consistent" (c'est à dire, par exemple, que l'énergie d'un dimère placé à distance infinie n'est pas égale à deux fois l'énergie du monomère). Cette propriété importante est garantie par des méthodes non variationnelles comme "many-body perturbation theory" ou "coupled cluster methods".

Dans le formalisme de Moller-Plesset, l'hamiltonien est représenté comme la somme de l'hamiltonien HF de l'état fondamental et d'une différence, entre l'hamiltonien exact et HF traitée comme une perturbation. Dans la théorie de perturbation, la fonction d'onde et l'énergie, pour un état donné, donnent l'état appelé "zéro" ou fondamental auquel est ajouté des corrections successives résultant des différents ordres de perturbation pour le traitement du système. L'approximation MP2 comprend des substitutions simples et doubles, la théorie des perturbations d'ordre 4 (MP4) ajoute des substitutions triples et quadruples.

II.2.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Historiquement, [4] 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, $X\alpha$,VMN) [5-6] 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 [7-8-9-10].

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 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 [11] :

$$E_{XC}^{hybride} = E_X^{HF} + (1 - a)E_X^{LDA} + bE_X^{GGA} + cE_C^{LDA} + cE_C^{GGA}$$

II. 4.Calculs des propriétés moléculaires et électroniques :

II. 4. 1.Optimisation de la géométrie :

L'énergie totale d'un système dépend paramétriquement de la géométrie moléculaire \mathbf{r}_N selon l'approximation de Born-Oppenheimer. Proche de la géométrie d'équilibre r_0 , l'énergie totale $E(\mathbf{r}_N)$ peut être exprimée en une série de Taylor, qui en se limitant au premier ordre, donne, sous la forme matricielle :

$$E(r_N) = E(r_0) + (r_N - r_0)^{\dagger} f_N(r_0) + (r_N - r_0)^{\dagger} H_N(r_0) (r_N - r_0) + \dots$$

Où la force $f_N(r_0)$ représente le gradient :

$$f_N(r_0) = \left[\frac{\partial E(r)}{\partial r_N} \right]_{r_N=r_0}$$

et la Hessienne $H_N(r_0)$ est la matrice carrée des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions des noyaux. L'équilibre géométrique est obtenu lorsque toutes les forces sont (en principe) nulles :

$$-\frac{\partial E(r_N)}{\partial r_N} = 0$$

En tenant compte des équations KS-LCAO-MO, pour une conformation donnée, l'expression de la force peut être obtenue comme suit :

$$\frac{\partial E(r_N)}{\partial r_N} = \frac{1}{2} \sum_{p,q} \text{fonctions } D_{pq} \left(\frac{\partial H_{pq}}{\partial r_N} + \frac{\partial F_{pq}^{HK}}{\partial r_N} \right) + \frac{\partial E^{N,N}}{\partial r_N}$$

Les deux premiers et le dernier terme (à droite de l'égalité) définissent respectivement la contribution des interactions électrons-noyaux (H), électrons-électrons (F^{HK}) et noyaux-noyaux ($E^{N,N}$), au calcul de la force. En pratique, à partir d'une géométrie

D'essai, on évalue les gradients. On obtient une nouvelle géométrie sur base de ces forces et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention de forces négligeables.

II. 4.2. Réactivité chimique dans le cadre conceptuel de la DFT :

C'est le développement de la théorie de Huckel [12-14] en 1931 qui a marqué le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. A présent, deux théories sont largement utilisées par les chimistes : la théorie des orbitales frontières [15-16] et la généralisation de Klopman [17] et Salem [18] - qui dérivent de la théorie des orbitales moléculaires et la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité [19-21].

Pour le traitement de la réactivité chimique dans le cadre conceptuel de la DFT On parle du modèle de « DFT conceptuelle », selon l'appellation de R. G. Parr [22], Ce modèle a été jugé plus fructueux et semble toujours le plus prometteur [23]. Il constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité, ... etc.

II. 4.3. Descripteurs globaux :

II.4.3.1. Le potentiel chimique :

Deux définitions différentes ont été données au potentiel chimique :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \text{ et } \mu = \left(\frac{\delta E_{elec}[\rho_0]}{\delta \rho} \right)_v = v(\vec{r}) + \left(\frac{\delta F_{HK}[\rho_0]}{\delta \rho} \right)$$

μ , $\rho(r)$ et $v(r)$ étant le potentiel chimique, la densité électronique et le potentiel externe du système respectivement.

C'est évidemment de la première définition qu'il tire son nom, par analogie avec le potentiel chimique thermodynamique. Le potentiel chimique mesure la tendance des électrons à s'échapper d'une molécule. C'est une constante caractéristique de la molécule. Il existe un lien étroit entre le potentiel chimique et l'électronégativité. En effet, en 1961, Iczkowski et Margrave [24] ont défini l'électronégativité comme :

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v$$

L'électronégativité χ , peut être définie [25] comme étant la moyenne du potentiel d'ionisation I et de l'affinité électronique A, et peut servir pour prédire des réactivités chimiques [26]. C'est une mesure utile de la tendance d'une espèce à attirer des électrons.

Potentiel d'ionisation I : C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) : (M + I, M⁺)

$$I = E(N - 1) - E(N)$$

Affinité électronique A : C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion (M → M⁻ + A)

$$A = E(N) - E(N + 1)$$

II. 4.3.2. La dureté chimique et la mollesse globale :

La première dérivée partielle de μ par rapport à N (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (**hardness**) globale η du système [27].

$$2\eta = \left[\frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} = \frac{1}{S}$$

S'étant la mollesse (**softness**) globale du système. Et S peuvent être écrits comme suit :

$$S = \frac{I-A}{2}$$

$$S = \frac{1}{I-A}$$

II.4.3.3. Indice d'électrophilicité :

L'indice d'électrophilicité est lié au potentiel chimique par la relation suivante [28] :

$$\omega = \mu^2/2S$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire.

II.5. Descripteurs locaux :

II.5.1. Indices de Fukui :

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [29] :

$$f_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{V(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta V(r)} \right]_N$$

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [30] :

$$f_k^+ = [q_k(N + 1) - q_k(N)] \quad \text{Pour une attaque nucléophile}$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N - 1)] \quad \text{Pour une attaque électrophile}$$

$$f_k^0 = [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)]/2 \quad \text{Pour une attaque radicalaire}$$

$q_k(N)$: population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_k(N+1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$q_k(N-1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

Il a été montré [31], pour les réactions contrôlées par les frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.

II. 5.2. Molleses locales :

La mollesse locale s_k est définie par [32] :

$$S_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{V(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{V(r)} = S f_k$$

Les molleses locales condensées S_{\pm} peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées f_{\pm} et de la mollesse globale S :

$$S_k^- = S[q_k(N) - q_k(N - 1)] = S f_k^-$$

$$S_k^+ = S[q_k(N + 1) - q_k(N)] = S f_k^+$$

II. 5.3. Le pouvoir électrophile local :

Le pouvoir électrophile local d'un site particulier, définie par l'équation, est un indice qui tient compte à la fois du pouvoir électrophile global du système, et de la différence de réactivité des différents sites.

$$\omega(\vec{r}) = \omega f(\vec{r})$$

Ainsi, on peut définir les indices locaux de nucléophilie / électrophile [33-34]

$$\omega^+(\vec{r}) = \omega f^+(\vec{r})$$

$$\omega^-(\vec{r}) = \omega f^-(\vec{r})$$

$$\omega^0(\vec{r}) = \omega f^0(\vec{r})$$

Les indices locaux de réactivité dérivés de la DFT ont été largement utilisés pour prédire les sites moléculaires les plus réactifs vis-à-vis d'une attaque électrophile [35] et nucléophile [36-37].

II.6. Principes théorique de la Résonance Magnétique Nucléaire [38] :

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est très utile pour l'identification et l'analyse des composés organiques. Les principes théoriques de cette forme de spectroscopie sont tout à fait simples. Les noyaux de certains types d'atomes se comportent comme de petits aimants, et s'orientent lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. En spectroscopie de RMN, on mesure l'énergie nécessaire pour modifier l'alignement des noyaux magnétiques dans un champ magnétique intense entre les niveaux dits de Zeeman.

Mais ces niveaux peuvent être perturbés par :

Des interactions entre moments dipolaires magnétiques et les champs locaux produits par les noyaux voisins : interaction dipolaire ou couplage spin-spin.

Des modifications du champ appliqué à cause de la distribution des électrons autour des noyaux : interaction de déplacement chimique.

Des interactions entre les moments quadripolaires nucléaires avec les gradients de champ électrique au site nucléaire : interaction quadripolaire.

L'hamiltonien RMN total est la somme de tous les hamiltoniens de ces interactions ajoutées à celui de l'interaction principale de Zeeman.

L'hamiltonien correspondant s'écrit :

$$H_Z = -\gamma B_0 I_Z = \omega_0 I_Z = 2\pi\nu_0 I_Z$$

Où ν_0 correspond à la fréquence de Larmor (de l'ordre de la centaine de MHz), I est la composante du spin nucléaire $I \rightarrow$ suivant Oz et γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

II.7. Analyse conformationnelle :

L'analyse conformationnelle est une méthode qui permet de calculer l'énergie relative associée à la conformation d'une molécule [39]. Son but est donc de trouver le plus de minima possible, et de calculer la population de Boltzmann [40].

$$\left. \begin{array}{l} N_i = N_0 \exp(-E_i / KT) \\ N_j = N_0 \exp(-E_j / KT) \end{array} \right\} \Rightarrow N_i / N_j = \exp(-\Delta E_{ij} / KT)$$

E_i : Energie de la molécule. K : Constante de Boltzmann. T : Température (Kelvin).

Les molécules flexibles présentent un nombre astronomique de conformations différentes, mais les plus importantes sont celles ayant une énergie libre suffisamment basse pour qu'elles puissent être peuplées à des températures raisonnables [41].

Un des modèles les plus réussis utilisés en chimie computationnelle est la surface d'énergie potentielle (Potentiel Energie Surface « PES ») (figure 6). C'est une représentation

remarquable des molécules individuelles, des complexes moléculaires et des interconversions conformationnelles. Elle permet aussi de faire le lien entre les concepts chimiques clés et les caractéristiques Géométriques de base des surfaces. Dans le cas de l'analyse conformationnelle, les minima et les points de selle (saddle points) sur la PES sont les caractéristiques les plus importantes. Les minima correspondent à des conformations d'énergie minimale et les points de selle à des états de transition associés à des interconversions conformationnelles [41].

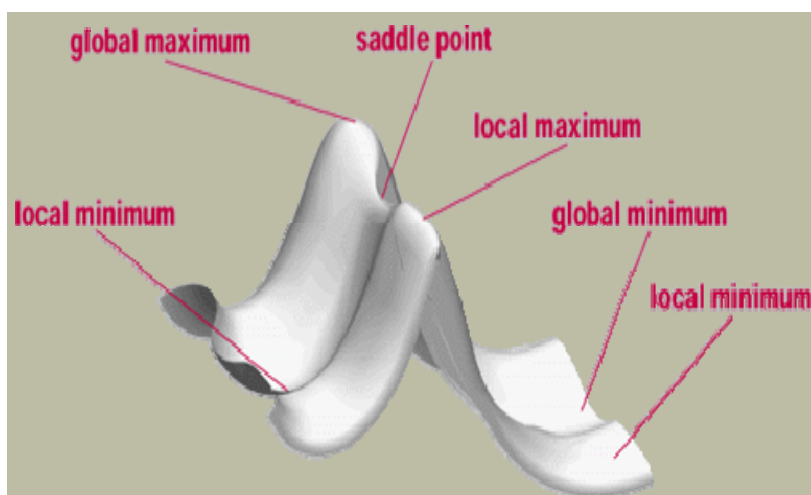


Figure 5 : surface d'énergie potentielle

En analyse conformationnelle, un grand nombre de géométries de départ de haute énergie sont générées, minimisées et stockées. Pour que la recherche soit minutieuse, les géométries de départ brutes doivent couvrir toute la surface d'énergie potentielle. Dans le cas contraire, on n'est pas sûr de trouver tous les minima [40].

Certaines méthodes de recherche conformationnelle sont destinées au traitement des petits cycles, des peptides acycliques et des molécules organiques [42-43-44], d'autres pour les petites protéines [45], des polymères [46] et les hydrates de carbone [47].

Dans le paragraphe précédent, on suppose une surface d'énergie potentielle parfaite.

Toutefois, en pratique, la fonction d'énergie potentielle et la surface d'énergie sont sujettes à beaucoup d'approximations. En effet, il y a de nombreuses fonctions d'énergie potentielle utilisées basées soit sur la mécanique quantique soit sur la mécanique moléculaire. Malgré la précision des potentiels de la mécanique quantique, ceux de la mécanique moléculaire sont exclusivement utilisés en analyse conformationnelle puisqu'elle permet de traiter de grosses molécules. Il est à noter cependant, que des champs de force différents génèrent des surfaces de potentiel différentes, ainsi la localisation des minima locaux dépend du champ de force utilisé. Les différents champs de force donnent en général les mêmes résultats pour de petites

molécules, mais présentent des divergences dans les conformations des molécules plus complexes [41]. Par exemple, il apparaît 262 conformations d'énergie minimale pour le cycloheptadecane, la plus basse étant à 3 Kcal/mol avec MM2, et seulement 134 conformations avec MM3 [43].

L'analyse conformationnelle permet de trouver les minima et les points de selle, et d'identifier les interconversions impliquant des petites barrières énergétiques. Pour cela il faut générer un ensemble de structures d'essai, et passer à la minimisation ensuite. Dans un système Moléculaire sans contrainte et avec un nombre d'atomes $n \geq 2$ le nombre de degrés de liberté est égal au nombre de coordonnées internes c'est à dire $3n-6$. Lors de la minimisation de l'énergie, l'ensemble des structures d'essai est généré en faisant varier les degrés de liberté les plus flexibles à savoir les angles dièdres [41].

De façon générale, pour les liaisons simples, la modification d'un angle dièdre coûte moins cher en Kcal/mol que la déformation d'un angle de valence qui, à son tour, est plus facile que l'élongation d'une liaison. On dit que les angles Dièdres sont plus mous que les autres coordonnées internes [48]. Pour pouvoir faire varier tous les angles dièdres d'une molécule, on dresse une grille pour obtenir toutes les possibilités combinatoires. Ainsi, une molécule avec trois angles dièdres va générer 216 conformations si l'incrément d'angle est de 60° . Pour une molécule ayant six angles dièdres on atteindra déjà 46656 conformères, tandis qu'avec neuf angles on arrive à plus de 10 millions de conformations possibles [39].

La recherche et la localisation des structures des états d'équilibre et de transition sur l'hypersurface d'énergie potentielle d'un système moléculaire sont nécessaires pour la détermination des propriétés thermodynamiques et cinétiques, de même que pour l'interprétation de spectres de vibration et de rotation. Des techniques spéciales d'optimisation de géométrie ont été élaborées pour cela [49].

L'optimisation de la géométrie d'un système moléculaire consiste à trouver la géométrie de ce système qui correspond à l'énergie la plus basse du système. C'est pourquoi ces méthodes sont dites de minimisation. Il est important de préciser que ces dernières s'appliquent au voisinage des points stationnaires, donc pour des petites variations de la géométrie. Ceci est dû au fait que ces méthodes partent toutes du développement de l'énergie en série de Taylor qui n'est valable que pour un petit écart de la position d'équilibre recherchée.

Elles peuvent être en défaut et déceler un minimum global englobant ainsi plusieurs minimums locaux, si la géométrie de départ est trop éloignée de celle de l'état d'équilibre [50].

Donc, l'analyse conformationnelle reste un moyen efficace de prédiction des conformations stables d'une structure moléculaire correspondant aux minima de son énergie intramoléculaire. L'énergie calculée mesure la différence entre l'énergie de la structure moléculaire considérée et celle d'une structure hypothétique dont toutes les coordonnées prendraient leurs valeurs de référence. Sa valeur absolue dépend du champ de force considéré, c'est-à-dire des fonctions d'énergie potentielle et des paramètres utilisés. Les valeurs de cette énergie sont toutefois très utiles lorsqu'il s'agit de comparer la stabilité relative des conformations ou des stéréo-isomères d'une même molécule [39].

II. 8.L'analyse NBO (Natural Bond Orbital):

L'objectif de la méthode NBO est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis :

- Doublets d'électrons de cœur
- Doublets non liant dans la couche de valence
- Doublets de liaison résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons situés dans des orbitales hybrides.

L'information sur laquelle se fait la partition est contenue dans la fonction d'onde moléculaire et par conséquent des écarts à l'idéalité de la structure de Lewis [51] sont attendus et devront pouvoir être décrits par la méthode NBO.

L'analyse NBO a été proposée par Weinhold et al [52], dont la procédure se déroule en trois étapes. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs mono-centriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO) [53-54]. La seconde étape du processus NBO (Natural Bond Orbitals)

[55-57] consiste à orthogonaliser les orbitales NAO. La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Ce concept d'orbitales naturelles utilise la matrice densité pour distribuer les électrons dans des orbitales dans le but de calculer des charges et de caractériser des liaisons. La matrice densité ρ d'un système à plusieurs centres A, B, C..., peut s'écrire :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} & \dots \end{pmatrix}$$

Les orbitales naturelles atomiques NAO (Natural Atomic Orbitals) pour l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc ρ_{AA} , les NAO pour l'atome B sont celles qui diagonalisent le bloc ρ_{BB} et ainsi de suite. Par définition, les orbitales naturelles ϕ_i sont les fonctions propres de l'opérateur de densité $\hat{\Gamma}$ pour une fonction à N électrons quelconque Ψ :

$$\hat{\Gamma}\phi_i = q_i\phi_i$$

Avec :

$$\hat{\Gamma} = 2 \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$$

Cette expression peut être utilisée dans l'évolution des éléments de la matrice Γ_{jk} de l'opérateur dans un ensemble de base d'orbitales atomiques $\{\chi_j\}$

En utilisant l'approximation CLOA-OM pour ϕ_i

$$\phi_i = 2 \sum_{j=1} C_{ij}\chi_j$$

Pour un ensemble de base orthonormé on obtient :

$$\langle \chi_j | \phi_i \rangle = C_{ij}, \quad \langle \phi_i | \chi_k \rangle = C_{ik}^*$$

Les éléments de la matrice Γ_{jk} de l'opérateur de densité

$$\Gamma_{jk} = (D)_{jk} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{ij} C_{ik}^*$$

Dans la méthode de Huckel simple l'élément diagonale de la matrice densité $(D)_{jj}$ représente la charge π de l'atome j et l'élément non diagonale $(D)_{jk}$ représente l'ordre de liaison entre les atomes j et k .

Les NAO $\phi^{(A)}$ de l'atome A avec une occupation $n_i^{(A)}$ se réduisent aux orbitales naturelles ordinaires des atomes isolés dans la limite de la dissociation, mais ils retiennent la propriété d'occupation maximale dans l'environnement moléculaire et donc elle continue à servir comme les meilleurs orbitaux atomiques possibles.

$$\hat{\Gamma}^{NAO} = \begin{vmatrix} \hat{\Gamma}^A & \hat{\Gamma}^{AB} \\ \hat{\Gamma}^{AB} & \hat{\Gamma}^B \end{vmatrix} \rightarrow \hat{\Gamma}^{(A)} = \begin{vmatrix} CR^{(A)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & LP^{(A)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Val^{(A)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & RY^{(A)} \end{vmatrix}$$

Dans la région de la liaison diatomique A-B, on peut de même obtenir les orbitales naturelles de liaison NBO Ω_{AB} avec une occupation $n_{AB} \approx 2$. En fait les NAO de valence servent à construire les orbitales hybrides NHO (Natural Hybrid Orbitals) sur chaque atome dont le recouvrement définit les orbitales NBO (NBO type Lewis Ω_{AB} et NBO type non-Lewis) :

$$\hat{f}^{(AB)} = \begin{vmatrix} Val^{(A)} & \text{couplage} \\ \text{couplage} & Val^{(B)} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{matrix} \Omega_{AB} & = & C_A h_A + C_B h_B \\ \Omega_{AB}^* & = & C_A h_A + C_B h_B \end{matrix}$$

h_A et h_B sont les Orbitales Naturelles Hybrides (NHO), combinaisons linéaires des orbitales atomiques naturelles (NAO). C_A et C_B sont des coefficients de polarisation tel que $|C_A|^2 + |C_B|^2 = 1$

L'ensemble des NBO type Lewis contient les orbitales de cœur mono-centre (CR), les orbitales des paires électroniques de valence (LP) et les orbitales de liaison bi-centriques (BD). Tandis que L'ensemble type non-Lewis contient les orbitales de couches de valence lointaine de Rydberg (RY*) les orbitales de valence anti liantes (BD*).

En résumé, l'analyse NBO est une série ou une succession de transformations d'un ensemble de base $\{\chi_i\}$ en plusieurs ensembles localisés :

Input bases \rightarrow NAOs \rightarrow NHOs \rightarrow NBOs.

Ces différentes étapes sont automatiquement réalisées par le programme NBO.

Référence :

- [1] F. Jansen, "Introduction to Computational Chemistry", **1999**, John Wiley and sons, Inc., New York
- [2] Vulliermet, N. (2000). Investigation théorique du mécanisme de physisorption : Application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité (Doctoral dissertation, University of Geneva).
- [3] V.A. Fock. *phys.* 15,126 ,(1930)
- [4] Parr, R. G. (1989). W. Yang Density functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press, 1, 1989.
- [5] Slater, J. C. (1974). Quantum Theory of Molecular and Solids. The self-Consistent Field for Molecular and solids, 4.
- [6] Vosko, S. H. ; Wilk, L. ; Nusair, M. J. *Cano Phys.* 1980, 58, 1200.
- [7] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988,38,3098-3100.
- [8] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1993). Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 48(7), 4978.
- [9] Perdew, J. P. ; Yang, W. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
- [10] Lee, C., Yang, W. et Parr, RG (1988). Développement de la formule de corrélation-énergie de Colle-Salvetti en une fonctionnelle de la densité électronique. *Revue physique B*, 37 (2), 785.
- [11] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [12] zum Bezolproblem, Q. B., & zum Problem, Q. B. (1931). Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem. *Z. Phys. Chem*, 70, 204-286.
- [13] Hückel, E. (1932). Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. *Zeitschrift für Physik*, 76(9), 628-648.
- [14] Pauling, L., & Wheland, GW (1933). La nature de la liaison chimique. V. Le calcul en mécanique quantique de l'énergie de résonance du benzène et du naphtalène et des radicaux libres d'hydrocarbures. *Le Journal of Chemical Physics* , 1 (6), 362-374.
- [15] Fukui, K., Yonezawa, T., & Shingu, H. (1952). A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 20(4), 722-725.
- [16] Fukui, K., Yonezawa, T., Nagata, C. et Shingu, H. (1954). Théorie orbitale moléculaire de l'orientation dans les molécules aromatiques, hétéroaromatiques et autres molécules conjuguées. *Le Journal of Chemical Physics* , 22 (8), 1433-1442.
- [17] En ligne Klopman, G. (1968). Réactivité chimique et concept de réactions contrôlées par la charge et la frontière. *Journal de l'American Chemical Society*, 90 (2), 223-234.

- [18] Salem, L. (1968). Intermolecular orbital theory of the interaction between conjugated systems. I. General theory. *Journal of the American Chemical Society*, 90(3), 543-552.
- [19] Parr, R. G., & Yang, W. (1995). Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual review of physical chemistry*, 46(1), 701-728.
- [20] Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Théorie fonctionnelle de la densité conceptuelle. *Revue chimique*, 103 (5), 1793-1874.
- [21] En ligne Chermette, H. (1999). Indices de réactivité chimique dans la théorie fonctionnelle de la densité. *Tourillon de chimie computationnelle*, 20 (1), 129-154.
- [22] Parr, R. G., & Yang, W. (1995). Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual review of physical chemistry*, 46(1), 701-728.
- [23] Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Théorie fonctionnelle de la densité conceptuelle. *Revue chimique*, 103 (5), 1793-1874.
- [24] Iczkowski, RP, & Margrave, JL (1961). Électronégativité. *Journal de l'American Chemical Society*, 83 (17), 3547-3551.
- [25] Mulliken, R. S. (1934). A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. *The Journal of Chemical Physics*, 2(11), 782-793.
- [26] Yang, W., & Parr, RG (1985). La dureté, la douceur et le Fukui fonctionnent dans la théorie électronique des métaux et de la catalyse. *Actes de l'Académie nationale des sciences*, 82 (20), 6723-6726.
- [27] Parr, RG et Pearson, RG (1983). Dureté absolue : paramètre compagnon de l'électronégativité Absolue. *Journal de la société chimique américaine*, 105 (26), 7512-7516.
- [28] Parr, RG, Szentpály, LV et Liu, S. (1999). Indice d'électrophilie. *Journal de l'American Chemical Society*, 121 (9), 1922-1924.
- [29] Parr, R. G., & Yang, W. (1984). Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 106(14), 4049-4050.
- [30] Yang, W., & Mortier, W. J. (1986). The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *Journal of the American Chemical Society*, 108(19), 5708-5711.
- [31] Chattaraj, PK, Nath, S. et Sannigrahi, AB (1994). Dureté, potentiel chimique et profils de valence des molécules sous rotations internes. *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (37), 9143-9145.
- [32] Yang, W., & Parr, RG (1985). La dureté, la douceur et le Fukui fonctionnent dans la théorie électronique des métaux et de la catalyse. *Actes de l'Académie nationale des*

- sciences, 82 (20), 6723-6726.
- [33] Chattaraj, PK, Maiti, B., & Sarkar, U. (2003). Philicité : traitement unifié de la réactivité chimique et de la sélectivité. *Le Journal of Physical Chemistry A*, 107 (25), 4973-4975.
- [34] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, M. Elango, V. Subramanian, B. S. Krishnamoorthy, S. Gutierrez-Oliva, A. Toro-Labbé, D. R. Roy et P. K. Chattaraj, « Multiphilic Descriptor for Chemical Reactivity and Selectivity », *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 9130-9138.
- [35] ADJIR, K. (2017). Structures et Propriétés des Carbohydrates Substitués (Doctoral dissertation).
- [36] Langenaeker, W., De Proft, F., & Geerlings, P. (1996). Effets de corrélation électronique sur les fonctions de Fukui. *Tourillon de structure moléculaire : THEOCHEM*, 362 (2), 175-179.
- [37] ADJIR, K. (2017). Structures et Propriétés des Carbohydrates Substitués (Doctoral dissertation).
- [38] Belhouchat, S. (2012). Etude théorique structurale des conformères du 3, 3'-dichloro-4, 4'-diphenyle dihydrazone éthyle pyruvate (Doctoral dissertation, Batna).
- [39] Dugas, H. (1996). Principes de base en modélisation moléculaire. Aspects théoriques et pratiques, Chapitre, 3.
- [40] Bartol, J., Comba, P., Melter, M., & Zimmer, M. (1999). Recherche conformationnelle de composés de métaux de transition. *Journal de chimie computationnelle*, 20 (14), 1549-1558.
- [41] Keseru, G. M., & Kolossváry, I. (1999). *Molecular Mechanics and Conformational Analysis in Drug Design*. Wiley-Blackwell.
- [42] Ngo, J. T., & Karplus, M. (1997). Pseudosystematic conformational search. Application to cycloheptadecane. *Journal of the American Chemical Society*, 119(24), 5657-5667.
- [43] Kolossváry, I., & Guida, WC (1996). Recherche en mode bas. Une méthode de calcul efficace et automatisée pour l'analyse conformationnelle : application aux alcanes cycliques et acycliques et aux peptides cycliques. *Journal de l'American Chemical Society*, 118 (21), 5011-5019.
- [44] Senderowitz, H., Guarnieri, F., & Still, WC (1995). Une technique intelligente de Monte Carlo pour les simulations d'énergie libre de molécules multiconformationnelles. Calculs directs des populations conformationnelles de molécules organiques. *Journal de l'American Chemical Society*, 117 (31), 8211-8219.
- [45] Dudek, MJ et Scheraga, HA (1990). Prédiction de la structure des protéines à l'aide d'une combinaison d'homologie de séquence et de minimisation globale de l'énergie I. Minimisation globale de l'énergie des boucles de surface. *Journal of Computational Chemistry*, 11 (1), 121-151.

- [46] Leontidis, E., Forrest, BM, Widmann, AH et Suter, UW (1995). Algorithmes de Monte Carlo pour la simulation atomistique de phases polymères condensées. *Journal de la Chemical Society, Faraday Transactions* , 91 (16), 2355-2368.
- [47] von der Lieth, CW, Kozár, T., & Hull, WE (1997). Une étude (critique) des protocoles de modélisation utilisés pour explorer l'espace conformationnel des oligosaccharides. *Tourillon de structure moléculaire : THEOCHEM* , 395 , 225-244.
- [48] LOMAS, J. (1986). La mécanique moléculaire, une méthode non quantique pour le calcul de la structure et de l'énergie d'entités moléculaires. *L'actualité chimique*, 5, 7-22.
- [49] A. Hinchliffe, *Modelling Molecular structures*, John Wiley and Sons, New York, (1994).
- [50] S. Djennane – Bousmaha, Thèse de doctorat, USTHB Alger, Algérie, (1999).
- [51] Lewis, G. N. (1923). *Valence and the Structure of Atoms and Molecules* (No. 14). Chemical Catalog Company, Incorporated.
- [52] Weinhold, F. (2002). Natural bond orbital methods. *Encyclopedia of computational chemistry*, 3.
- [53] Löwdin, P. O. (1955). Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Physical Review*, 97(6), 1474.
- [54] Reed, A. E., Weinstock, R. B., & Weinhold, F. (1985). Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83(2), 735-746.
- [55] Foster, AJ, & Weinhold, F. (1980). Orbitales hybrides naturelles. *Journal de l'American Chemical Society*, 102 (24), 7211-7218.
- [56] The program NBO 5.0 was developed by E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison 2001; F. Weinhold, NBO 5.0 Program Manual: Natural Bond Orbital Analysis Programs, Madison, WI, Theoretical Chemistry Institute, 2001
- [57] The NBO Website URL is <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.

Chapitre 3

***Etude théorique des
produites
d'Acétalisation
Acétone Glycérol***

III.1.Introduction :

Dans ce travail tous les calculs ont été opérés par la méthode DFT et la fonctionnelle B3LYP/6-31G+(d,p) à l'aide du programme Gaussian09. Pour exploiter et visualiser les géométries, la réalisation des structures été faite à l'aide du programme de visualisation GaussView 05.

Les calculs visent les caractéristiques suivantes des isomères dioxolanes et dioxanes

Des calculs optimisation et de fréquence pour les propriétés suivantes :

- Energies moléculaires
- Les orbitales frontières
- Les propriétés moléculaires
- Description contenant les charges atomiques, Les distances interatomique, les angles et les angles dièdres
- Analyse conformationnelle.
- Calculs RMN ^1H et ^{13}C avec CDCl_3 comme solvant

III.2.Étude théorique du produit de réaction d'acétalisation acétone glycérol

Les produits isomères d'acétalisation acétone glycérol sont séparés en deux types :

Les produits isomères cycliques à cinq atomes de type dioxolanes, les produits 2.2-diméthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol sont noté par leurs nom commercial le solketal.

Les produits isomères cycliques à six atomes, selon la position du groupement (OH) axial ou équatorial par rapport au cyclique à six, (ax) 2.2-diméthyl-1.3-dioxan-5-ol et (eq) 2.2-diméthyl-1.3-dioxan-5-ol.

Pour obtenir les propriétés moléculaires sont faites sur les produits par l'équation suivante:

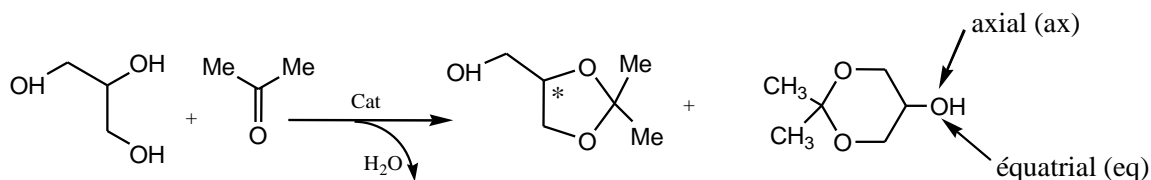


Schéma 17 : Réaction d'acétalisation par acétone et glycérol.

III. 3.Représentation des stéréoisomères produits d'acétalisation acétone glycérol :

La réaction de l'acétone et le glycérol théoriquement produit quatre acétals stéréoisomères ; Deux dioxolanes avec un carbone asymétrique 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol (Figure 6) et deux dioxanes 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol avec une position axiale et une position équatoriale du groupe hydroxyl (OH) (Figure 7).

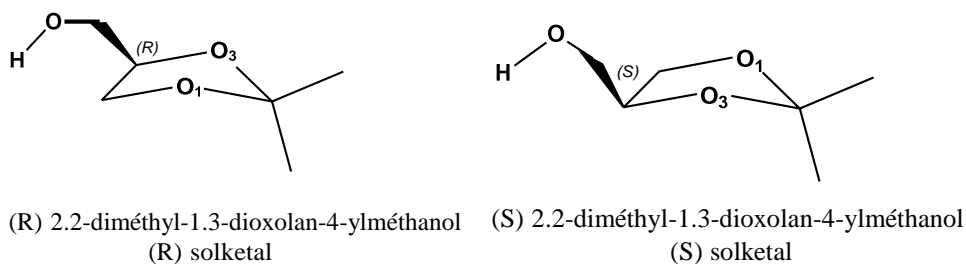


Figure 6: stéréoisomères dioxolanes d'acétalisation acétone/glycérol

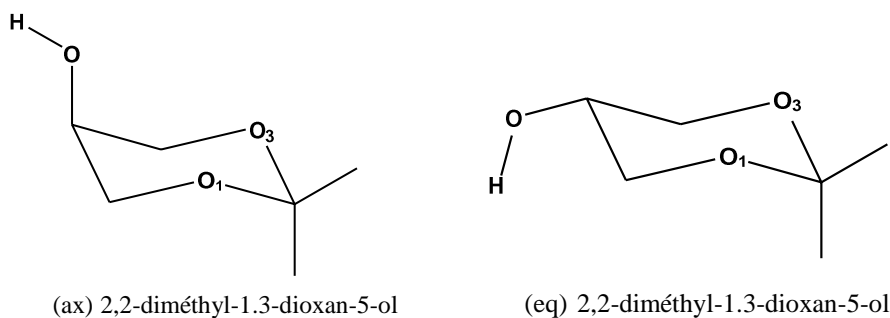


Figure 7: stéréoisomères dioxolanes d'acétalisation acétone/glycérol

En plus de l'énergie moléculaire, les énergies orbitales frontières HOMO et LUMO sont utilisées pour calculer les propriétés moléculaires suivantes:

$$\text{Énergie gap} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

$$\text{D'ionisation } I = -E_{\text{HOMO}}$$

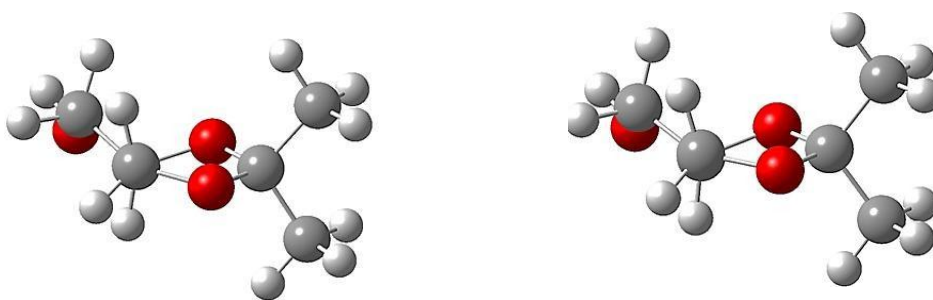
$$\text{L'affinité électronique } A = -E_{\text{LUMO}}$$

$$\text{La dureté globale } \eta = (-E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2$$

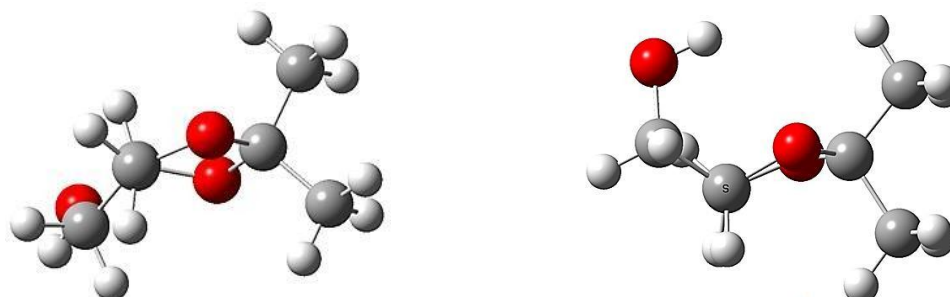
$$\text{Le potentiel chimique } \mu = 1/2 (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})$$

$$\text{Électrophilie globale } \omega = \mu^2 / 2\eta$$

1- Les isomères dioxolane :



(R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol. (R') 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol



(S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

(S') 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Figure 8 : Les représentations optimisées par DFT/B3LYP 6-31+G (d, p) des produits Les Isomères dioxolane.

Tableau 1 : énergies et propriétés moléculaires des isomères dioxolanes

Propriétés moléculaires (u.a)	(R) solketal	(R') solketal	(S) solketal	(S') solketal
E (HOMO)	-0.259	-0.259	-0.268	-0.259
E (LOMO)	-0.004	-0.004	-0.002	-0.004
Energie gap	-0.255	-0.2550	-0.266	-0.255
Potentiel d'ionisation (I)	0.259	0.259	0.026	0.259
Affinité électronique (A)	0.004	0.004	0.002	0.004
Dureté globale (η)	0.127	0.127	0.133	0.127
Potentiel chimique (μ)	-0.131	-0.131	-0.135	-0.131
Electrophilie globale (ω)	0.068	0.068	0.068	0.068
Energie	-461.551	-461.551	-461.556	-461.551

2- Les isomères Dioxanes :

Tableau 2 : énergies et propriétés moléculaires des isomères dioxanes .

Propriétés moléculaires (u.a)	Dioxanes	
	(ax)2.2-diméthyl-1.3-dioxan-5-ol	(eq)2.2-diméthyl-1.3-dioxan-5-ol
E (HOMO)	-0.260	-0.261
E (LOMO)	-0.001	-0.008
Energie gap	-0.258	-0.252
Potentiel d'ionisation (I)	0.260	0.261
Affinité électronique (A)	0.001	0.008
Dureté globale	0.129	0.126
Potentiel chimique	-0.131	-0.134
Electrophilie globale	0.066	0.072
Energie	-461.555	-461.551

D'après les résultats représentés dans le tableau 1, les énergies et propriétés moléculaires des stéréoisomères (R) solketal, (R') solketal et (S') solketal identiques et moins stable que l'isomère (S) solketal.

Les résultats du tableau 2 des énergies et des propriétés moléculaires des isomères dioxanes indique que l'isomère (ax) 2.2-diméthyl-1.3-dioxan-5-ol est plus stable que l'isomères (eq) 2.2-diméthyl-1.3-dioxan-5-ol. L'ordre décroissant de stabilité des produits isomères de la réaction d'acétalisation acétone glycérol est le suivant :

(S) solketal > (ax) 2.2-diméthyl-1.3-dioxan-5-ol > (R) solketal > (eq) 2.2-diméthyl-1.3-dioxan-5-ol.

III.4.Description des produits d'acétalisation de l'acétone et le glycérol :

Cette partie d'étude présente une description des produits stéro-isomère de point de charge atomique selon le type de calculs NBO et une description structurale qui tient en compte les distance interatomique (C-C et C-O), les angles dans les cycliques et les angles dièdres. La numérotation des atomes dans cette description est selon la nomenclature IUPAC des isomères dioxolane et dioxanes.

III. 4.1. Charge atomique selon le type de calculs NBO :

Les charges atomiques des stéréo-isomères dioxanes et dioxolanes sont exposées dans les tableau et tableau.

Tableau 3 : Charge NBO des produits isomères de type 1,3-Dioxolane

Atome	Charge atomique en (u.a)	
	(R)2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol	(S) 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol
O ₁	-0.610	-0.613
C ₂	0.560	0.557
O ₃	-0.602	-0.604
C ₄	0.021	0.145
C ₅	-0.132	0.010
<u>C</u> H ₂ -OH	-0.129	-0.131
<u>O</u> H	-0.776	-0.780

Tableau 4 : Charge NBO des produits isomères de type 1,3-Dioxane

Atome	Charge atomique en (u.a)	
	(ax)2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol	(eq)2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol
O ₁	-0.615	-0.605
C ₂	0.552	0.554
O ₃	-0.615	-0.605
C ₄	-0.142	-0.138
<u>C</u> ₅ H-OH	0.005	0.007
C ₆ H	-0.142	-0.138
<u>O</u> H	-0.780	-0.765

Les atomes cétaux noté C2 selon la nomenclature IUPAC, possèdent une charge positive dans tous les produits acétals avec des valeurs proches de l'ordre 0,56 **u.a** pour les dioxolanes et de 0,55 **u.a** pour les dioxanes avec une légère différence de l'ordre de 0,01 **u.a**. Les atomes d'oxygènes O1 et O3 appartenant aux cycles dioxolanes et dioxanes possèdent des charges négatives de valeurs très proches de l'ordre -0.61 **u.a**.

III. 4. 2. Description structurale :

La description structurale décrit les distances interatomiques, les angles et angles dièdres des Isomères dioxanes et dioxolanes.

1. Distances interatomiques :

Les distances interatomiques des stéréo-isomères dioxanes et dioxolanes sont exposées dans les tableau et tableau

Tableau 5 : représente les Distances interatomiques des isomères 1,3- Dioxolanes

Atomes	Distance interatomique (Å)	
	(R) 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol	(S)2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol
O ₁ -C ₂	1.444	1.428
C ₂ -O ₃	1.431	1.432
O ₃ -C ₄	1.429	1.433
C ₄ -C ₅	1.530	1.549
C ₅ -O ₁	1.423	1.429
C ₄ - <u>CH</u> ₂	1.515	1.525
<u>CH</u> ₂ - <u>OH</u>	1.425	1.418
C ₅ - <u>OH</u>	3.775	3.015

Tableau 6 : représente les Distances interatomiques des isomères 1,3- Dioxanes.

Atomes	Distance interatomique (Å)	
	(ax)2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol	(eq)2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol
O ₁ -C ₂	1.432	1.431
C ₂ -O ₃	1.432	1.431
O ₃ -C ₄	1.431	1.425
C ₄ -C ₅	1.530	1.530
C ₅ -C ₆	1.530	1.530
C ₆ -O ₁	1.431	1.425
C ₅ - <u>OH</u>	1.424	1.424

Les tableaux ci-dessus représentent la distance entre atomes pour les isomères : 1,3-dioxolanes et 1,3-dioxanes. On remarque que les valeurs sont à peu près égales

2. Angles des liaisons des cycles des isomères dioxolanes et dioxanes :

1. Les angles des liaisons des cycles des stéréo-isomères dioxanes et dioxolanes sont exposés dans les tableaux suivants :

Tableau 7 : représente les angles des cycles des isomères 1,3- Dioxolanes

Angle	Angle (deg)	
	(R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol	(S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol
O ₁ C ₂ O ₃	105.962	104.727
C ₂ O ₃ C ₄	108.234	108.390
O ₃ C ₄ C ₅	101.717	105.122
C ₄ C ₅ O ₁	103.275	105.122
C ₅ O ₁ C ₂	108.635	107.690
CH ₃ -C ₂ -CH ₃	113.116	112.902

Tableau 8 : représente les Distances interatomiques des isomères 1,3- Dioxanes

Angle	Angle (deg)	
	(ax)2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	(eq)2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol
O ₁ C ₂ O ₃	110.20	110.658
C ₂ O ₃ C ₄	115.15	115.538
O ₃ C ₄ C ₅	110.13	110.612
C ₄ C ₅ C ₆	108.32	108.818
C ₅ C ₆ O ₁	110.10	110.612
C ₂ O ₁ C ₆	115.13	115.538
CH ₃ -C ₂ -CH ₃	111.616	111.717

Les tableaux ci-dessus représentent les angles des isomères : 1,3-dioxolanes et 1,3-dioxanes.

On remarque que les valeurs sont approximativement égales entre chacune des deux particules S et R, ax et eq. La différence entre les deux particules n'est pas grande.

3. Angles dièdres des cycles isomères dioxolanes et dioxanes :

Les angles dièdres des cycles des stéréo-isomères dioxanes et dioxolanes sont exposés dans les tableaux et tableaux

Tableau 9 : représente les angles dièdres des isomères 1,3- Dioxolanes

Atomes	Angle dièdre (deg)	
	(R)2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol	(S)2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol
O ₁ C ₅ C ₄ O ₃	-33.984	6.462
O ₃ C ₂ O ₁ C ₅	-5.083	-28.853
O ₁ C ₂ O ₃ C ₄	-18.048	33.381
C ₂ O ₃ C ₄ C ₅	31.992	-24.291
C ₂ O ₁ C ₅ C ₄	24.199	13.684

Tableau 10 : représente les angles dièdres des isomères 1,3- Dioxanes

Atomes	Angle dièdre (deg)	
	(ax)2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	(eq)2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol
C ₂ O ₁ C ₆ C ₅	55.889	54.569
O ₁ C ₆ C ₅ C ₄	-53.788	-52.201
C ₂ O ₃ C ₄ C ₅	-55.976	-54.569
O ₃ C ₄ C ₅ C ₆	53.829	52.201

On remarque dans le tableau 9 qui m'est montré les angles dièdres des isomères 1,3- Dioxanes une grande différence entre les angles (R)2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol et les angles (S)2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol. Contrairement à ce que l'on observe dans le tableau 10 qui m'a été montré les angles dièdres des isomères 1,3- Dioxanes c'est à dire qu'on peut dire que les mêmes valeurs sont à peu près les mêmes.

III. 5. Analyse conformationnelle :

Nous avons effectué des analyses conformationnelles par deux méthodes. Dans la première méthode nous avons réalisé des optimisations de géométrie libre des différents isomères des deux composés **1-3 Dioxolane** et **1-3 Dioxane**. Cependant dans la deuxième méthode nous avons des calculs du scan de ces isomères.

III. 5. 1. Le composé 1-3 Dioxolane :

Partie 1 :

(S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol :

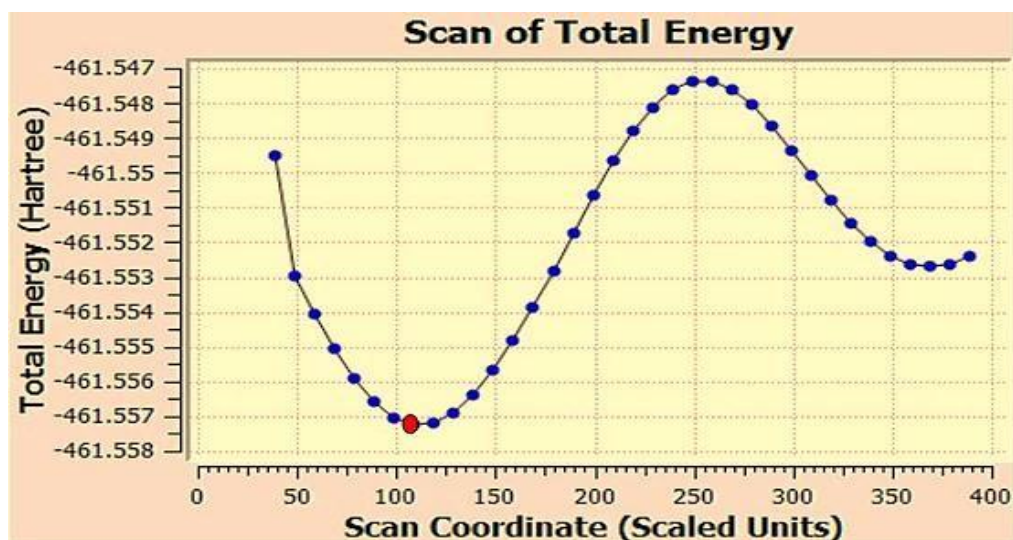


Figure 9 : Coordonnée de balayage (angle de torsion $O_3.C_4.CH_2.OH$)

Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

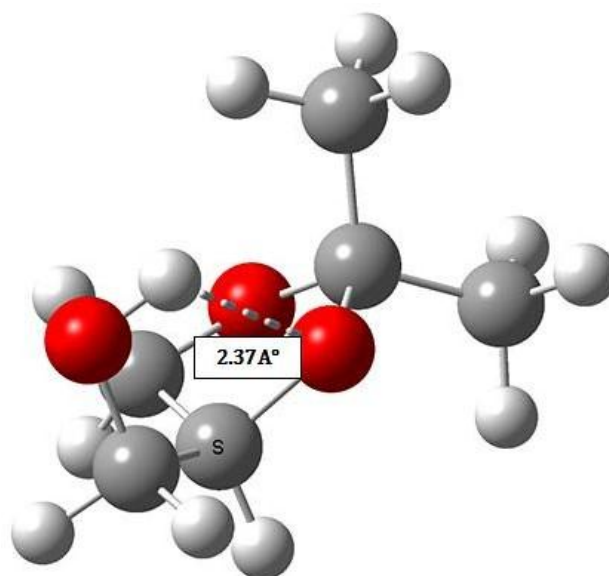


Figure 10 : Structure de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

(R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol :

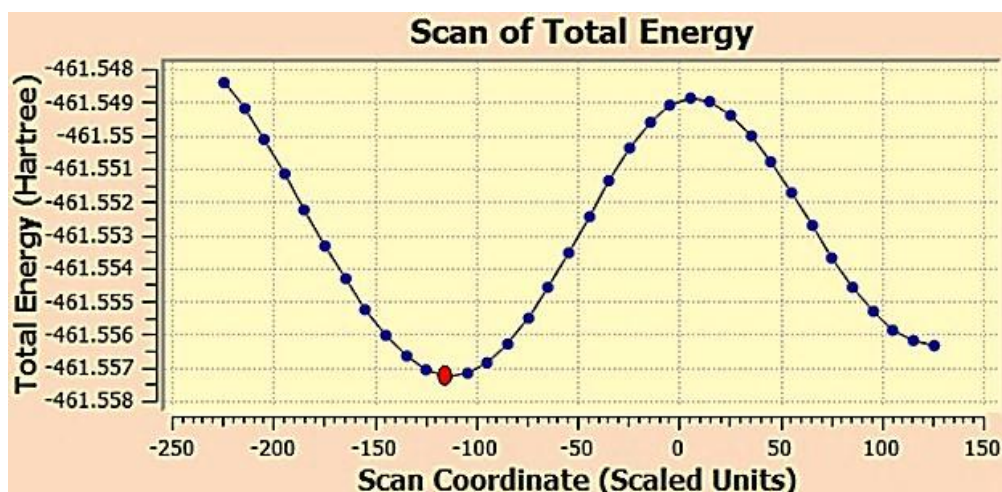


Figure 11 : Coordonnée de balayage (angle de torsion $O_3.C_4.CH_2.OH$)

Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol

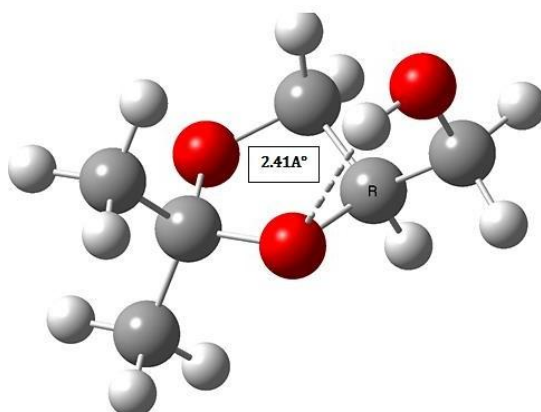
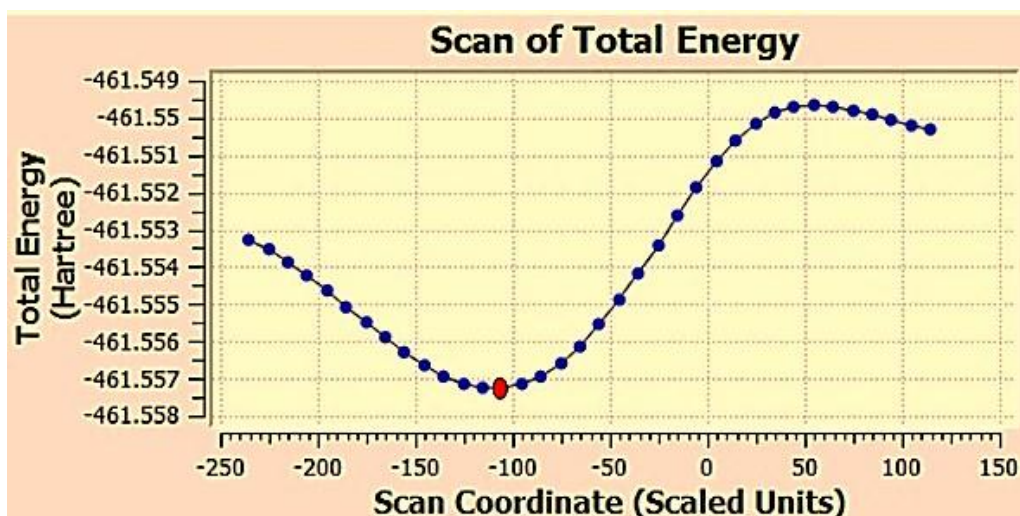


Figure 12 : Structure de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol.

Partie 2 :



(S) 2, 2-diméthyl-1, 3-dioxolan-4-yméthanol :

Figure 13 : Coordonnée de balayage (angle de torsion $C_4.CH_2.OH. OH$)

Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol

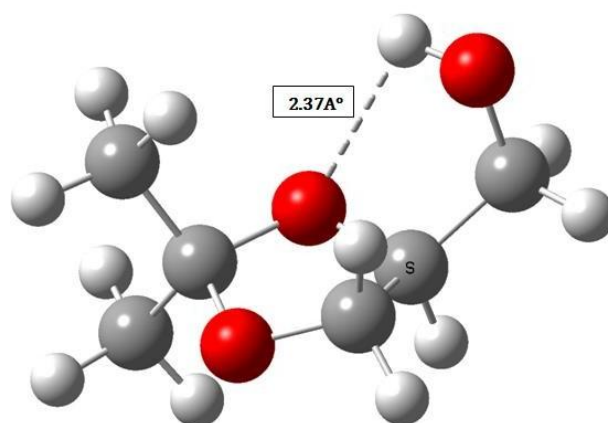


Figure 14 : Structure de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol

(R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol :

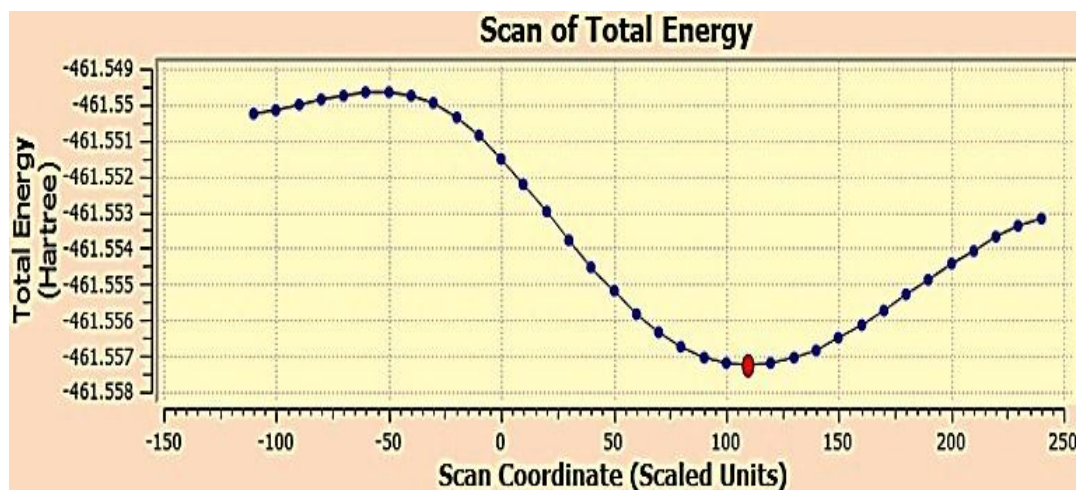


Figure 15 : Coordonnée de balayage (angle de torsion C₄.CH₂.OH.OH)

Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol

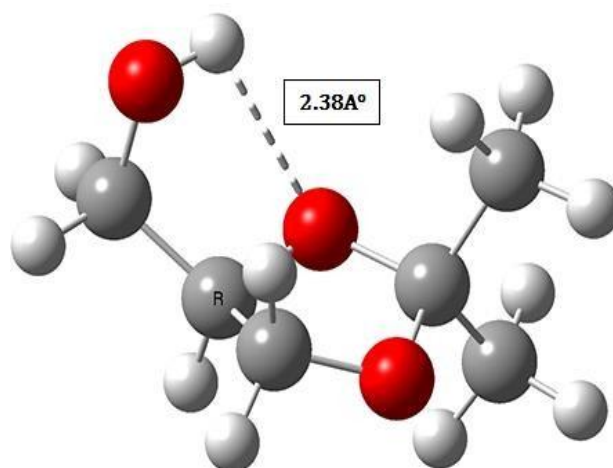
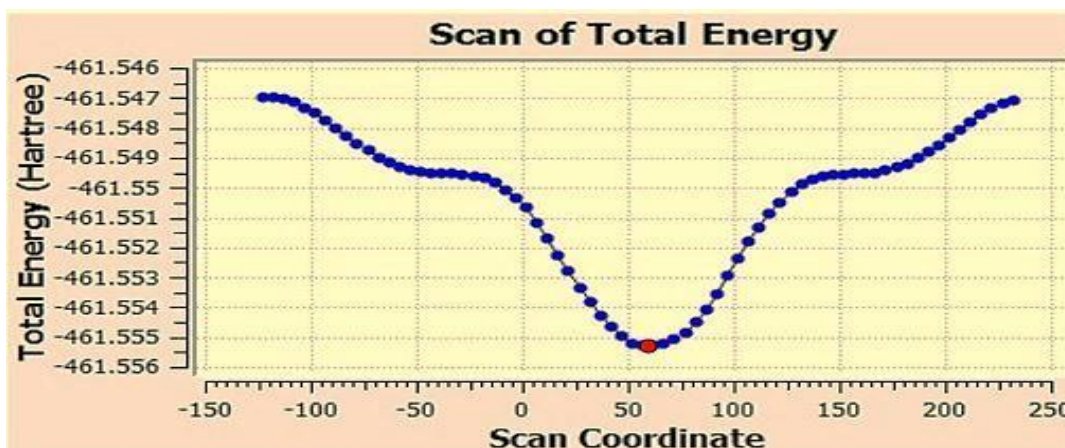


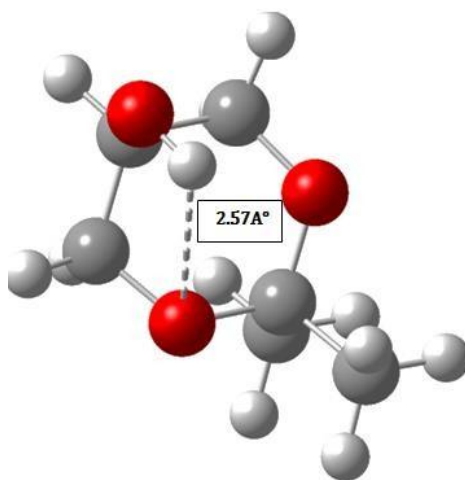
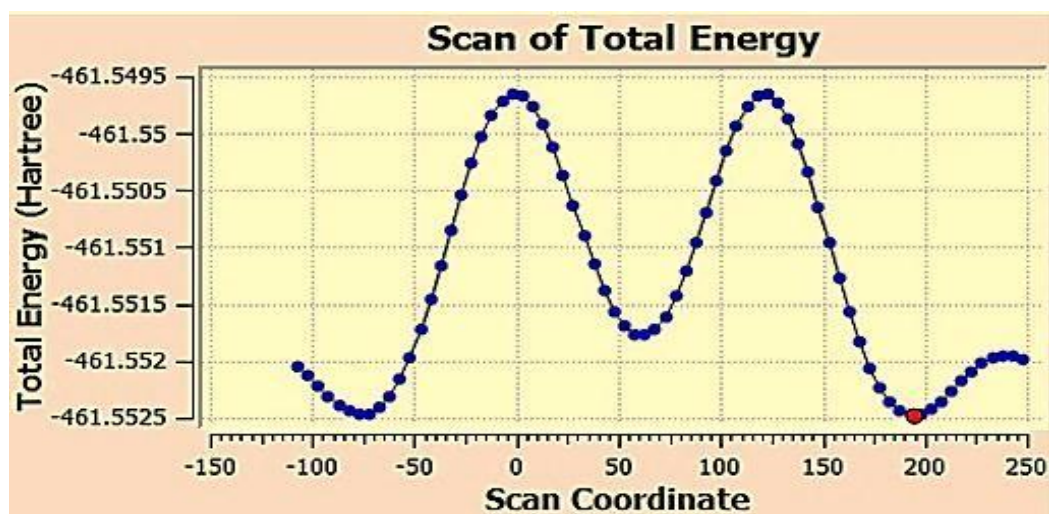
Figure 16 : Structure de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yméthanol

III. 5.2. Le composé 1-3 Dioxane :

(ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol :

Figure 17 : Coordonnée de balayage (angle de torsion $C_3.C_4.OH.OH$)

Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol

Figure 18 : Structure de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol
(eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-olFigure 19 : Coordonnée de balayage (angle de torsion $C_3.C_4.OH.OH$)

Analyse de surface d'énergie potentielle de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol

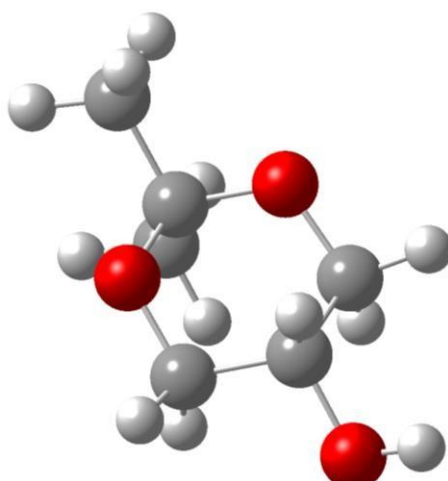


Figure 20 : Structure de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau 11 : Energies, Distance O₁...H des produits isomères au niveau (DFT/B3LYP) 6-31+G (d, p).

Produits isomères	Energies (u.a)	Distance O...H (Å)
(S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol	-461.5572546	2.37
(R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol	-461.557266	2.38
(ax)2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	-461.5552844	2.57
(eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol	-461.5524715	> 4

- 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 [1], donc le stéréo-isomère (s) **2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol** est plus stable que (R) **2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol** 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**.
- 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 : $E((s) \text{ 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-y}) > E(R \text{ 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol}) > E(ax) \text{ 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol} > E(eq) \text{ 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol}$ donc le produit le plus stable est l'isomère ((s) **2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ymethanol**)

III. 6. Etude théorique par RMN ^1H et ^{13}C :

Dans cette partie on fait une étude théorique de RMN ^1H et ^{13}C des produits de la réaction d'acétalisation acétone glycérol en utilisant le chloroforme CDCl_3 comme solvant.

Résultats et discussion de l'étude théorique par RMN ^1H et ^{13}C :

Les résultats de cette partie d'étude sont représentés par des spectres RMN ^1H et ^{13}C et des tableaux contenant les déplacements chimiques des atomes (proton et carbone) de chaque stéréoisomère.

L'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol :

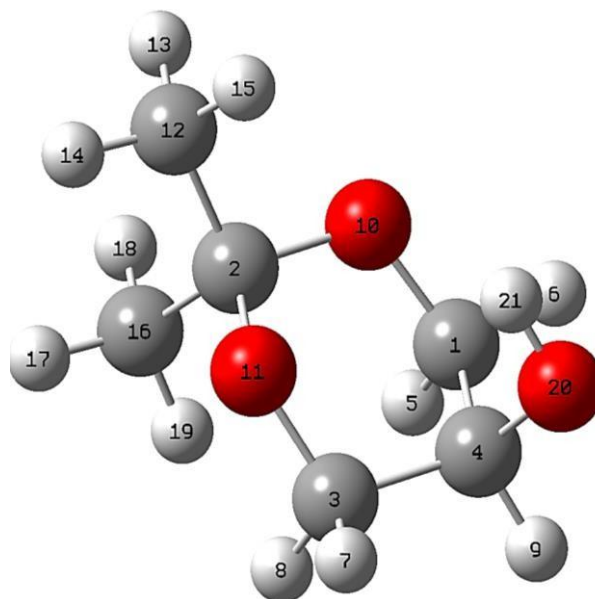


Figure 21 : Structure de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

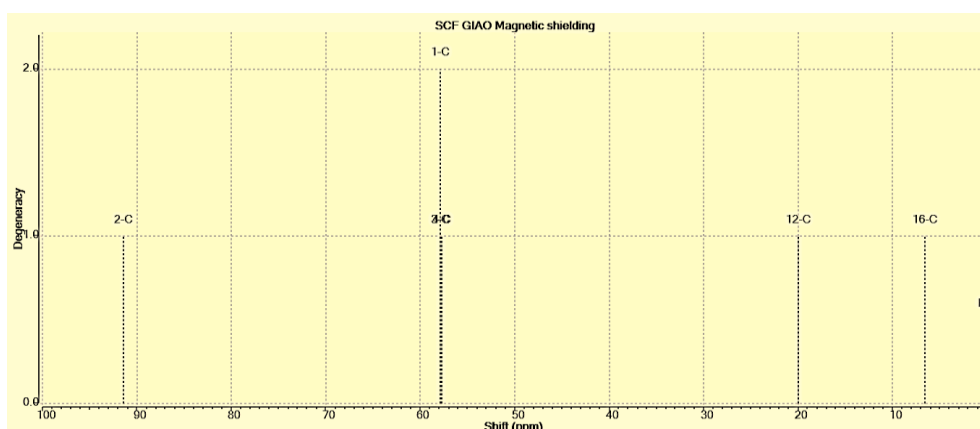


Figure 22 : spectre RMN ^{13}C de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Tableau 12 : déplacement chimique de RMN carbone ^{13}C de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Numéro de carbone	Déplacement chimique
2-C	91.43
3-C	57.86
1-C	57.85
4-C	57.73
12-C	19.96
16-C	6.62

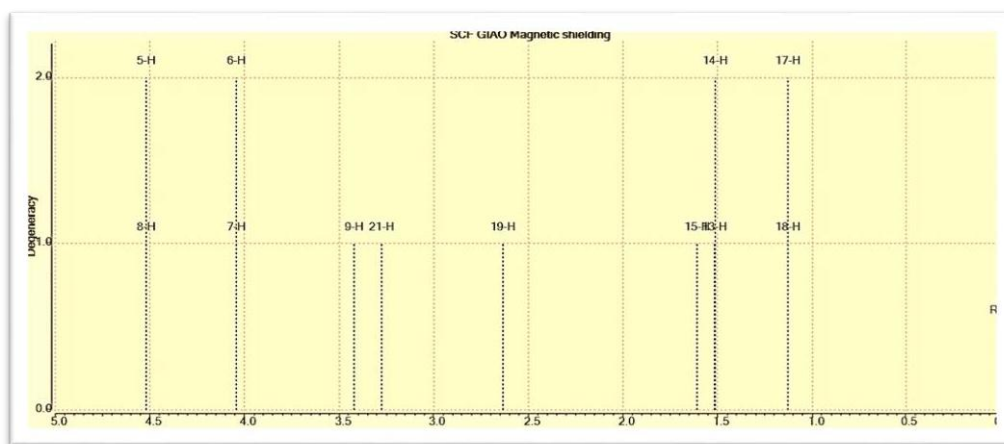


Figure 23 : spectre RMN ^1H de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Tableau 13 : déplacement chimique de RMN Hydrogène H de l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Numéro de proton	Déplacement Chimique
8-H	4.52
5-H	4.52
-H	4.04
6-H	4.04
9-H	3.42
21-H	3.27
19-H	2.63
15-H	1.61
13-H	1.52

14-H	1.51
18-H	1.13
17-H	1.13

L'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol

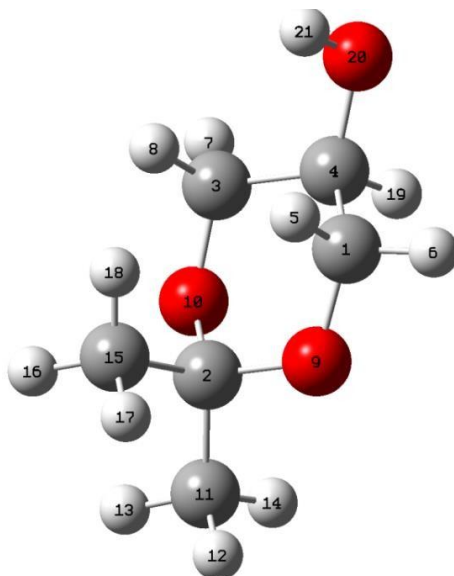
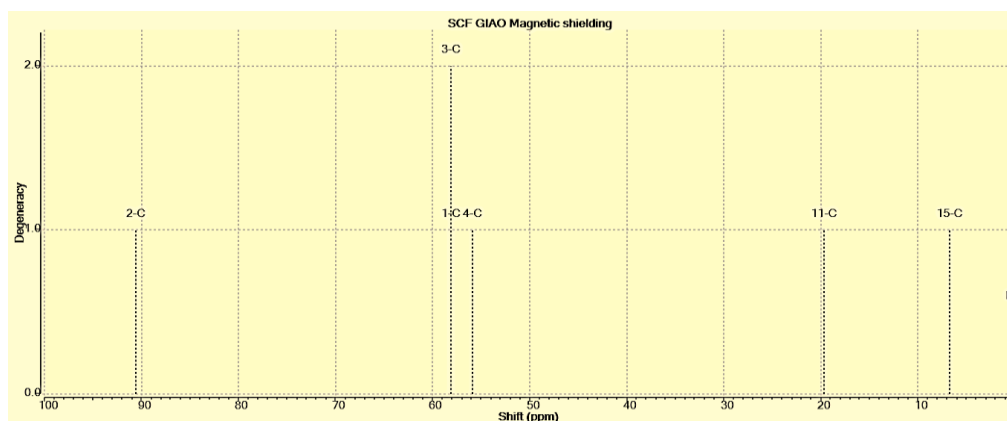


Figure 24 : Structure de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol

Figure 25 : spectre RMN ^{13}C de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.Tableau 14 : déplacement chimique RMN de carbone ^{13}C de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Numéro de carbone	Déplacement chimique
2-C	90.60
1-C	58.11
3-C	58.11
4-C	55.90
11-C	19.67
15-C	6.76

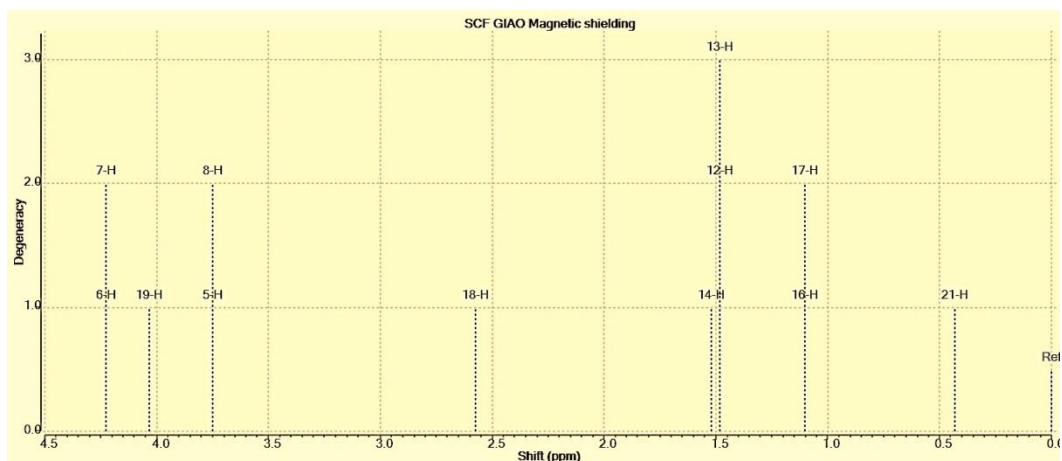


Figure 26 : spectre RMN ^1H de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau 15 : déplacement chimique RMN de proton ^1H de l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Numéro de proton	Déplacement chimique
6-H	4.23
7-H	4.23
19-H	4.03
5-H	3.75
8-H	3.75
18-H	2.58
14-H	1.52
12-H	1.48
13-H	1.48
16-H	1.10
17-H	1.10
21-H	0.43

Les isomères dioxolanes :

(S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol :

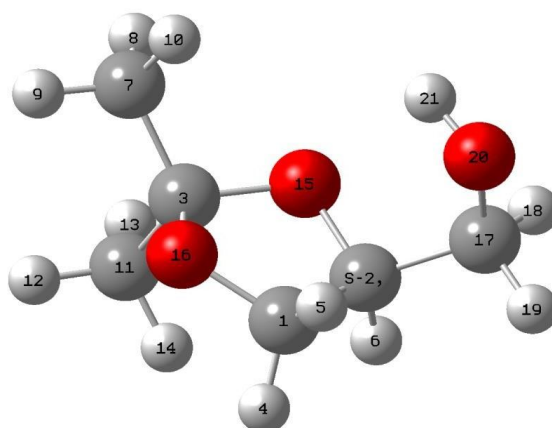


Figure 27 : Structure de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.

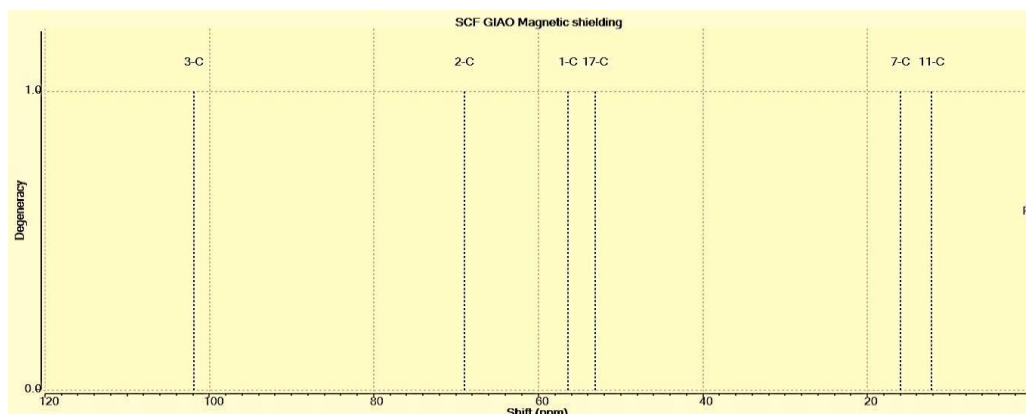


Figure 28 : spectre RMN ¹³C de (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Tableau 16 : déplacement chimique RMN de carbone C¹³ de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.

Numéro de carbon	Déplacement chimique
3-C	101.88
2-C	69.00
1-C	56.46
17-C	53.14
7-C	15.97
11-C	12.22

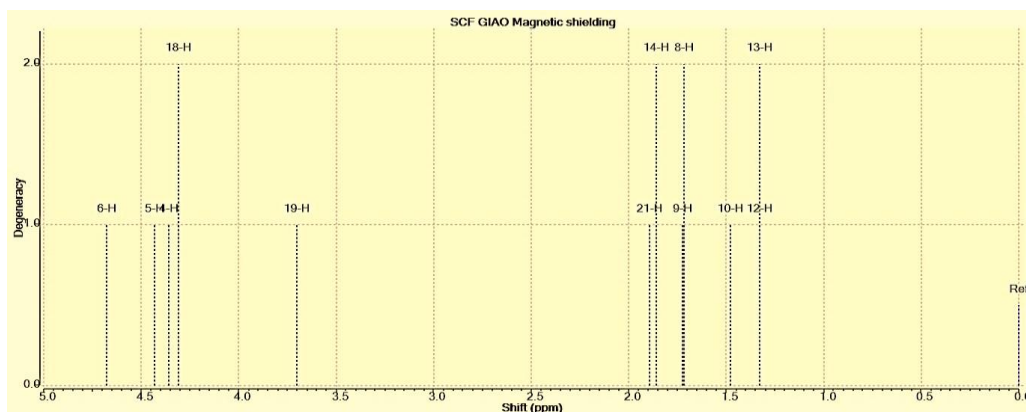
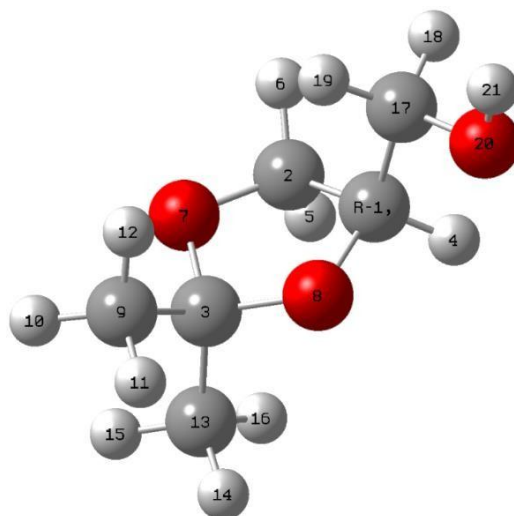
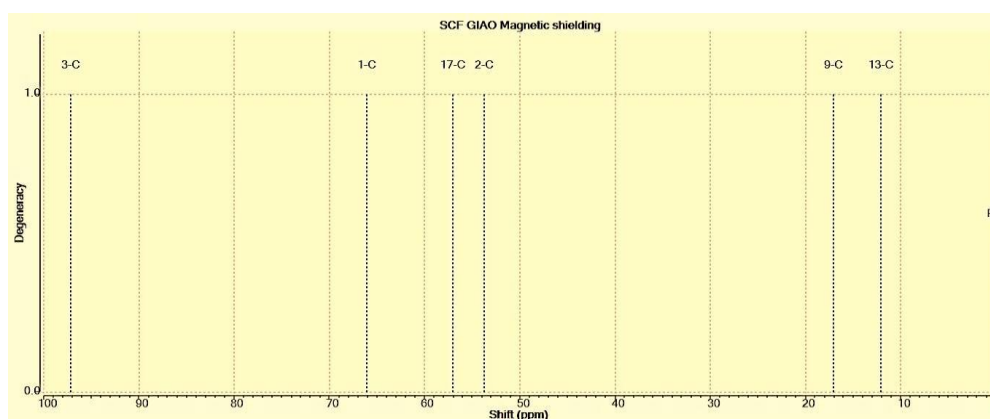


Figure 29: Spectre RMN ^1H -(S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol-

Tableau 17 : déplacement chimique RMN de proton ^1H de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de proton	Déplacement chimique
6-H	4.68
5-H	4.43
4-H	4.36
18-H	4.31
19-H	3.70
21-H	1.89
14-H	1.86
9-H	1.72
8-H	1.72
10-H	1.48
12-H	1.33
13-H	1.33

(R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.**Figure 30 :** Structure de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.**Figure 31 :** spectre RMN C¹³ de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.**Tableau 18 :** Déplacement chimique RMN de Carbone ¹³C de l'isomère(R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de carbone	Déplacement chimique
3-C	97.18
1-C	66.04
17-C	57.06
2-C	53.73
9-C	17.10
13-C	12.11

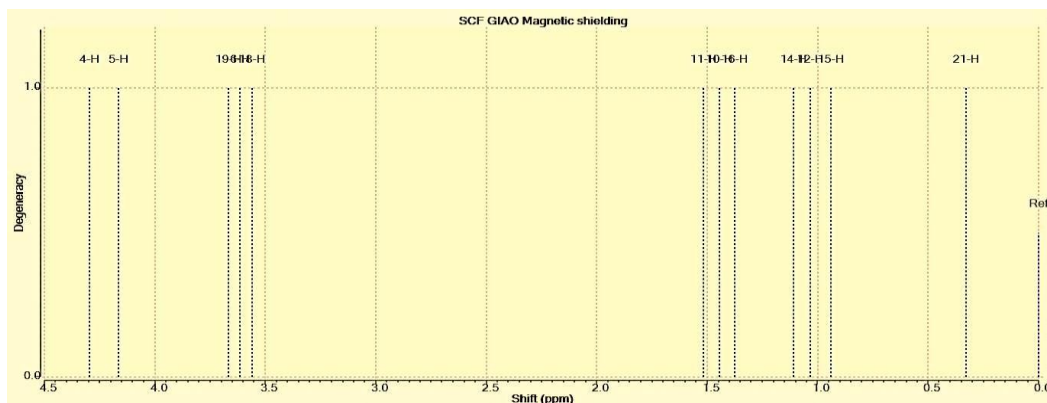


Figure 32 : spectre RMN ^1H de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol-

Tableau 19 : Déplacement chimique RMN de proton ^1H de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.

Numéro de proton	Déplacement chimique
4-H	4.30
5-H	4.16
19-H	3.67
6-H	3.61
18-H	3.56
11-H	1.52
10-H	1.45
16-H	1.38
14-H	1.11
12-H	1.03
15-H	0.94
21-H	0.33

Discussions des résultats :

Les résultats de l'étude sont interprétés par zones de déplacement chimique. Chaque zone d'un spectre RMN ^{13}C ou ^1H est choisi selon le type des noyaux (proton ou carbone 13).

1- Discussions des résultats RMN ^{13}C :

- La zone entre 0 ppm- 40 ppm :

Les spectres RMN ^{13}C résultats de l'étude théorique, indiquent la présence de deux pics dans cette. Les deux pics représentent les carbones des groupement méthyles (CH_3). Les différences des déplacements chimiques expliquent les différences de l'environnement magnétique des deux carbones méthyles, selon leurs orientations par rapport aux cycles dioxanes ou dioxolanes.

- La zone entre 40 ppm- 70 ppm :

Cette partie des spectres RMN ^{13}C , présentent des carbones plus déblindés que les carbones des groupement méthyles. Le déblindage est le fait que chaque carbone est lié à un atome d'oxygène (C-O).

Les deux isomères 1,3-dioxanes avec trois atomes de carbone dans le cycles à six, présentent une symétrie. La symétrie est indiquée par les déplacement chimiques des deux carbones équivalent (**C1, C3**) de **58,11ppm** pour l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol et des valeurs très proches **57,85ppm et 57,86ppm** des carbones (**C1, C3**) respectivement pour l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol et l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol. Cette symétrie réduit le nombre des pics sur le spectre RMN ^{13}C des deux isomères dioxanes. Le troisième carbone (**C4-OH**) est indiqué par les déplacement chimique **57,73 ppm et 55,90 ppm** respectivement pour l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol et l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Les deux isomères 1,3-dioxolanes avec trois atomes de carbone liés aux atomes d'oxygènes, dont deux carbones dans le cycle à cinq (**C1, C2**) et le trois (**C4**) est grifé au cycle dioxolane. Les déplacements chimiques des carbones (C-O) de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol sont (**C1 : 56.45 ppm, C2 : 69.00 ppm et C17 : 53.14 ppm**). Les déplacements chimiques des carbones (C-O) de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol sont (**C1 ; 66,04 ppm, C2 ; 53,73 ppm et C17 ; 57,06 ppm**).

- La zone entre 70 ppm- 115 ppm :

Cette partie des spectres RMN ^{13}C , présentent des carbones les plus déblindés. Le déblindage est due au fait que chaque carbone dans cette zone est lié à deux atomes d'oxygène (O-C-O), les carbones acétals.

Le carbone acétal (O-**C2**-O) le cas des isomères dioxanes est indiqué par les déplacements chimiques **90,60 ppm** et **91,43 ppm** respectivement pour l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol et l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Les carbones acétals (O-**C**-O) des isomères dioxolanes sont légèrement plus déblindés que dans les isomères dioxanes. La valeur du déplacement chimique du carbone acétal (O-**C2**-O) de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **101,87 ppm**. La valeur du déplacement chimique du carbone acétal (O-**C2**-O) de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **97,18 ppm**.

- La zone entre 115 ppm-220 ppm

Aucun signal n'est indiqué dans cette zone confirmant l'absence des carbones hybridés sp^2 .

2- Discussions des résultats RMN 1H :

- La zone entre 0 ppm- 3 ppm

Les spectres RMN 1H résultats de l'étude théorique, signalent une variété de pics correspondent aux protons des groupements méthyles (**CH₃**). Dans l'ensemble les protons méthyles des isomères dioxolanes sont légèrement blindés par rapport aux protons méthyles des isomères dioxanes. Les déplacements chimiques des protons méthyles varient entre (**0,93 ppm - 1,89 ppm**) et les déplacements chimiques des protons méthyles des isomères dioxanes varient entre (**1,10 ppm - 2,68 ppm**).

- Les protons alcools (**OH**)

Les pics des protons alcools (**OH**) de tous les acétals cycliques stéréoisomères sont donnés par les valeurs des déplacements chimiques **0,33 ppm**, **1,89 ppm**, **0,43 ppm** et **3,27 ppm** respectivement pour des composés (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol, (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol, (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol et l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

- La zone entre 3 ppm- 5 ppm

Cette partie des spectres RMN 1H , présente les signaux des protons plus déblindés que les protons des groupements méthyles. Le déblindage est la conséquence de l'effet de l'électronégativité des atomes d'oxygène liés aux carbones portant ses protons (**HC-O**).

- Les deux isomères 1,3-dioxanes contenant cinq protons chacun et présentent une symétrie. La symétrie est indiquée par les déplacements chimiques des quatre protons portés par les deux carbones équivalents (C1, C3) de **4,23 ppm** des protons (**H6, H7**) et de **3,75 ppm** des protons (**H5, H8**) pour l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol et des valeurs très proches **4,52 ppm** (**H6, H7**) et de **4,02 ppm** des protons (**H5, H8**) pour l'isomère (ax)

2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol. Le cinquième proton porté par le carbone lié groupe hydroxy (C4-OH) est indiqué par les déplacements chimiques (**H9 : 3,42 ppm**) et (**H19 : 4,03 ppm**) respectivement pour l'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol et l'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol.

- Les deux isomères 1,3-dioxolanes avec cinq protons portés par des carbones liés aux atomes d'oxygènes, dont trois protons dans le cycle à cinq sur les carbones (**C1**, **C2**) et deux protons sur le carbone (**C4**) est greffé au cycle dioxolane et lié au groupement hydroxy. Les déplacements chimiques des protons (**H**C-O) de l'isomère (S) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol sont (**H4 : 4,36 ppm**, **H5 : 4,43 ppm**, **H6 : 4,68 ppm**, **H18 : 4,31 ppm** et **H19 : 3,70 ppm**). Les déplacements chimiques des carbones (**H**C-O) de l'isomère (R) 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol sont (**H4 : 4,30 ppm**, **H5 : 4,16 ppm**, **H6 : 3,61 ppm**, **H18 : 3,56 ppm** et **H19 : 3,67 ppm**).

Étude comparative par spectroscopie RMN ¹³C :

Les investigations des chercheurs pour réaliser l'acétalisation de l'acétone par le glycérol ne cesse de se développer. Ce développement continu touche la matière catalytique soit par tester des nouveaux matériaux, par modification des matériaux déjà utilisés et même la combinaison entre les matériaux dans le but d'améliorer les rendements des produits [2]. L'importance de cette réaction oriente les chercheurs vers le développement des processus de réalisation [3]. La totalité des travaux sur le plan expérimental de la réalisation de cette réaction d'acétalisation de l'acétone par le glycérol indiquent une sélectivité en vers le solketal. Dans le but d'expliquer cette sélectivité, une étude comparative entre les résultats expérimentaux par RMN ¹³C présenté sur la **figure [4]** et les résultats de l'étude théorique de notre travail.

Après une analyse comparative entre l'étude expérimental et l'étude théorique via la méthode DFT de la réaction d'acétalisation de l'acétone avec le glycérol. Analyse est basé sur les deux spectres des spectroscopies (RMN ¹³C) de l'étude expérimental avec les spectroscopies (RMN ¹³C) de l'étude théorique ainsi la stabilité des de point énergie moléculaire des quatre isomères produits de cette réaction d'acétalisation. L'unique produit de la réaction d'acétalisation acétone glycérol catalysée par l'argile Algérienne de Maghnia activé l'acide chlorhydrique (HCl) est le (S) solketal.

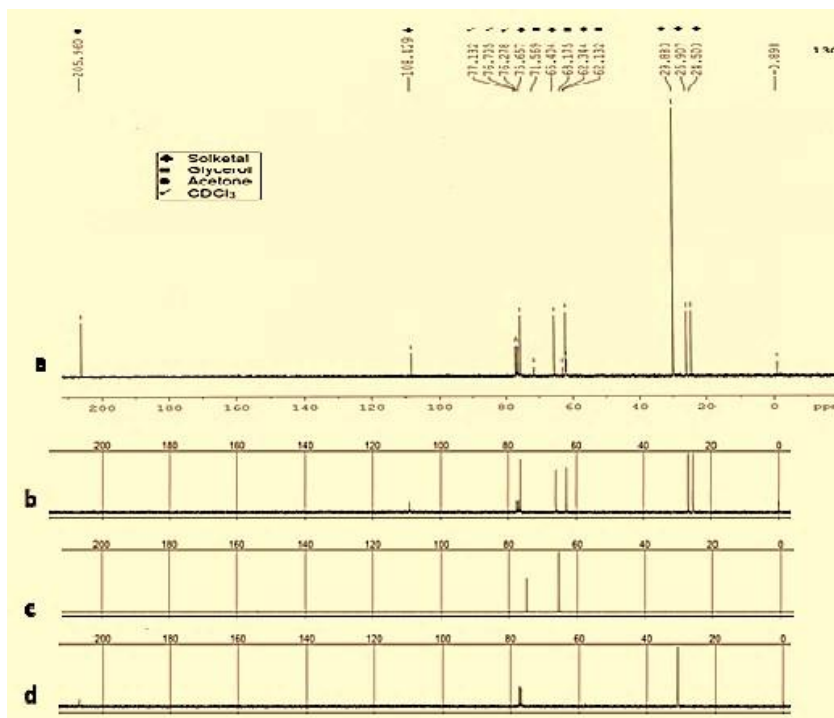


Figure 33 : spectres RMN ^{13}C ; (a) de réaction d'acétalisation des réactifs glycérol 1, acétone 2 et du produit (2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)-méthanol appelé solketal 3, (b) spectres du (2,2 - diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)-méthanol, (c) spectres du glycérol pur, (d) spectres de l'acétone pure .

Interprétation du résultat RMN ^{13}C expérimental :

- La figure présente quatre spectres de RMN ^{13}C .
- Le spectre (a) présente le spectre de RMN ^{13}C du brute de la réaction d'acétalisation avec des déplacement chimiques des carbones des réactifs glycérol, acétone et du produit solketal.
- glycérol ; $\delta = 71,569$ ppm ($\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2$), $\delta = 62,344$ ppm et $62,132$ ppm ($2(\text{CH}_2 - \text{OH})$).
- acétone ; $\delta = 29,8$ ppm ($\text{CO}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 205,96$ ppm ($\text{C}=\text{O}$).
- solketal ; $\delta = 108,43$ ppm (OCO), $\delta = 75,6$ ppm ($\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2 - \text{OH}$), $\delta = 65,4$ ppm ($\text{CH}-\text{CH}_2 - \text{O}$), $\delta = 63,175$ ppm ($\text{HO}-\text{CH}_2 - \text{CH}$), $\delta = 25,91$ ppm ($\text{C}-\text{C}_{\text{trans}}\text{H}_3$) et $\delta = 24,5$ ppm ($\text{C}-\text{C}_{\text{cis}}\text{H}_3$). Les pics $77,13$ ppm, $76,71$ ppm et $76,66$ ppm dans les spectres RMN ^{13}C sont les déplacements chimiques du solvant deutéré CDCl_3 de L'analyse RMN.
- Les spectres RMN ^{13}C (b) et (c) présentent respectivement le (2,2-diméthyl-1,3-dioxolane-4-yl) méthanol pure et le glycérol pure.

Tableau 20 : comparative des résultats expérimentaux et théoriques en RMN ^{13}C des isomères dioxane.

	(R) solketal	(S) solketal	Expérimentale
C ₂	97.18 ppm	101.88 ppm	108,43 ppm
C ₄	66.04 ppm	69.00 ppm	75.6 ppm
C ₅	53.73 ppm	56.46 ppm	65.4 ppm
C	57.06 ppm	53.14 ppm	63.175 ppm

Référence:

- [1] Damanik, M. (2019). Ab initio method on the mechanism of acetalization of 2-methoxybenzaldehyde using halogen acid catalysts. *Asian Journal of Chemistry*, 31(5), 982-986.
- [2] Raja, B. K., Mohindra, N., Goswami, U., & Modhera, B. (2022). Conversion of Glycerol to Solketal using Heterogeneous Catalysts. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*, 103(1), 145-148.
- [3] Plant, AG, Kos, B., Jazbec, A., Snoj, L., Najdanovic-Visak, V., & Joyce, MJ (2021). Production d'additifs pour carburants renouvelables à partir de déchets organiques. *Chimie des communications*, 4 (1), 1-11.
- [4] Alali, K., Lebsir, F., Amri, S., Rahmouni, A., Srasra, E., & Besbes, N. (2019). Algerian acid activated clays as efficient catalysts for a green synthesis of solketal by chemoselective acetalization of glycerol with acetone. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14(1), 130.

Conclusion générale

Le présent manuscrit de ce mémoire expose une synthèse qui englobe des exemples des transformations des groupements carbonyles en forme acétals ou cétals ainsi quelques propriétés physico-chimique et l'importance des dérivés acétals. Les résultats obtenus de cette étude théorique comparative nous a conduit à plusieurs conclusions qui sont ainsi été mises en évidence.

1) De l'acétone par le glycérol, dont les résultats conduisant aux observations suivante :

- Les produits isomères sont stable à l'état isolée en phase gaz et en absence de tous interactions extérieurs selon le mode de calcul
- L'isomère (R) solketal et moins stable que l'isomère (S) solketal
- L'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol et plus stable que l'isomères (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol

L'ordre décroissant de stabilité des produits isomères de la réaction d'acétalisation acétone glycérol est le suivant :

(S) solketal > (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol > (R) solketal > (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol

2) Les résultats de l'analyse conformationnelle des isomères dioxanes et dioxolanes sont les suivants

- Les isomères solketal présentent une légère interaction de type liaison hydrogène entre un oxygène du cycle et l'hydrogène alcool dont la distance (O...HO) est de l'ordre de 2,37 Å .
- L'isomère (ax) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol présente une légère interaction de type liaison hydrogène entre un oxygène du cycle et l'hydrogène alcool dont la distance (O...HO) est de l'ordre de 2,57 Å
- L'isomère (eq) 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-5-ol ne présente aucune interaction de type liaison hydrogène entre un oxygène du cycle et l'hydrogène alcool dont la distance (O...HO) est supérieure à 4 Å

3) L'étude théorique par spectroscopie RMN ^1H et RMN ^{13}C des produits isomères d'acétalisation de l'acétone par le glycérol conduit aux constatations suivante :

- Les produits isomères de type dioxane sont symétriques, du fait de la présence des noyaux avec les mêmes valeurs des déplacements chimiques (RMN ^1H et RMN ^{13}C)
- les carbones acétals (O-C-O) des dérivés dioxolanes sont plus déblindés que les carbones acétals des dérivés dioxanes

Conclusion général

- 4) Après une analyse comparative entre l'étude expérimental et l'étude théorique via la méthode DFT de la réaction d'acétalisation de l'acétone avec le glycérol. Analyse est basé sur les deux spectres des spectroscopies (RMN¹³C) de l'étude expérimental avec les spectroscopies (RMN¹³C) de l'étude théorique ainsi la stabilité des de point énergie moléculaire des quatre isomères produits de cette réaction d'acétalisation. L'unique produit de la réaction d'acétalisation acétone glycérol catalysée par l'argile Algérienne de Maghnia activé l'acide chlorhydrique (HCl) est le (S) solketal.

Résumé :

Le présent travail donne un aperçu général sur les dérivés acétals et leurs importances pluridisciplinaires. Dans le but de mieux comprendre et bien gérer la production des dérivés acétals, cette étude théorique via la méthode DFT/B3LYP et la base 6-31G+(d,p) est réalisée sur les produits (dioxolanes et dioxanes) de la réaction d'acétalisation de l'acétone par le glycérol. L'étude est comparative entre les produits isomères dioxolanes et dioxanes : des énergies et propriétés moléculaire, des énergies des conformères, des spectres RMN (^1H et ^{13}C) et une analyse spectroscopique RMN ^{13}C entre l'étude théorique et une étude expérimental. L'étude à montre que le dérivé (S)solketal est le plus stable des produits isomères et c'est le composé sélective le plus probablement obtenu dans les travaux expérimentaux réalisés.

Abstract:

This work provides a general overview of acetal derivatives and their multidisciplinary importance. In order to better understand and manage the production of acetal derivatives, this theoretical study using the DFT/B3LYP method and the 6-31G+(d,p) base is carried out on the products (dioxolanes and dioxanes) of the reaction of acetalization of acetone by glycerol. The study is comparative between dioxolane and dioxane isomer products: molecular energies and properties, conformer energies, NMR spectra (^1H and ^{13}C) and ^{13}C NMR spectroscopic analysis between the theoretical study and an experimental study. The study showed that the (S)solketal derivative is the most stable of the isomeric products and it is the most likely selective compound obtained in the experimental work carried out.

الخلاصة:

يقدم هذا العمل لمحة عامة عن مشتقات الأسييتال وأهميتها متعددة التخصصات. من أجل فهم وإدارة إنتاج مشتقات الاسييتال بشكل أفضل، يتم إجراء هذه الدراسة النظرية باستخدام طريقة DFT/B3LYP والقاعدة 6-31+G(d,p) على المنتجات (dioxanes et dioxolanes) من تفاعل الأستلة من الجلسرين. الدراسة هي مقارنة بين المنتجات المتماكبة الديوكسولين والديوكسان: الطاقات والخصائص الجزيئية، الطاقات المطابقة، أطيف الرنين المغناطيسي النووي (^{13}C , ^1H) والتحليل الطيفي ^{13}C RMN بين الدراسة النظرية والدراسة التجريبية. أوضحت الدراسة أن المشتق (S) سولكيتول هو الأكثر ثباتا بين المنتجات الأيزومرية وهو المركب الانتقائي الأكثر احتمالا الذي تم الحصول عليه في الاعمال التجريبية الذي تم إجراؤها.

