

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DU 20 AOUT 1955 - SKIKDA



FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie Organique

ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION D'ACETALISATION GLYCEROL/2-BUTANONE

Présenté par :

HADDAD Khaoula

Soutenu le : 27/6/2024

Devant le jury :

Dr. BENABDERRAHMANE W.	MCB	Univ. 20 Août 1955 Skikda	Présidente
Dr. CHABANE H.	MCB	Univ. 20 Août 1955 Skikda	Promotrice
Dr. MEGUELLATI A.	MCB	Univ. 20 Août 1955 Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2023/2024

Table des matières

Remerciement	
Dédicaces	
Abstract	
المخلص	
Résumé	
Liste des abréviations et symboles.....	I
Liste des figures	II
Liste des schémas	III
Liste des tableaux :	VI
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
CHAPITRE I	
I.1 LE GLYCEROL.....	4
I.1.1 Généralités.....	4
I.1.2 Utilisation directe du glycérol	7
I.1.2.1 Applications industrielles	7
I.1.2.2 Le glycérol comme source de polymères	8
I.1.3 Conversion du glycérol.....	9
I.2. ACETALISATION DE GLYCEROL.....	11
I.2.1 Le 1,2-O-isopropylidène glycérol (Solketal).....	14
I.2.2. Catalyseurs d'acétalisation	15
<i>I.2.2.1. Catalyseurs/conditions neutres</i>	<i>15</i>
<i>I.2.2.2. Catalyseurs basiques</i>	<i>16</i>
<i>I.2.2.3. Catalyseurs acides.....</i>	<i>16</i>
I.2.3. Mécanisme de réaction d'acétalisation.....	20
I.2.4 Réaction Acétalisation : Importance et Applications.....	21
I.3 Conclusion.....	21
Références bibliographiques.....	22

CHAPITRE II

II.1 Introduction	25
II.2 La chimie quantique.....	25
II.3 Les Méthode quantique	25
II.4 La théorie fonctionnelle de la densité (<i>DFT</i>).....	26
II.4.1 Analyse NBO.....	26
II.4.2 L'analyse AIM (Atoms In Molecules).....	27
II.5 Bases et fonctionnelles utilisées.....	27
II.5.1 La base 6-31G.....	27
II.5.2 Fonctionnelles d'échange utilisées.....	27
II.6 Descripteurs moléculaires.....	28
II.6.1 Energie gap.....	28
II.6.2 Electronégativité.....	28
II.6.3 Potentiel chimique électronique.....	29
II.6.4 Dureté chimique.....	29
II.6.5 Mollesse globale.....	30
II.6.6 Electrophilicité.....	30
Références bibliographiques.....	31

CHAPITRE III

III.1 Introduction	32
III.2 Stéréoisomères de l'acétalisation 2-butanone/ glycérol.....	32
III.3 Propriétés moléculaires de 2-butanone	34
III.4 Calculs des énergies des stéréoisomères des produits cétaI	34
III.5 Calculs théorique des énergies de formation des produits acétals en milieu neutre.....	35
III.6 Énergie des réactifs de réaction de cétaIisation.....	35
III.7 Calculs des énergies des produits de cétaIisation.....	35
III.8 Energies et propriétés moléculaires des isomères	36
<i>III.8.1 Les isomères dioxolanes.....</i>	<i>36</i>
<i>III.8.2 Les isomères Dioxanes.....</i>	<i>37</i>
III.9 Etude théorique par RMN ¹ H et ¹³ C	37
III.9.1 Les isomères dioxanes	38
<i>III.9.1.1 L'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.....</i>	<i>38</i>
<i>III.9.1.2 L'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.....</i>	<i>40</i>

<i>III.9.1.3 L`isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol</i>	42
<i>III.9.1.4 L`isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol</i>	44
III.9.2 Les isomères dioxolanes	46
<i>III.9.2.1 L`isomère trans (2eq,4eq)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol</i>	46
<i>III.9.2.2 L`isomère trans (2ax,4ax)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol</i>	48
<i>III.9.2.3 L`isomère cis(2ax,4eq)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol</i>	50
<i>III.9.2.4 L`isomère cis (2eq,4 ax)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol</i>	52
III.10 Discussions des résultats	54
III.10.1 Discussions des résultats RMN ¹³ C	54
III.10.2 Discussions des résultats RMN ¹ H	56
III.11 Conclusion	59
Références bibliographiques	60
Conclusion générale	61

Remerciements

*Au terme de ce travail, je remercie mon Dieu **Allah**, le tout puissant pour toute la volonté, et le courage et m'avoir donné la force et la capacité d'avoir exécuté ce travail après, maintes recherches approfondies que j'espère convaincre tout lecteur de leur authenticité et leur vérité scientifique.*

*Je tiens à exprimer mon profonde gratitude à ma promotrice **Mme CHABANE Hanane** d'avoir accepté de diriger ce travail de mémoire et de m'avoir guidé et encouragé jusqu'à finaliser ce mémoire.*

*Mes sincères considérations et remerciements s'adressent à **Mme BENABDERRAHMANE Wassila** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et à **Mme MEGUELLATI Amel** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, mes sincères remerciements vont à tous les personnes qui ont pris le temps de répondre à mes questions.

*J'exprime également mes sincères remerciements aux enseignants de la Faculté des Sciences de **l'Université 20 Août 1955 Skikda** et à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation au fil des années.*

Merci à tous

Dédicace

Rêve qui se réalise grâce à Dieu le tout puissant, ce mémoire est enfin achevé, je le dédie aux personnes qui sont très chères pour moi :

A mes très chers parents, tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé. Sans eux je n'y arriverais jamais à être la personne que je suis. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.

A ma chère grande mère qui m'a accompagné par ses prières.

*A mes soeurs, **Loubna** et **Nesrine** pour ce bonheur d'avoir grandi ensemble et pour tous ces bons moments que l'on continue à passer.*

*A mes plus chères amies pour leur présence de tous les instants, pour le soutien qu'ils m'ont apporté **Warda** et **Khawla**.*

*A mes frères **Youssef**, **Amer** et **Ilyes** pour leur dévouement, leur compréhension et leur grande tendresse, qui en plus de m'avoir encouragé tout le long de mes études, m'ont consacré beaucoup de temps et disponibilité, et qui par leur soutien, leurs conseils et leur amour, m'ont permis d'arriver jusqu'à ici car ils ont toujours cru en moi.*

Mes dédicaces sont également adressées à tous mes camarades avec lesquels j'ai partagé de beaux moments et dont je garde d'excellents souvenirs.

HADDAD Khaoula

ABSTRACT

This memory presents a theoretical study, using the DFT formalism, concerning the ketalization reaction of 2-butanone with glycerol.

Ketalization was studied to establish the most likely reaction pathway and the most favored products using quantum computational methods.

Calculations of the energies and parameters of the structures are also presented. Theoretical calculations showed that (S,S) (2-ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl)methanol is the most stable of the isomeric products. The calculated energy difference is in agreement with the distribution of isomers found experimentally.

KEY WORDS: ketalization, glycerol, DFT, 2-butanone.

المخلص

تقدم هذه الأطروحة دراسة نظرية، باستخدام شكلية DFT ، فيما يتعلق بتفاعل كيتلة 2-بيثانون مع الجلسرين. تمت دراسة عملية الكيتلة لتحديد مسار التفاعل الأكثر احتمالاً والنواتج الأكثر تفضيلاً باستخدام الأساليب الحسابية الكمومية. كما تم عرض حسابات الطاقات ومعايير البنيات. أظهرت الحسابات النظرية أن (S,S) (2-إيثيل-2-ميثيل-1,3-ديوكسولان-4-ييل ميثانول) هو الأكثر ثباتاً بين المركبات الأيزومرية الناتجة.

يتوافق فرق الطاقة المحسوب مع توزيع المتمكبات الفراغية التي تم الحصول عليها تجريبياً

الكلمات المفتاحية: الكيتالية، الجلسرين، DFT، 2-بيثانون .

RESUME

Ce mémoire présente une étude théorique, à l'aide du formalisme DFT concernant la réaction de cétylisation du 2-butanone avec le glycérol.

La cétylisation a été étudié pour établir la voie de réaction la plus probable et les produits les plus favorisés à l'aide de méthodes de calcul quantique. Des calculs des énergies et des paramètres des structures sont également présentées.

Les calculs théoriques ont montré que (S,S) (2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-yl)méthanol est le plus stable des produits isomères. La différence d'énergie calculée est en accord avec la distribution des isomères trouvée expérimentalement.

MOTS CLÉS: cétylisation, glycérol, DFT, 2-butanone.

Liste des Abréviations et symboles

a.u : unité atomique

Å : Angström

API : Active Pharmaceutical Ingredient

BGEs : Butyl Glycerol Ethers

B3LYP: Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr

CF : Continuos Flux

COV: Composés Organique Volatiles

DCM : dichlorométhane

MMT: montmorillonite

DFT : Théorie de la fonctionnelle de densité

GK : Glycerol ketal

GlyC : Glycerol carbonate

GlyF : Glycerol formal

HOMO : HO haute orbitale moléculaire occupé

LUMO : BV basse orbitale moléculaire non occupé (vacante)

Gap : l'écart d'énergie (HOMO-LUMO)

I : potentiel d'ionisation

A : affinité électronique

η : dureté globale

μ : potentiel chimique

ω : Électrophilie globale

ax : axial

eq : équatorial

E : énergie

EP : énergie de produit

ER : énergie de réactif

ΔE : énergie de formation

ΔE_{OF} : énergie des interactions des orbitales frontières

kcal : kilo calories

mol : nombre d'Avogadro de molécules

Liste des figures

<i>N°</i>	<i>Intitulé des figures</i>	<i>Page</i>
CHAPITRE I : Valorisation de Glycérol en Acétals/ Cétals		
Figure I.1	Structure du glycérol	4
Figure I.2	Voies de production du glycérol	5
Figure I.3	Origines du glycérol brut produit dans le monde en 1999, 2009 et 2018	6
Figure I.4	Consommation et Production de glycérol entre 1996 et 2013	7
Figure I.5	Applications du glycérol et son marché	7
Figure I.6	Le glycérol comme substrat pour la préparation de molécules d'intérêt	10
Figure I.7	Acétals cycliques les plus courants dérivés du glycérol. Le glycérol formel est un mélange 3:2 des deux isomères à six et à cinq chaînons	11
Figure I.8	Exemple de structure polystyrène sulfonée d'une résine échangeuse d'acide et une image représentative des billes de résine	18
Figure I.10	Applications des acétals /Cétals	21
CHAPITRE III : Etude DFT de la réaction de céatalisation glycérol/2-butanone		
Figure III.1	Stéréoisomères like dioxolanes de céatalisation 2-butanone/glycérol	33
Figure III.2	Stéréoisomères unlike dioxolanes de céatalisation 2-butanone/glycérol	33
Figure III.3	Stéréoisomères trans-dioxanes de céatalisation 2-butanone/glycérol	33
Figure III.4	Stéréoisomères cis-dioxanes de céatalisation 2-butanone/glycérol	33
Figure III.5	Structure calculée du (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol à B3LYP/6-31G(d,p).	34
Figure III.6	Structure de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	38
Figure III.7	Spectre RMN ¹³ C de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	38
Figure III.8	spectre RMN ¹ H de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	39
Figure III.9	Structure de l'isomère (2S,4S)2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	40
Figure III.10	spectre RMN ¹³ C de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	40
Figure III.11	Spectre RMN ¹ H de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	41

Figure III.12	Structure de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	42
Figure III.13	Spectre RMN ^{13}C de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	42
Figure III.14	Spectre RMN ^1H de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	43
Figure III.15	Structure de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	44
Figure III.16	Spectre RMN ^{13}C de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	44
Figure III.17	Spectre RMN ^1H de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	45
Figure III.18	Structure de l'isomère trans (2eq,4eq)2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	46
Figure III.19	Spectre RMN ^{13}C de l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	46
Figure III.20	Spectre RMN ^1H de l'isomère trans (2eq,4eq)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	47
Figure III.21	Structure de l'isomère trans (2ax,4ax)2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	48
Figure III.22	Spectre RMN ^{13}C de l'isomère trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	48
Figure III.23	Spectre RMN ^1H de l'isomère trans (ax,4ax)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	49
Figure III.24	Structure de l'isomère cis(2eq,4ax)2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	50
Figure III.25	Spectre RMN ^{13}C de l'isomère cis (2ax,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	50
Figure III.26	spectre RMN ^1H de l'isomère cis (2ax,4eq)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	51
Figure III.27	Structure de l'isomère cis(2eq,4ax)2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	52
Figure III.28	Spectre RMN ^{13}C de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	52
Figure III.29	Spectre RMN ^1H de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	53

Liste des schémas

<i>N°</i>	<i>Intitulé des schémas</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		
Schéma 1	Interconversion catalysée par l'acide des isomères d'acétals cycliques C5 et C6.	1
CHAPITRE I : Valorisation de Glycérol en Acétals/ Cétals		
Schéma I.1	Réaction de formation du glycérol (I)	4
Schéma I.2	Réaction de formation du glycérol (II)	5
Schéma I.3	Réaction de formation du glycérol (III)	5
Schéma I.4	Synthèse de polyglycérol à partir de glycérol	8
Schéma I.5	Synthèse d'esters de polyglycérol	9
Schéma I.6	Cétals/acétals préparés à partir de cétones/aldéhydes et de glycérol	10
Schéma I.7	Cétalisation du glycérol avec de l'acétone pour obtenir du solkétal	11
Schéma I.8	Réaction du phénylacétaldéhyde et de la vanilline avec le glycérol et ses dérivés pour la production de parfums.	13
Schéma I.9	Voies d'accès au 1,2- <i>O</i> -isopropylidène glycérol	14
Schéma I.10	Exemple de formation d'acétal à l'aide d'une cétone halogénée	15
Schéma I.11	Exemple de formation d'acétal à l'aide de NBS	15
Schéma I.12	Exemple de formation d'acétal à l'aide de LDH	16
Schéma I.13	Exemple de formation d'acétal à l'aide d'alcoolate de sodium	16
Schéma I.14	. Exemple de formation d'acétal à l'aide de HCl	17
Schéma I.15	Synthèse CF du solketal avec les résines Amberlyst	19
Schéma I.16	Voie mécanistique de réaction plausible de l'acétalisation du glycérol avec des composés carbonylés.	20
CHAPITRE III : Etude DFT de la réaction de cétalisation glycérol/2-butanone		
Schéma III.1	Réaction du glycérol avec le 2-butanone dans des conditions de catalyse acide	32

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Intitulé des tableaux</i>	<i>Page</i>
CHAPITRE I : Valorisation de Glycérol en Acétals/ Cétals		
Tableau I.1	Caractéristiques des mélanges diesel avec des GA	12
Tableau I.2	Comparaison des propriétés majeures de l'Amberlyst-15 et de l'Amberlyst-36	19
CHAPITRE III : Etude DFT de la réaction de cétilisation glycérol/2-butanone		
Tableau III.1	Propriétés moléculaires du 2-butanone	34
Tableau III.2	Énergies des produits acétals en kcal/mol de la cétilisation 2-butanone/ glycérol	34
Tableau III.3	Énergie des réactifs de réaction de cétilisation (kcal/mol)	35
Tableau III.4	Énergies des produits acétals en kcal/mol de l'acétilisation acétone/glycérol	35
Tableau III.5	Energies et propriétés moléculaires des isomères dioxolanes	36
Tableau III.6	Energies et propriétés moléculaires des isomères dioxanes	37
Tableau III.7	Déplacement chimique RMN ¹³ C de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	38
Tableau III.8	Déplacement chimique RMN ¹ H de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	39
Tableau III.9	Déplacement chimique RMN ¹³ C de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	40
Tableau III.10	Déplacement chimique RMN ¹ H de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	41
Tableau III.11	Déplacement chimique RMN ¹³ C de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	42
Tableau III.12	Déplacement chimique RMN ¹ H de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	43
Tableau III.13	Déplacement chimique RMN ¹³ C de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	44
Tableau III.14	Déplacement chimique RMN ¹ H de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	45

Tableau III.15	Déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	46
Tableau III.16	Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	47
Tableau III.17	Déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	48
Tableau III.18	Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	49
Tableau III.19	Déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère cis (2ax,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	50
Tableau III.20	Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère cis (2ax,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	51
Tableau III.21	Déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	52
Tableau III.22	Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	53
Tableau III.23	Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques des déplacements chimiques en RMN ^{13}C par ppm des isomères dioxolane	58

Introduction Générale

Introduction générale

L'acétalisation/cétalisation est l'un des outils les plus efficaces en synthèse organique, principalement utilisé dans la protection du fragment carbonyle. Ces composés sont traditionnellement générés en traitant des aldéhydes/cétones avec des alcools dans un milieu acide conventionnel, ainsi qu'en présence de divers acides de Lewis, de différents complexes métalliques et de catalyseurs [1-3].

L'importance de cette classe de composés dans la construction de nouveaux systèmes hétérocycliques et un large éventail d'applications dans la synthèse de produits naturels, tels que la cryptolépine, la magallanesine, la sampangine, la noralboatine, le citréoviranol, la norisotuboflavine, la cerpéguine, l'amphimidine, la néozéylanicine, l'isoeilatine, la chuangxinmycine, la gelsemoxonine et le stemonamide ont été examinés précédemment [4].

La réaction du glycérol avec les aldéhydes et les cétones donne des mélanges d'acétals d'isomères cycliques à cinq et six chaînons (produits cycliques en C5 et C6, respectivement), dont la proportion est affectée par les conditions expérimentales. Bien qu'il soit généralement admis que les composés cycliques à six chaînons sont thermodynamiquement favorisés par rapport aux isomères à cinq chaînons correspondants [6,7]. De récents calculs théoriques DFT ont démontré qu'une tendance opposée s'applique aux cétals produits par la réaction du glycérol avec l'acétone (schéma 1).

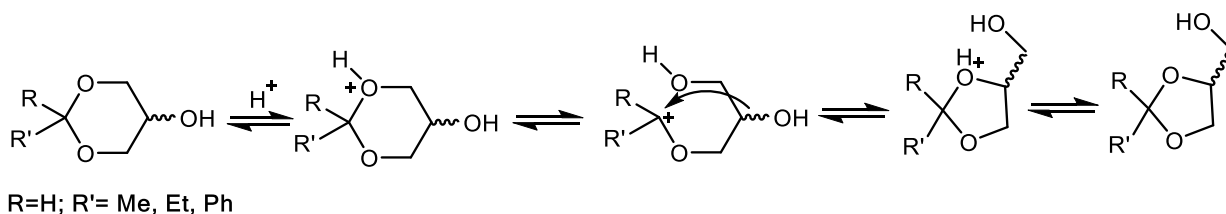


Schéma 1. Interconversion catalysée par l'acide des isomères d'acétals cycliques C5 et C6.

Le présent travail se propose d'étudier la distribution des isomères de la réaction de cétalisation en de glycérol avec le 2-butanone par modélisation moléculaire au niveau de Density Functional Theory (DFT) .

Introduction générale

Ce mémoire est réparti en trois parties où dans le premier chapitre, on présente des généralités sur le glycérol et son conversion en acétals/cétals. On aborde ensuite les différentes connaissances bibliographiques sur les acétals/cétals, leurs méthodes d'obtention, leurs caractéristiques, et on termine par leurs applications.

Le deuxième chapitre expose des généralités sur la méthode de modélisation moléculaire utilisée au cours de ce travail. Par ailleurs, des généralités et définitions des différents indices de réactivité ont été portées.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de calcul que nous avons effectués. Les résultats obtenus sont confrontés et comparés avec les autres données expérimentales disponibles dans la littérature.

Finalement, notre travail est clôturé par une conclusion générale.

Introduction générale

Références bibliographiques

- [1] J-L. Dong, L-S-H. Yu, J-W. Xie ; *ACS Omega* **2018**, 3, 5, 4974–4985
- [2] D. Peng, Z. Haifeng, S. Guanshuo, Z. Kun, *J. Org. Chem. Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 1641-1649
- [3] D. Steuernagel, H-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, doi.org/10.1002/chem.202203767
- [4] R. Quach, D. P. Furkert, M. A. Brimble, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 3098–3104.
- [5] P. H. Silva, V. L. Goncalves, C. J. Mota, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 6225-6229.
- [6] S. Chandrasekhar, *Chem. Soc. Rev.*, **1987**, 16, 313.

CHAPITRE I :
Valorisation de Glycérol en
Acétals/ Cétals

I.1 LE GLYCEROL

I.1.1 Généralités

Le glycérol (**Figure I.1**) est un liquide visqueux à température ambiante, incolore, inodore et avec un goût sucré. Le produit pur est appelé glycérol ou propan-1,2,3-triol et provient du grec « Glukeros » signifiant « goût sucré ». La forme impure du glycérol est appelée glycérine. En 1783, le pharmacien et chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) obtient un « principe doux » en faisant bouillir de l'huile d'olive avec de l'oxyde de plomb (PbO). Jusqu'à récemment, le glycérol était produit à partir du propylène, l'homologue de l'éthylène : le procédé à l'épichlorohydrine, issue du propylène, fait intervenir l'hydrolyse de ce composé en glycérol.

Michel Eugène Chevreul (1786-1889) établit que les graisses animales proviennent de la réaction d'un acide gras avec le principe doux de Scheele et donne à ce principe le nom de glycérine, de glukeos, qui signifie « doux » en grec, suivi du suffixe -ine attribué à des substances liées à la vie. La première formule semi-développée du glycérol est proposée par Wurtz [1].

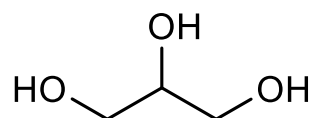


Figure I.1 Structure du glycérol

La glycérine est présente en très grande quantité mais sous forme de glycérides dans les graisses animales et végétales. Avant 1948, la glycérine était un sous-produit de la réaction de saponification des triglycérides (industrie du savon) (**Schéma I.1**) [2].

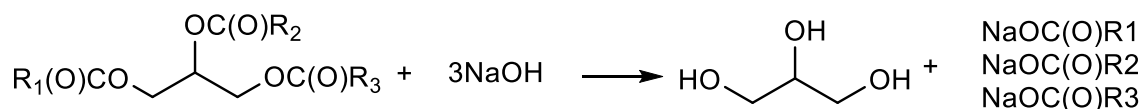


Schéma I.1 Réaction de formation du glycérol (I)

A partir du milieu des années 1960, la demande en glycérine étant en forte croissance, plus de la moitié de celle-ci est synthétisée à partir de propylène [2].

Aujourd'hui, le glycérol est issu de l'industrie des corps gras et notamment de la synthèse du biodiesel (**Schéma I.2**). En effet, le glycérol est un sous-produit de la synthèse d'esters méthyliques à partir d'huile végétale (méthanolyse des triglycérides). Actuellement la

production croissante de biodiesel augmente la production de glycérine. Celle-ci est en large excès face à la demande : la production d'une tonne d'esters méthyliques engendre 100 kg de glycérol.

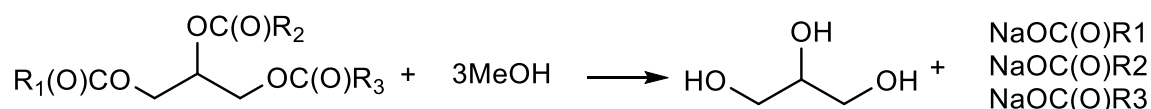


Schéma I.2 Réaction de formation du glycérol (II)

Au début du XX^{ème} siècle, le glycérol était essentiellement obtenu par voie naturelle. Pour faire face à la pénurie de glycérol dans les années 1950, des procédés, à base notamment de propène ont été développés. Le procédé le plus connu, développé par Solvay (Schéma I.3), consiste à transformer le propène en chlorure d'allyle qui, après époxydation, est hydrolysé en glycérol. Un procédé similaire à base de propylène, hydroxylé en alcool allylique puis époxydé et suivi d'une hydrolyse a également été développé [2].

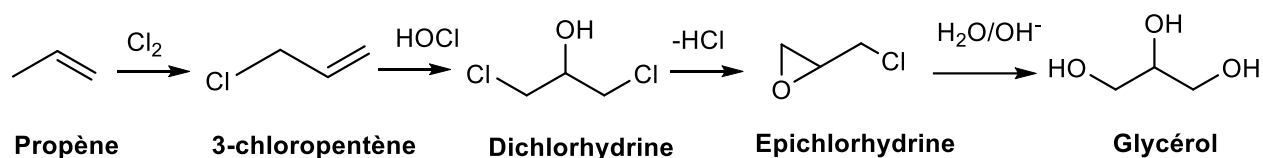


Schéma I.3. Réaction de formation du glycérol (III)

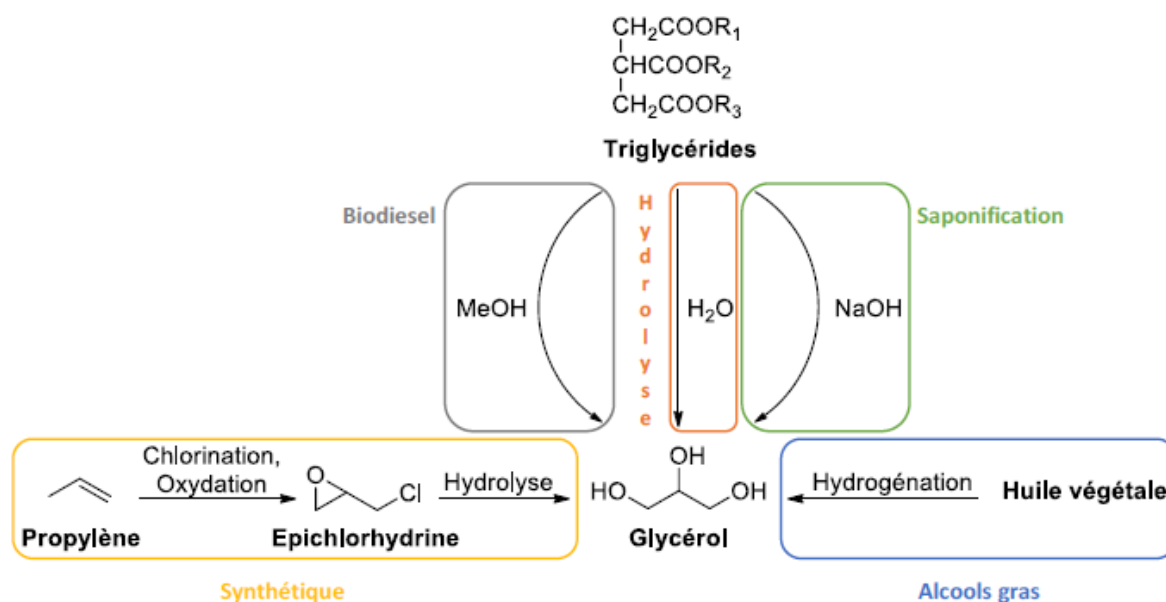


Figure I.2 Voies de production du glycérol

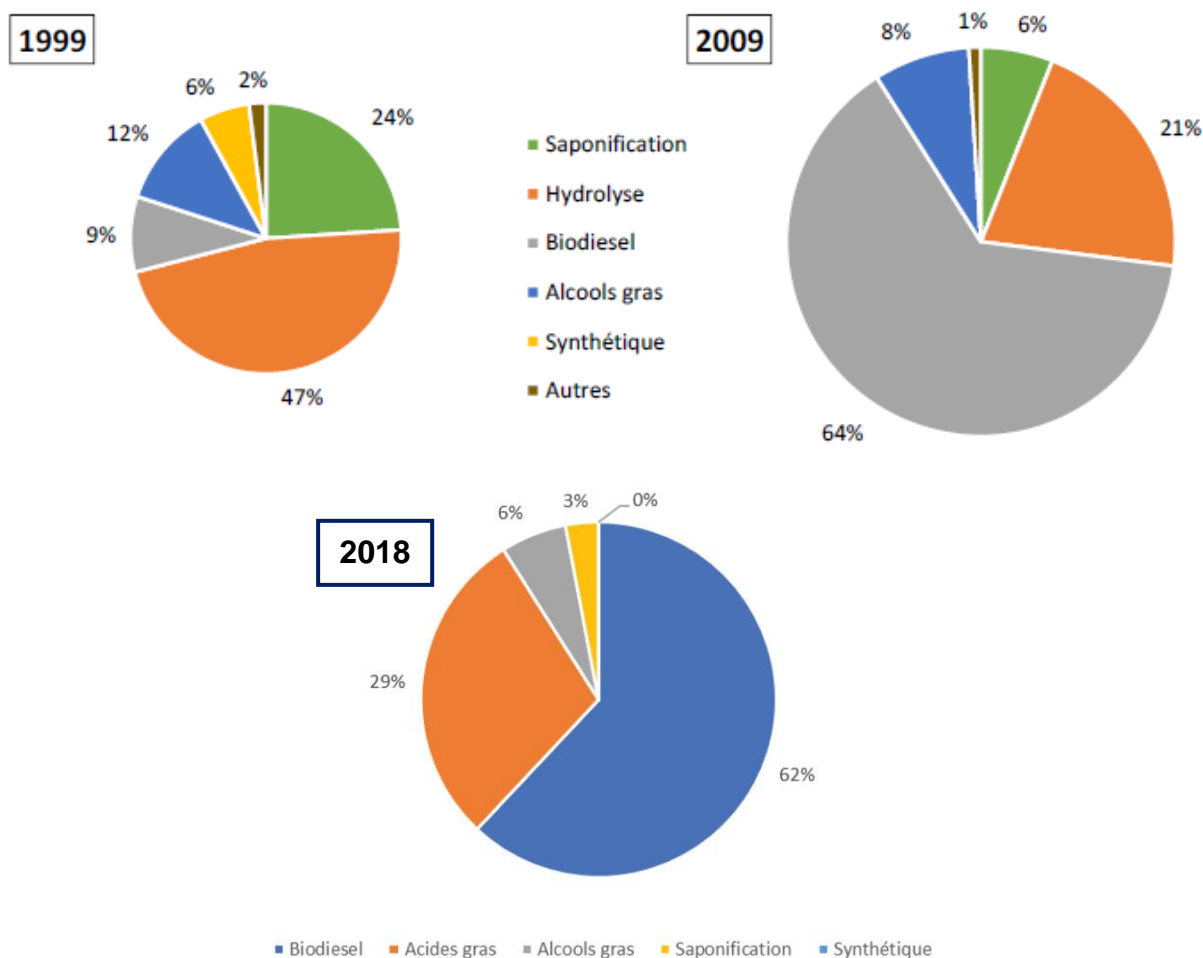


Figure I.3 Origines du glycérol brut produit dans le monde en 1999, 2009 et 2018 (3,8 millions de tonnes) Source : *Glycerine Report*, LCM, **2018** [3].

Cependant, la production de glycérine synthétique a été stoppée en 2000 par Solvay étant données les quantités produites à partir de la méthanolyse des huiles.

La production commerciale de graisses et d'huiles a fortement augmenté au siècle dernier et particulièrement dans les 30 dernières années. Ainsi dans les années 1970, la production totale de graisses et d'huiles était de 40 Mt par an. En 2005, cette production est montée à 144 Mt.

Aujourd'hui le traitement de plus de 20 Mt de graisses et huiles produisent une grosse quantité de glycérol. Il faut cependant souligner que 81% de la production mondiale d'huile est utilisé dans l'industrie agroalimentaire. Jusqu'en 2004, l'ensemble de la production de glycérol est consommée (**Figure I.4**). L'émergence des biodiesels a considérablement augmenté la production de glycérol, en effet, le glycérol est un coproduit de la synthèse du biodiesel. En 2006, 6 Mt de biodiesel ont été produites, en 2010 il y en avait 12 Mt. La fabrication d'une tonne de biodiesel produit 110 kg de glycérol brut, soit 100 kg de glycérol pur. En 2010, au tout début de l'étude, près de 1,2 Mt de glycérol supplémentaires sont

arrivées sur le marché. En 2010-2011, la consommation de glycérol connaît un grand élan et se poursuit (**Figure I.4**).

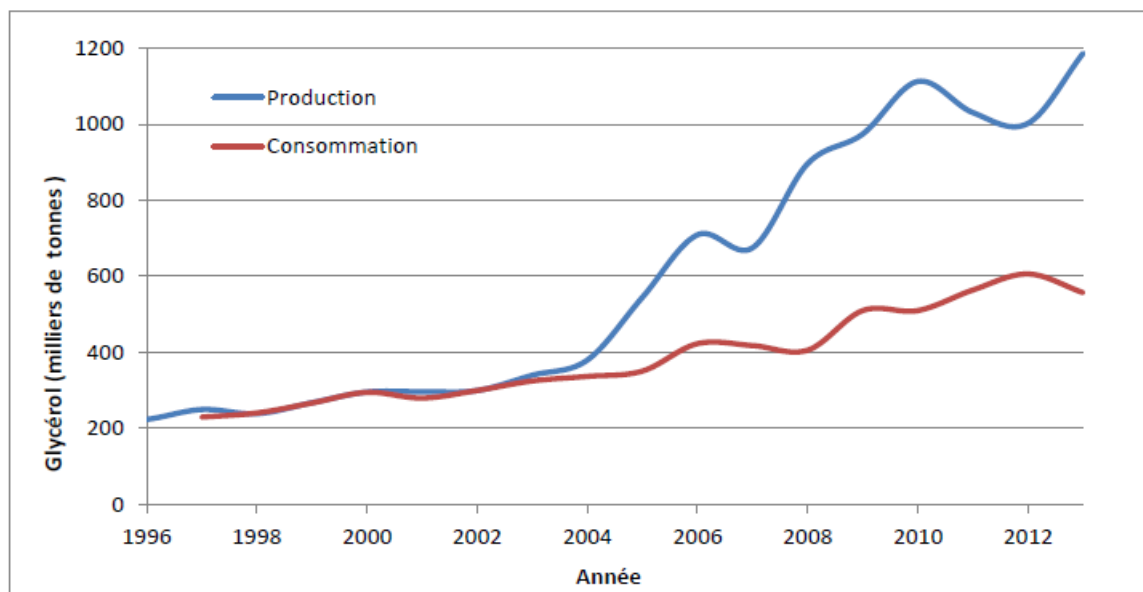


Figure I.4 Consommation et Production de glycérol entre 1996 et 2013[4].

I.1.2 Utilisation directe du glycérol

I.1.2.1 Applications industrielles

Comme montré sur la Figure I.5, le glycérol est utilisé dans de nombreux domaines tels que l'industrie pharmaceutique, alimentaire, de l'hygiène, des cosmétiques, etc.

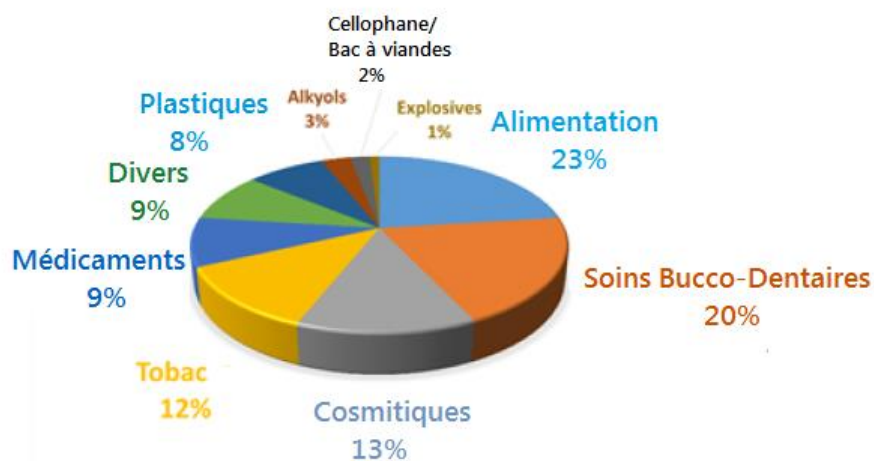


Figure I.5 Applications du glycérol et son marché. Adapté de Réf. [5]

Le glycérol possède des propriétés physico-chimiques polyvalentes et uniques. Chimiquement, c'est une molécule faiblement volatile ($T_{éb} = 290^{\circ}\text{C}$) soluble dans l'eau et les alcools aliphatiques. Ses fonctions hydroxyle forment avec l'eau des liaisons hydrogène entraînant une diminution du point de congélation de l'eau de 0 à -45°C lorsque le glycérol est ajouté à 40%*m* [6]. Cela permet de l'utiliser pour remplacer l'éthylène glycol comme antigel qui est connu pour sa toxicité.

Physiquement, le glycérol est un solvant visqueux, inodore, non toxique et au goût sucré [7]. Il est utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme conservateur, support d'arôme, humectant (rétention d'humidité), émulsifiant et agent sucrant ; par exemple, il sert dans la fabrication de thé, café, pain, fromage, bonbons...[8] En Europe, il est utilisé comme additif alimentaire sous le numéro E422. En 1976, le JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives) a attribué au glycérol une dose journalière admissible non spécifiée, mais limitée, depuis 2017, à 460 mg/kg par jour pour les enfants [9].

Dans l'industrie pharmaceutique et médicale, le glycérol est surtout utilisé comme solvant/adjuvant, agent sucrant pour rendre les médicaments appétant et comme agent épaississant pour augmenter la viscosité des médicaments liquides [10].

I.1.2.2 Le glycérol comme source de polymères

Le glycérol est un triol qui peut être utilisé dans la chimie des polymères, notamment pour synthétiser des polyesters ou des polyuréthanes. Iglesias *et al.*[11] ont étudié la synthèse de polyesters à partir de glycérol et d'acide adipique catalysé par une enzyme.

Des polyols linéaires sont synthétisables à partir du glycérol et sont appelés polyglycérols. Les polyglycérols sont des oligomères préparés par étherification du glycérol à haute température ($230\text{-}270^{\circ}\text{C}$) avec ou sans catalyseur (**Schéma I.4**) [12].

Les polyglycérols sont utilisés comme tensio-actifs pour stabiliser les suspensions et émulsions en cosmétique, additifs dans les polymères (agent antibuée ou antistatique) ou lubrifiants [13]. Ils sont également une source de polyols pour synthétiser des polyesters ou des polyuréthanes [14].

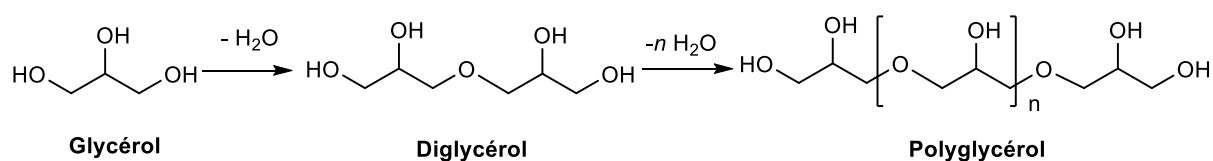


Schéma I.4 Synthèse de polyglycérol à partir de glycérol

Des esters de polyglycérol peuvent également être obtenus par estérification du polyglycérol avec un acide gras (**Schéma I.5**). La réaction ne nécessite pas de catalyseur si elle est effectuée à $T > 200^{\circ}\text{C}$ mais, à une température inférieure, un catalyseur basique ou acide est utilisé. La structure finale est souvent complexe et dépend du degré de polymérisation du polyglycérol ainsi que du taux d'alcools estérifiés. La nature hydrophile de l'ester de polyglycérol sera augmentée si la masse molaire de l'acide gras est basse et si le nombre de motifs glycérol est élevé. La nature lipophile sera élevée si le degré d'estérification est élevé [15,16].

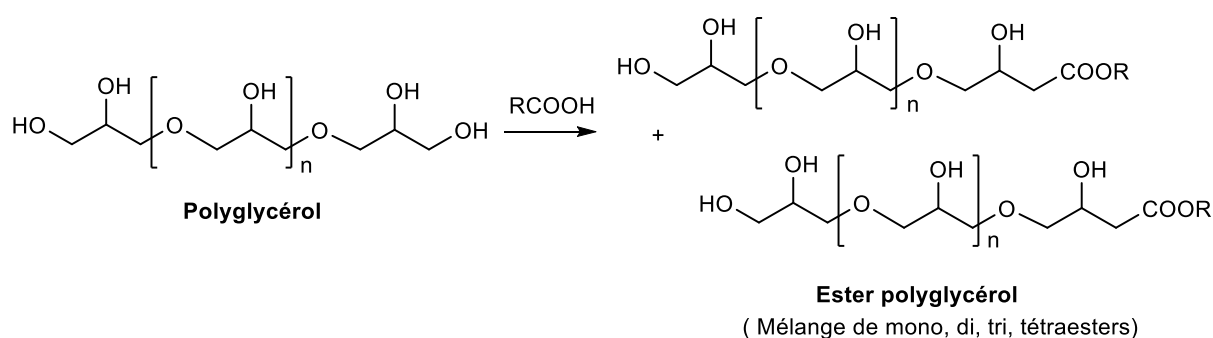


Schéma I.5. Synthèse d'esters de polyglycérol

I.1.3 Conversion du glycérol

L'intérêt croissant pour les ressources renouvelables augmente d'année en année la production de biodiesel. En conséquence, son sous-produit, le glycérol, envahit considérablement le marché : on estime que 41,9 milliards de litres seront produits en 2020 [17].

Ce sous-produit est transformé en une matière première biosourcée et renouvelable est donc une priorité. Sans surprise, de nombreux nouveaux procédés ont été proposés qui utilisent le glycérol comme matière première pour une large gamme de solvants, de produits chimiques et d'intermédiaires [18]. En raison de sa structure unique, le glycérol est un intermédiaire prometteur pour la synthèse de l'acroléine, de l'acide glycolique, éthylène glycol, acide oxalique, gaz de synthèse, 1,2-propanediol, mono-, di- et triglycérides, épichlorhydrine, polyglycérols, acétals, cétals et bien d'autres (**Figure I.6**).

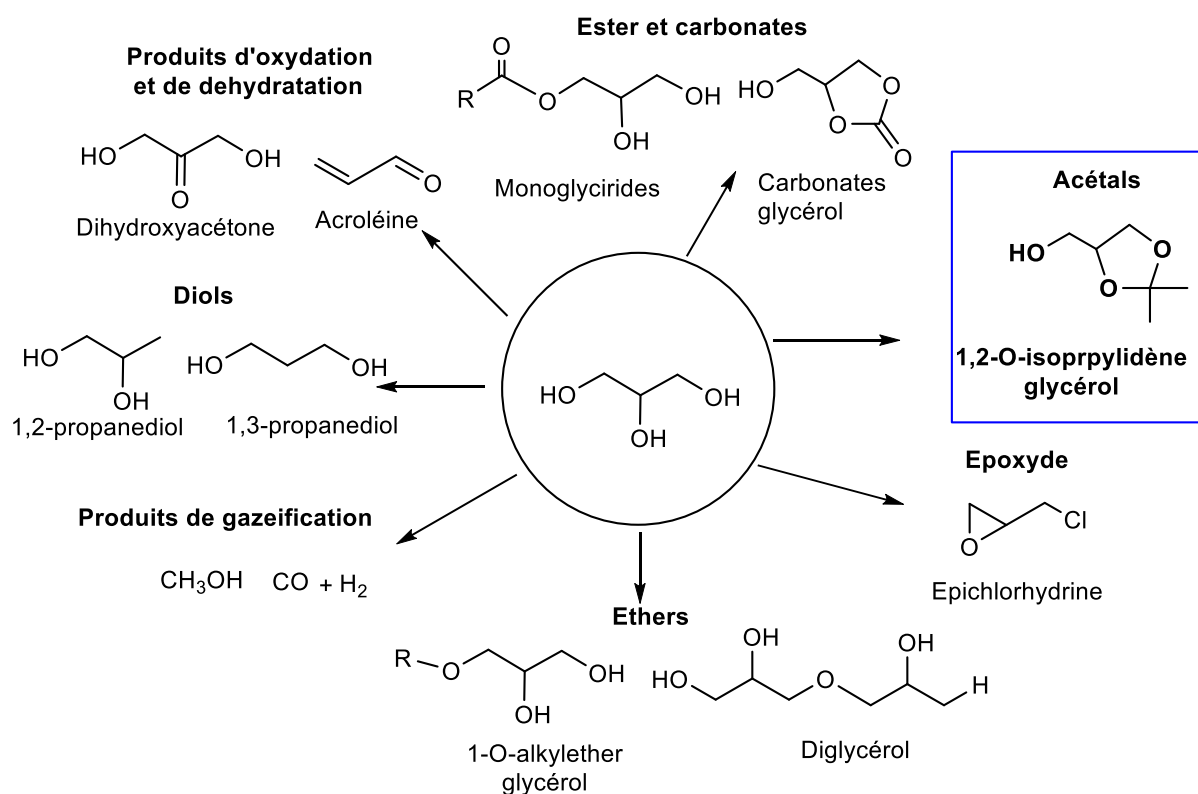


Figure I.6. Le glycérol comme substrat pour la préparation de molécules d'intérêt

Parmi ces composés, les acétals et les cétals constituent une classe émergente de produits qui peuvent être utilisés comme solvants non toxiques [19], additifs pour carburants [20], et éléments de base comme intermédiaires protégés par le glycérol [21]. La formation d'acétals/cétals à base de glycérol est une réaction d'équilibre et est généralement catalysée par un acide, selon le **schéma général I.6**. L'attrait de la réaction est attesté par la recherche intense de systèmes catalytiques efficaces respectant les conditions prescrites par les principes de la chimie verte [22], telles que l'économie atomique, l'absence d'auxiliaires et la facilité de récupération du catalyseur. La plupart des catalyseurs connus sont hétérogènes [23] et seuls quelques exemples font référence à des systèmes homogènes [24]. De plus, bien que certaines hypothèses mécanistes aient été proposées [25], les études théoriques approfondies sont très rares [26].

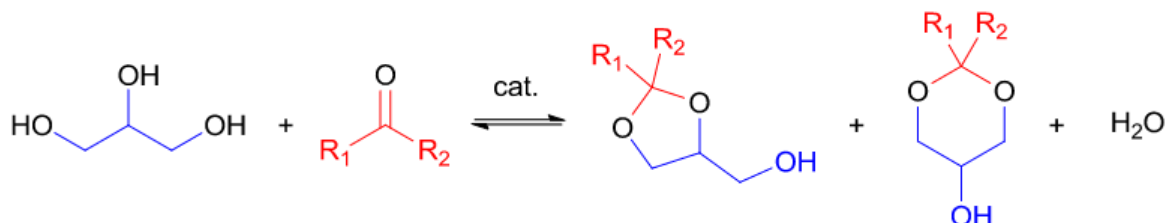


Schéma I.6 Cétals/acétals préparés à partir de cétones/aldéhydes et de glycérol

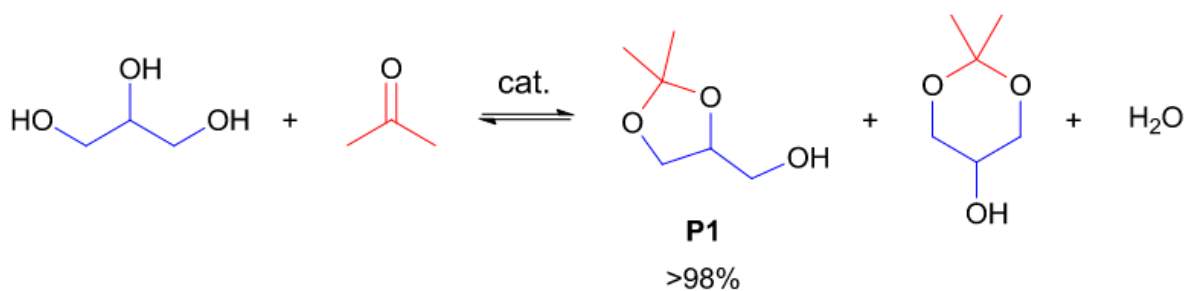


Schéma I.7 Cétalisation du glycérol avec de l'acétone pour obtenir du solkétal (P1)

I.2. ACETALISATION DE GLYCEROL

Les acétals linéaires et cycliques sont généralement préparés par condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec un alcool (ou un diol/polyol) en présence d'un catalyseur acide. En raison de leur stabilité aux bases aqueuses et non aqueuses, aux nucléophiles comprenant des réactifs puissants tels que les réactifs organométalliques et aux réductions médiées par les hydrures, les acétals font partie des groupes protecteurs les plus connus pour les composés carbonylés.

Toutefois, les acétals peuvent également présenter un intérêt pour leur utilisation en tant que tels. C'est le cas du glycérol natif (co-généré dans la production de biodiesel) pour lequel une voie prometteuse pour son exploitation est la conversion en acétals cycliques correspondants (GA : acétals de glycérol). Des exemples bien connus sont les deux GA les plus simples, à savoir le solkétal (**2.1a**) et le glycérol formel (GlyF, mélange d'isomères **2.2a** et **2.2a'**), issus de la réaction du glycérol avec l'acétone et le formaldéhyde, respectivement (**Figure I.7**).

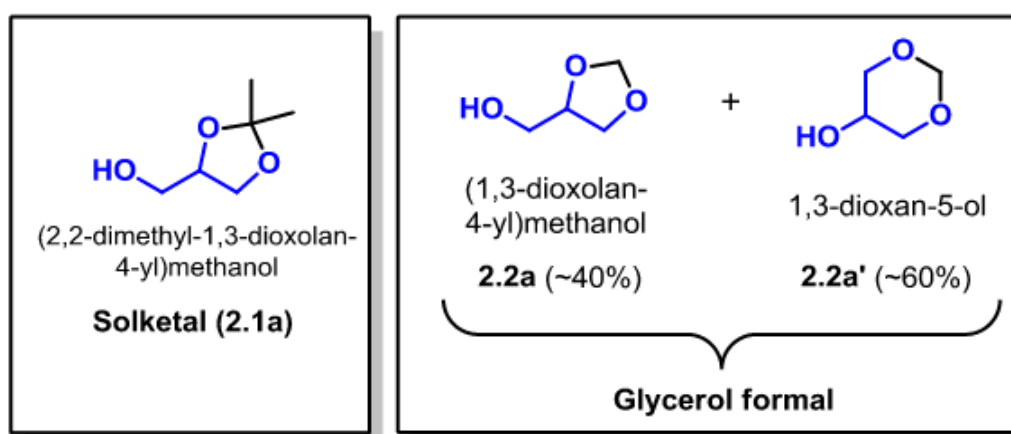


Figure I.7 Acétals cycliques les plus courants dérivés du glycérol. Le glycérol formel est un mélange 3:2 des deux isomères à six et à cinq chaînons

Comme le glycérol, les GA sont des liquides visqueux, denses, non toxiques et thermiquement stables avec des points d'ébullition proches et supérieurs à 200 °C [27]. Cependant, comme ils sont obtenus par la protection formelle de deux groupes OH du glycérol, ils possèdent polarité, hydrophobicité et capacité de liaison hydrogène qui les rendent plus similaires aux alcools aliphatiques simples [28]. Ces aspects expliquent les applications majeures des GA en tant que solvants et additifs sûrs dans la formulation de préparations injectables, de peintures, d'agents plastifiants, de systèmes d'administration d'insecticides et d'arômes [29].

La stabilité des GA aux conditions oxydatives et leur miscibilité avec les mélanges de biodiesel ont été un élément clé dans l'étude de leur potentiel en tant qu'additifs diesel renouvelables [30]. Le diesel peut être mélangé avec des GA, jusqu'à 10 % v/v pour répondre aux spécifications du diesel [31], améliorer certaines propriétés du carburant. Par exemple, le tableau I.1 répertorie la viscosité, le point d'éclair et le point d'écoulement de certains mélanges de diesel obtenus par l'ajout de différentes quantités de deux GA : 4-méthylpentan-2-one glycérol céral (GK) et 4-méthylpentan-2-one glycérol octanoate de céral (EGK) [32]. Les données sont comparées au carburant diesel en tant que tel.

Tableau I.1 Caractéristiques des mélanges diesel avec des GA

Etiquette de mélange	Acétal (wt.%)	Densité Kg/m³ à 15°C	Viscosité mm²/s à 40°C	Point d'éclair (°C)	Point d'écoulement
Diesel	0	842	2.70	61.1	-10
	1	839	2.63	61.2	-14
	3	843	2.65	61.5	-15
GK	6	848	2.68	62.1	-17
	9	849	2.71	62.6	-19
	1	841	2.66	62.4	-17
EGK	3	844	2.69	63.2	-19
	6	855	2.70	64.7	-20
	9	859	2.72	66.3	-22

Tous les mélanges de GA possèdent des points d'éclair plus élevés par rapport au diesel pur, ce qui en fait des additifs appropriés. La littérature ouverte et les brevets rapportent que par rapport à d'autres additifs, tels que les éthers ter-butyliques de glycérol (GTBE), l'incorporation de GA dans les carburants peut améliorer la qualité des carburants standards (à

base pétrochimique) et des biodiesels. en réduisant les émissions de particules, le point d'écoulement [33] et la viscosité [34].

Les GA trouvent également des applications remarquables dans le domaine des senteurs ou des arômes. Des exemples sont les produits obtenus par les réactions du glycérol avec le phénylacétaldéhyde et la vanilline, qui conduisent à des parfums de jacinthe et de vanille, en présence d'acides forts tels que le PTSA, le HCl, le H₃PO₄ et les résines acides divinylbenzène-styrène. (**Schéma I.8**) [35]. Ces parfums sont inclus dans la liste de la Flavour and Extract Manufacturers Association (FEMA-GRAS) qui propose des substances aromatisantes naturelles ou produites de manière synthétique réglementées par la Food and Drug Administration (FDA) [36].

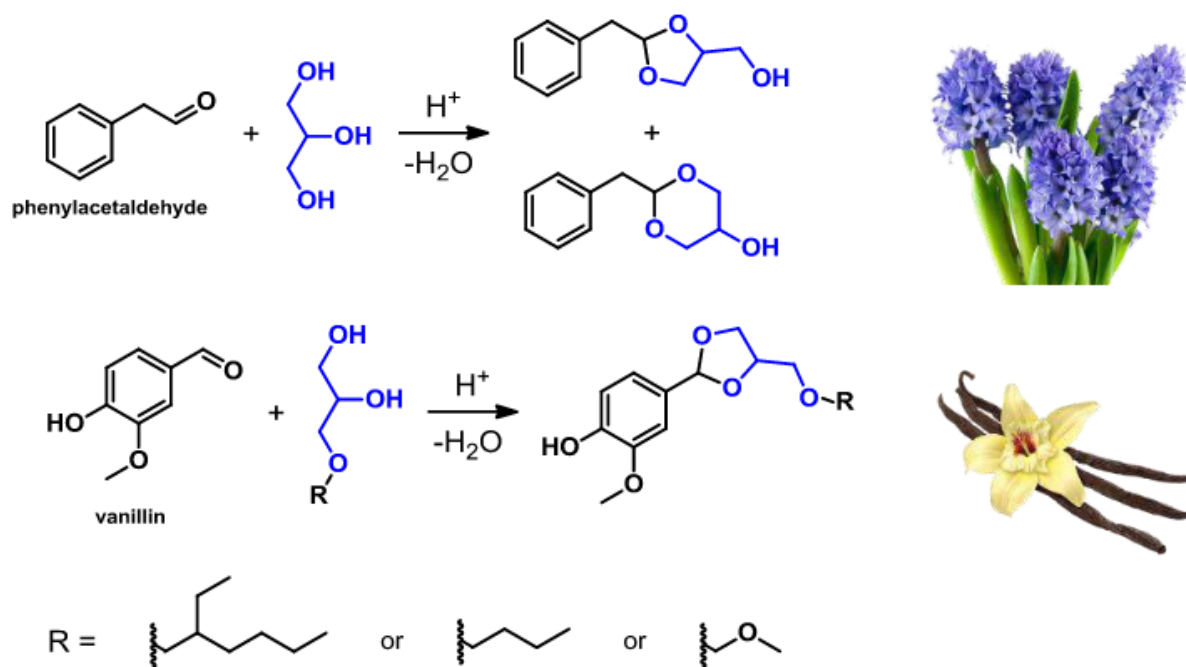


Schéma I.8 Réaction du phénylacétaldéhyde et de la vanilline avec le glycérol et ses dérivés pour la production de parfums.

Les GA peuvent être utilisés comme solvants pour des applications pharmaceutiques, vétérinaires et agrochimiques. En particulier, le GlyF (**2.2a+2.2a'**) est l'un des rares solvants pouvant être utilisé pour les injectables en médecine vétérinaire en raison de sa très faible toxicité. Il possède un bon pouvoir solvant le rendant capable de dissoudre les API comme l'ivermectine, l'oxytétracycline et le sulfaméthoxazole. Dans ce domaine, une société représentative est Lambiotte & Cie qui a développé depuis 1970 l'utilisation du formaldéhyde comme réactif pour la production d'acétals linéaires ou cycliques dont le GlyF [37]. Il est à noter que beaucoup de ces composés possèdent une faible toxicité et écotoxicité, présentant

ainsi de bons profils tant du point de vue de la santé, de la sécurité que de l'environnement. Entre autres utilisations, des GA basés sur des composés carbonylés à longue chaîne ont été rapportés pour la synthèse de tensioactifs présentant des caractéristiques de biodégradabilité intéressantes [38]. Dernier point, mais non le moindre, les GA possèdent un court lien coiffé par OH (groupe hydroxyméthylène) qui fournit un accès synthétique à un certain nombre d'autres dérivés, principalement des éthers, des esters et des carbonates [39].

I.2.1 Le 1,2-*O*-isopropylidène glycérol (Solketal)

- Préparation et accessibilité

Le 1,2-*O*-isopropylidène glycérol, ou solkétal, pour la première fois préparé par Fischer en 1895 [40], puis par Newman et Renoll selon un mode opératoire plus facile à mettre en œuvre [41], est principalement obtenu par acétalysation du glycérol avec l'acétone ou transacétalisation avec le 2,2-diméthoxypropane, en présence d'une quantité catalytique d'un acide de Brønsted (**Schéma I.9, (a)**). L'addition d'une cétone sur le glycidol catalysée par un acide de Lewis est aussi une possibilité (**Schéma 32, (b)**) [42].

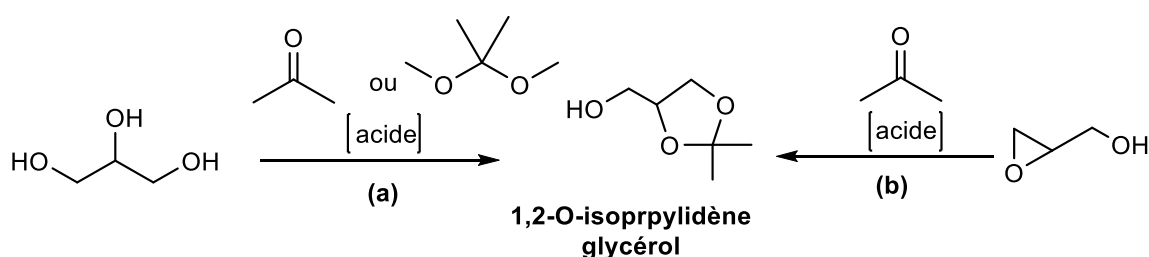


Schéma I.9 Voies d'accès au 1,2-*O*-isopropylidène glycérol

Plus récemment, des procédés utilisant des acides solides ont été développés, afin de faciliter la séparation des produits et le recyclage du catalyseur hétérogène [43]. Le 1,2-*O*-isopropylidène glycérol a l'avantage d'être biosourcé s'il est préparé à partir du glycérol mais ne semble pas encore faire l'objet d'une production à grande échelle. Autrefois exclusivement préparé pour des applications en synthèse organique, surtout pour la synthèse sélective de monoglycérides, ce composé a récemment été évalué comme additif dans les carburants [44], ou comme solvant dans des procédés chimiques. Le solkétal semble être peu toxique, bien que des études complémentaires soient nécessaires [45].

I.2.2. Catalyseurs d'acétalisation

Le large spectre d'applications et d'intérêts pour les GA a déclenché des recherches visant à améliorer les performances des catalyseurs d'acétalisation. Outre les conditions acides les plus courantes, on rapporte des cas dans lesquels la réaction est réalisée en milieu neutre, voire basique [46]. La section suivante passe en revue le processus d'acétalisation en partant des systèmes les moins conventionnels.

I.2.2.1. Catalyseurs/conditions neutres

La synthèse d'acétals cycliques d'alcools polyhydriques peut être réalisée dans des conditions neutres en utilisant des cétones fluorées. La réaction peut être réalisée de deux manières différentes, c'est-à-dire en : **i**) en chauffant un mélange d'une cétone halogénée et du carbonate cyclique (**Schéma I.10**), ou **ii**) en faisant réagir une cétone halogénée avec un alcool ou de l'eau pour produire un hémiacétal (ou un hydrate) qui à son tour est converti en un acétal cyclique.

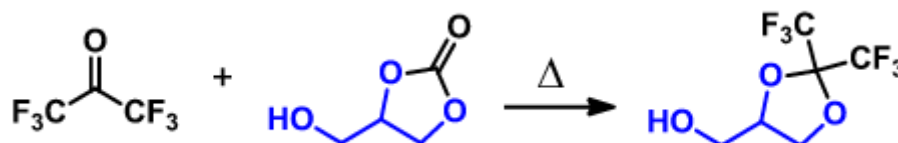


Schéma I.10 Exemple de formation d'acétal à l'aide d'une cétone halogénée

En présence de substrats sensibles aux acides tels que les éthers de tétrahydropyranyle aliphatique (THP) ou de tert-butyldiméthylsilyle (TBDMS), le N-bromosuccinimide (NBS) peut agir comme catalyseur chimiosélectif pour la 1,3-dioxanation de divers types de composés carbonylés (**Schéma I.11**) [46].

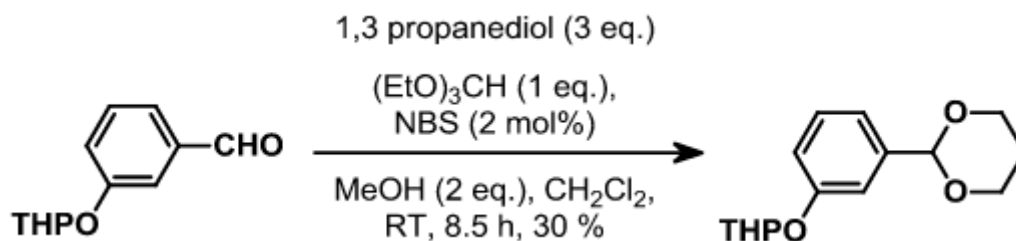


Schéma I.11 Exemple de formation d'acétal à l'aide de NBS

La synthèse des acétals dans des conditions neutres se produit également en présence du produit d'addition diméthylformamide/sulfate de dialkyle [47].

I.2.2.2. Catalyseurs basiques

L'acétalisation du glycérol catalysée par une base a été récemment réalisée en utilisant des hydroxydes doubles en couches (LDH) dans des conditions assistées par micro-ondes [48]. Des acétals cycliques à 5 et 6 chaînons ont été obtenus (**Schéma I.12**). Le Mg-Al-LDH était le meilleur système : il est intéressant de noter que le catalyseur utilisé pouvait être rajeuni grâce à des cycles de réhydratation également effectués sous irradiation par micro-ondes.

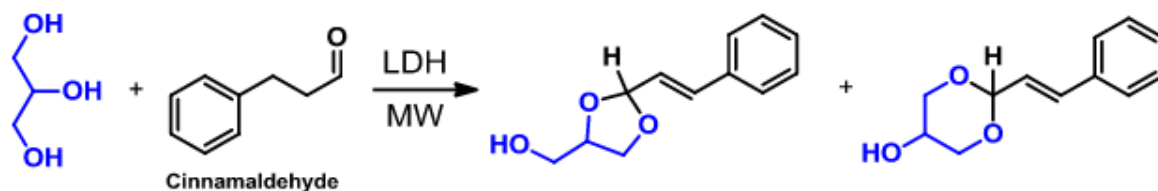


Schéma I.12 Exemple de formation d'acétal à l'aide de LDH

Les substrats fortement déficients en électrons tels que les α - ou α,β -halo-aldéhydes et les cétones subissent une acétalisation en milieu basique. En présence d'une base forte telle que le méthylate de sodium, des α -hydroxyacétals ou des époxyacétals sont obtenus (**Schéma I.13**) [46].

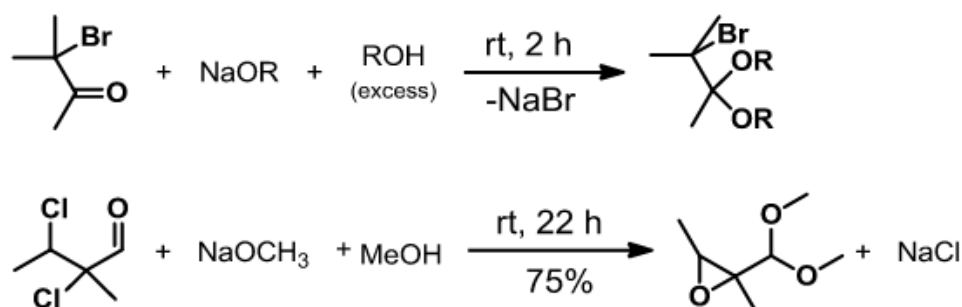


Schéma I.13 Exemple de formation d'acétal à l'aide d'alcoolate de sodium

I.2.2.3. Catalyseurs acides

Les réactions d'acétalisation sont le plus souvent effectuées avec un catalyseur acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, halohydrique et p-toluènesulfonique (PTSA) [49].

➤ **Catalyseurs homogènes.** Des acides forts homogènes tels que le HCl sec catalysent les processus d'acétalisation quantitatifs et chimiosélectifs. Le schéma **I.10** illustre le cas d'un stéroïde à base de cortisone : malgré la présence de deux carbonyles, seul le groupe aldéhyde le plus réactif est converti en acétal correspondant [50].

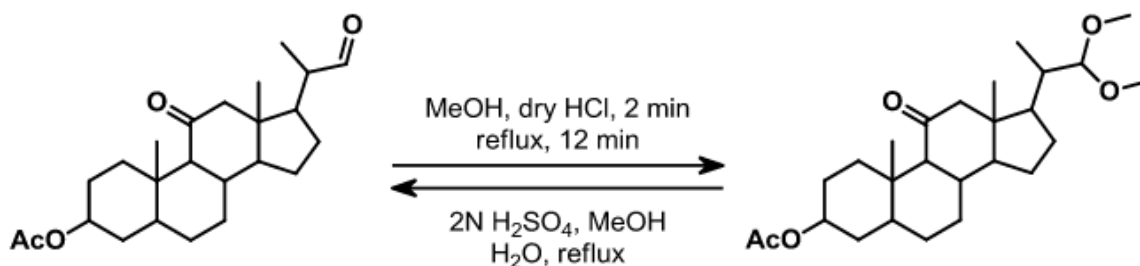


Schéma I.14 Exemple de formation d'acétal à l'aide de HCl

La littérature et les brevets récents rapportent également l'utilisation de PTSA [51] ou de H₂SO₄ [52] pour la préparation de GA. La figure I.14 montre un organigramme de ce processus qui met en évidence comment le caractère hydrophile des réactifs et des produits et la nature du catalyseur imposent des étapes longues et coûteuses de neutralisation et de distillation de l'eau coproduite. De plus, l'eau diminue la conversion en affaiblissant la force acide et en solvatant le glycérol ; sans parler des problèmes dus à la corrosion acide [53]. L'élimination azeotropique de l'eau avec des hydrocarbures ou des solvants halogénés offre une solution [54], mais elle est plutôt peu économique et dangereuse pour les préparations à grande échelle, et elle devient impraticable lorsque des réactifs carbonylés à bas point d'ébullition (par ex. acétone) sont utilisés [55].

Parmi les nombreux autres systèmes homogènes capables d'agir à la fois comme catalyseurs d'acide de Lewis et comme agents déshydratants, il convient de mentionner les sels inorganiques à base de Fe et de B et les complexes de métaux de transition [56]. En outre, les liquides ioniques acides de Brønsted (par exemple, le bisulfate de N-butyl-pyridinium, [BPy][HSO₄]) ont été récemment introduits comme réacteurs microcatalytiques d'élimination de l'eau pour la synthèse du gaz [57].

➤ **Catalyseurs hétérogènes.** Des synthèses élégantes de GA peuvent être réalisées dans des conditions hétérogènes qui évitent à la fois des étapes de neutralisation coûteuses et la génération d'eaux usées.

Différents catalyseurs solides ont été décrits pour l'acétalisation modèle du glycérol avec l'acétone. Par exemple, les mélanges TiO₂-SiO₂ préparés par des méthodes sol-gel ont été activés par adsorption d'eau suivie d'une calcination à haute température [58]. Ces systèmes catalytiques présentent une densité élevée de sites acides de Brønsted qui sont responsables d'une excellente conversion et sélectivité du glycérol en solketal de 95 % et 90 %, respectivement, à 70 °C et à pression ambiante. De plus, des mélanges d'oxydes mésoporeux de Ni et de Zr (1 % et 5 %, respectivement) sur du charbon actif ont été rapportés pour la même réaction [59]. Des conditions très douces (45 °C, 1 atm) et sans solvant peuvent être

utilisées. L'intercalation et la dispersion des espèces poreuses NiO et ZrO₂ dans la structure du charbon actif expliquent l'activité catalytique de ces systèmes : lors de la conversion quantitative du glycérol, le solcétal est obtenu jusqu'à 93 %.

Une autre classe de catalyseurs hétérogènes à base de zéolites a été revendiquée pour l'acétalisation du glycérol avec le butanal [60]. Ces solides peuvent être différenciés soit par leur structure de pores, soit par leur acidité. La zéolite bêta s'avère être le meilleur parmi les systèmes testés, bien que tous les catalyseurs présentent une sélectivité pour le produit acétal cyclique à cinq chaînons pouvant atteindre 77 à 82 %. La réaction du glycérol avec différents composés carbonylés, notamment le formaldéhyde, le benzaldéhyde et l'acétone, a également été étudiée sur Al-SBA-15 [61]. Non seulement une préparation efficace d'acétals a été rapportée, mais un changement particulier de sélectivité a également été observé à partir d'un produit à 6 chaînons en utilisant du paraformaldéhyde sur des acétals à 5 chaînons lorsque du benzaldéhyde ou du furfural étaient utilisés. Les auteurs ont invoqué à la fois un contrôle cinétique et l'apparition d'un effet de torsion dans les cycles à 6 chaînons des substrats cycliques et aromatiques.

D'autres acides solides pour la préparation des GA sont les résines à base de polystyrène sulfoné (**Figure I.8**).

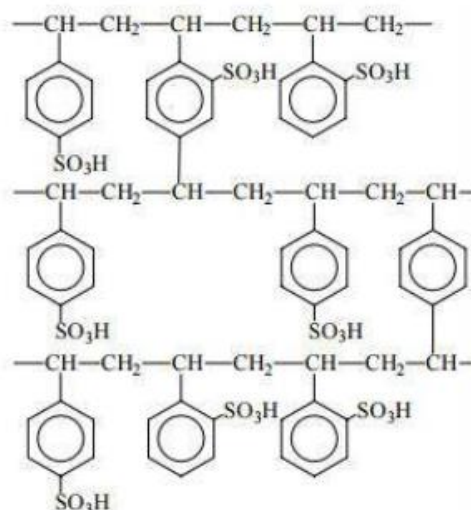


Figure I.8 Exemple de structure polystyrène sulfonée d'une résine échangeuse d'acide (à gauche) et une image représentative des billes de résine (à droite)

L'Amberlyst-15 (A15) et l'Amberlyst-36 (A36) commerciales sont peut-être les plus utilisées de ces résines. Certaines de leurs propriétés sont rapportées dans le tableau II.2. [62]. Ces solides sont généralement disponibles sous la forme de petites billes poreuses (0,5 à 1 mm de

diamètre) avec une surface spécifique élevée. Les propriétés d'échange d'ions rendent les résines adaptées aux processus de séparation, de purification et de décontamination, tandis que l'acidité élevée peut être exploitée à des fins de catalyse. Par exemple, à $T \leq 70^\circ\text{C}$, il a été rapporté que l'A15 catalyse la réaction du glycérol avec le butanal ou l'acroléine avec des sélectivités très élevées pour les acétals correspondants ($>90\%$), tandis qu'à $50\text{-}110^\circ\text{C}$, l'A36 est actif pour une synthèse à haut rendement de GlyF à partir de glycérol et de formaldéhyde [63].

Tableau I.2 Comparaison des propriétés majeures de l'Amberlyst-15 et de l'Amberlyst-36

Paramètre	Amberlyst-15	Amberlyst-36
Forme ionique	La forme H^+	La forme H^+
Concentration des sites actifs	$> 4.7\text{meq/g}$	$> 5.4\text{ meq/g}$
Capacité de rétention d'humidité	52 à 57%	51-57%
Taille de particule	0.600-0.850 mm	$< 0.425\text{mm}$
Diamètre moyen des pores	300Å	240 Å
Volume totale des pores	0.40 mL/g	0.20mL/g
température maximale de fonctionnement	120°C	150°C

Les résines Amberlyst ont été les premiers catalyseurs jamais décrits pour les méthodes d'acétalisation du CF, en particulier pour la préparation du Solketal (**Schéma I.15**) [64].

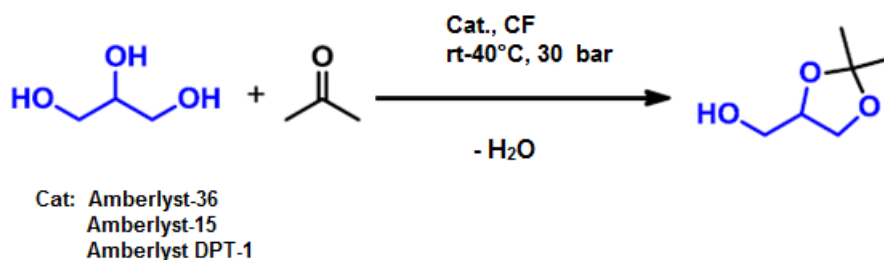


Schéma I.15 Synthèse CF du solketal avec les résines Amberlyst

Cependant, à notre connaissance, la préparation des AG par CF représente encore un domaine largement inexploré. Les quelques articles rapportés prouvent l'efficacité des résines Amberlyst ainsi que des catalyseurs acides conventionnels (comme l'acide sulfurique) [65], mais ils mettent également en évidence des inconvénients majeurs, notamment le colmatage des réacteurs et la détérioration/désactivation de l'appareil et du catalyseur lits, du fait de la viscosité des réactifs et des produits et de la conformation de l'eau. Ces problèmes ont poussé à des améliorations techniques des technologies CF grâce à l'utilisation de réacteurs en verre semi-continus ou résistant à la corrosion, de co-solvants et même de réactifs sous-critiques.

I.2.3. Mécanisme de réaction d'acétalisation

Le mécanisme de réaction est basé sur des rapports de la littérature, un mécanisme de réaction plausible est proposé pour l'acétalisation catalysée par un acide du glycérol avec de l'acétone, comme indiqué dans le schéma I.16 [66].

Dans la première étape, le carbone carbonyle chargé positivement du composé carbonyle est formé en raison de l'existence d'une forte interaction entre l'atome d'oxygène du groupe carbonyle et les sites acides du catalyseur.

Dans la deuxième étape, le carbocation formé sera immédiatement attaqué par le groupe -OH du glycérol pour produire l'hémiacétal intermédiaire, qui donne finalement deux acétals cycliques isomères par des voies différentes. Calvino-Casilda et al. [67] ont fourni la preuve de la formation de l'alcool tertiaire intermédiaire au cours de la réaction. Ensuite, cet intermédiaire subit une cyclisation par l'attaque du doublet libre d'électrons présent sur le groupe hydroxyle adjacent à l'atome de carbone tertiaire conduisant à la formation d'acétal à 5 chaînons (a). D'autre part, l'attaque du doublet libre d'électrons sur le groupe hydroxyle terminal de l'atome de carbone tertiaire conduit à la formation d'acétal à 6 chaînons (b) avec l'élimination d'une molécule d'eau dans la dernière étape.

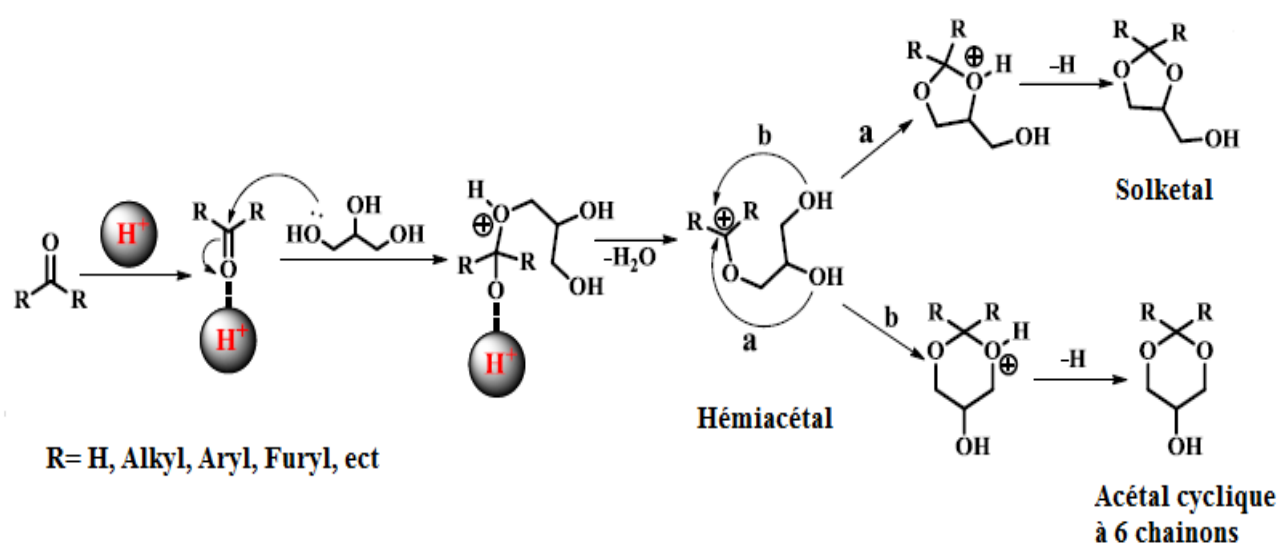


Schéma I.16 Voie mécanistique de réaction plausible de l'acétalisation du glycérol avec des composés carbonylés.

I.2.4 Réaction Acétalisation : Importance et Applications

La transformation chimique du glycérol en produits plus économiques a attiré l'attention de la communauté scientifique ces dernières années.

Les acétals de glycérol peuvent trouver des applications comme additifs pour carburants, tensioactifs, arômes et désinfectants, entre autres.

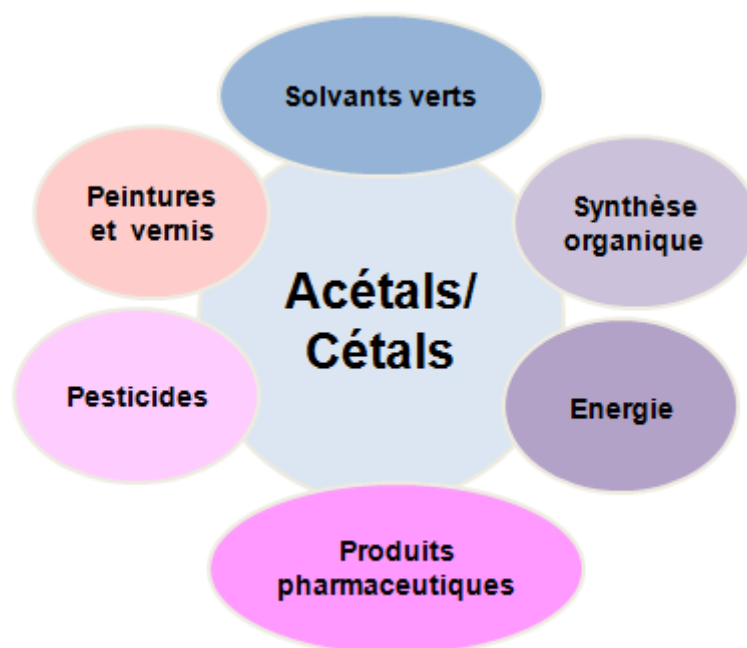


Figure I.10 Applications des acétals /Cétals [68]

I.3 Conclusion

En raison du développement de l'industrie du biodiesel, au fil des années, le glycérol (Gly) est devenu largement disponible et il a été possible de l'utiliser comme élément de base pour de nombreux produits d'intérêt. Parmi eux, les acétals de glycérol apparaissent comme des additifs intéressants dans les (bio)carburants en raison de leur nature oxygénée, ce qui les rend utiles pour améliorer l'indice d'octane et les propriétés d'écoulement à froid, ainsi que pour réduire avec succès les émissions de particules et la formation de gomme.

La production d'acétals de glycérol provient de la réaction catalysée par un acide du glycérol avec des aldéhydes ou des cétones dans une réaction qui génère également une molécule d'eau comme sous-produit. La réaction n'aura lieu qu'en présence d'un catalyseur acide. Les produits acétals obtenus dans cette réaction peuvent contenir des cycles à 5 chaînons (dioxolanes) ou à 6 chaînons (dioxanes), les premiers étant généralement favorisés cinétiquement.

Références bibliographiques

- [1] A. Karleskind, *Manuel des corps gras, Vol. 1*, **1992**.
- [2] P. Gaudin, Université de Poitiers **2010**.
- [3] Ciriminna, R.; Pina, C. Della; Rossi, M.; Pagliaro, M., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, *116* (10), 1432–1439.
- [4] A. N. Ergun, Z. O. Kocabas, M. Baysal, A. Yurum, Y. Yurum, *Chem. Eng. Commun.* **2013**, *200*, 1057-1070.
- [5] A.E. Díaz-Álvarez, J. Francos, B. Lastra-Barreira, P. Crochet, V. Cadierno, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6208–6227.
- [6] R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, R. Karinen, Glycerol. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; **2006**; Vol. 17, pp 67–81.
- [7] C. Miner, NN. Dalton, *Chem Soc Monogr.* **1953**, *117* (212), 1–27.
- [8] M. Rossi, M. Pagliaro, *RSC Green Chemistry Book Series*, **2008**; pp 1–17.
- [9] E. Parlement, *E422*; **1998**.
- [10] Mortensen, A.; Aguilar, F.; Crebelli, R.; Di Domenico, A.; Dusemund, B.; Frutos, M. J.; Galtier, P.; Gott, D.; Gundert-Remy, U.; Leblanc, J.; et al., *EFSA J.* **2017**, *15* (3), 4720.
- [11] L. E. Iglesias, Y. Fukuyama, H. Nonami, R. Erra-Balsells, A. Baldessari, *Biotechnol. Tech.* **1999**, *13* (12), 923–926.
- [12] M. V. Sivaiah, S. Robles-Manuel, S. Valange, J. Barrault, *Catal. Today* **2012**, *198* (1), 305–313.
- [13] SOLVAY CHEMICALS: Polyglycerols Publication
<http://www.adhesivesmag.com/articles/85900-solvay-chemicals-polyglycerols-publication>.
- [14] A. Singhabhandhu, T. Tezuka, *Energy* **2010**, *35* (6), 2493–2504.
- [15] R. T. McIntyre, *J. Am. Oil Chem.* **1979**, *56*, 835–840.
- [16] C. Márquez-Alvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *Top. Catal.* **2004**, *27* (1–4), 105–117.
- [17] OECD-FAO. OECD-FAO Agricultural Outlook 2011–2020; OECD Publishing and FAO, **2011**.
- [18] O. Valerio, M. Misra, A. K. Mohanty, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5681.
- [19] L. Moity, A. Benazzouz, V. Molinier, V. Nardello-Rataj, M. K. Elmkaddem, P. de Caro, S. Thiebaud-Roux, V. Gerbaud, P. Marion, J.-M. Aubry, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1779.
- [20] J. A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Bustamante, *Fuel*, **2010**, *89*, 2011.

- [21] J. Jurczak, S. Pikul, T. Bauer, *Tetrahedron* **1986**, 42, 447.
- [22] H. C. Erythropel, J. B. Zimmerman, T. M. de Winter, L. Petitjean, F. Melnikov, C. H. Lam, A. W. Lounsbury, K. E. Mellor, N. Z. Jankovic, Q. Tu, L. N. Pincus, M. M. Falinski, W. Shi, P. Coish, D. L. Plata, P. T. Anastas, *Green Chem.* **2018**, 20, 1929.
- [23] X. Li, L. Zheng, Z. Hou, *Fuel*, **2018**, 233, 565.
- [24] S. Zaher, L. Christ, M. A. El Rahim, A. Kanj, I. Karame, *Mol. Catal.*, **2017**, 438, 204.
- [25] V. Udayakumar, A. J. Pandurangan, *Porous Mater.*, **2017**, 24, 979.
- [26] A. W. Pierpont, E. R. Batista, R. L. Martin, W. Chen, J. K. Kim, C. B. Hoyt, J. C. Gordon, R. Michalczyk, L. A. P. Silks, R. Wu, *ACS Catal.*, **2015**, 5, 1013.
- [27] <http://praxacap.blogspot.it/2012/02/human-energy-consumption-moves-beyond.html>
- [28] <http://smallbusiness.chron.com/renewable-energy-vs-fossil-fuel-5257.html>
- [29] [http://www.greenworldinvestor.com/2011/07/07/ Advantages and disadvantages of oil cons disregarded by powerful lobbies/](http://www.greenworldinvestor.com/2011/07/07/Advantages+and+disadvantages+of+oil+cons+disregarded+by+powerful+lobbies/)
- [30] J. D. Hamilton, *Causes and Consequences of the Oil Shock of 2007-08*, Brookings Papers on Economic Activity, **2009**
- [31] <http://www.iiaps.org/blog/?tag=oil-gas> Wow to manage sourcing in declining markets - will it be any different in oil & gas this time around?
- [32] R. F. Service, Bringing Fuel Cells Down to Earth, *Science*, **1999**, 285, 682-685.
- [33] <http://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/atmospheric-greenhouse-gas-concentrations>
- [34] <http://www.skepticalscience.com/co2-increase-is-natural-not-human-caused.htm>
- [35] United Nations, *Adoption of the Paris Agreement*, Co.t. Parties Editor, Paris, **2015**
- [36] N.Y. Amponsah, M. Troldborg, B. Kington, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, 39, 461-475.
- [37] B. Machol and S. Rizk, *Environ. Int.*, **2013**, 52, 75- 80.
- [38] K. T. Tan and K. T. Lee, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2011**, 15, 2452-2456.
- [39] H. L. Lam, P. Varbanov and J. Klemeš, *Res.Cons. Recycling*, **2010**, 54, 303-309.
- [40] E. Fischer, *Ber.*, **1895**, 28, 1167.
- [41] M. S. Newman, M. Renoll, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 1621.
- [42] K. Urata, S. Yano, A. Kawamata, N. Takaishi; Y. Inamoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, 65, 1299-1302.
- [43] D. Nandan, P. Sreenivasulu, L. N. Sivakumar Konathala, M. Kumar, N. Viswanadham, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, 179, 182-190
- [44] L. P. Ozorio, R. Pianzolli, A. Beatriz, S. Mota, C. J. A. Mota, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2012**, 5, 931-937.

- [45] Fiche de données de sécurité disponible sur <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [46] Heinberg, R. *The Party's Over*, 2nd ed., New Society Publishers, **2005**.
- [47] National Research Council, *Biobased Industrial Products: Priorities for Research and Commercialization*. National Academy Press, Washington, DC, **2000**.
- [48] I. Kögel-Knabner, *Soil Biol. Biochem.*, **2002**, 34, 139-162.
- [49] E. M. Rubin, *Nature*, **2008**, 454, 841-845.
- [50] F. Cherubini, *Energy Convers. Manage.*, **2010**, 51, 1412-1421.
- [51] J. Clark, F. Deswarte, *The Biorefinery Concept—An Integrated Approach in Introduction to Chemicals from Biomass*, Chap. 1. Wiley, **2008**.
- [52] <http://www.biorefinery.nl/ieabioenergy-task42/> IEA Bioenergy Task 42
- [53] R. T. L. Ng, D. H. S. Tay, D. K. S. Ng, *Energy & Fuels*, **2012**, 26, 7316-7330.
- [54] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, et al., *Energy & Fuels*, **2006**, 20, 1727-1737.
- [55] <http://www.novamont.com> Novamont - Chimica vivente per la qualità della vita
- [56] A. V. Bridgwater and G. V. C. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2000**, 4, 1-73.
- [57] S. I. Yang, M. S. Wu and C. Y. Wu, *Energy*, **2014**, 66, 162-171.
- [58] P.L. Spath, D.C. Dayton, *Preliminary screening – technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas*, NREL, **2003**.
- [59] H. Hofbauer, G. Veronik, T. Fleck, et al., in *Thermochemical Biomass Conversion: Volume 2*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1997**.
- [60] H. Hofbauer, R. Rauch, K. Bosch, *Biomass CHP Plant Güssing—A Success Story*, Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Strasbourg, October **2002**.
- [61] M.A. Paisley and R.P. Overend, *The Silvagas Process from Future Energy Resources – a commercialisation success*; 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, June **2002**.
- [62] C.N. Hamelinck, G.V. Hooijdonk, A.P.C. Faaij, *Biomass Bioenergy*, **2005**, 28, 384-410.
- [63] H. Roubík, J. Mazancová, J. Banout, *J. of Cleaner Production*, **2016**, 112, 2784-2792.
- [64] H.-J. Huang, S. Ramaswamy, U.W. Tschirner, *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, 62, 1-21.
- [65] T. J. Farmer and M. Mascal, in *Introduction to Chemicals from Biomass*, 2nd ed., J. Clark and F. Deswarte, Eds., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2015**.
- [66] B. Mallesham, P. Sudarsanam, B.M. Reddy, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 803-813.
- [67] V. Calvino-Casilda, K. Stawicka, M. Trejda, M. Ziolek, M.A. Banares, *J. Phys. Chem. C.*, **2014**, 118, 10780-10791.
- [68] R. Esposito, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2017**, 167, 670–673.

CHAPITRE II :

**La Théorie de la Fonctionnelle de
la Densité DFT**

II.1 Introduction :

Le développement des outils informatiques au cours des deux dernières décennies a considérablement augmenté le nombre d'études théoriques [1]. En effet, dans de nombreux domaines de la chimie, la quantité de données et d'informations générées par la recherche ne peut pas être traitée et analysée par les techniques de calcul développées dans le calcul. Chimie appelée *chemoinformatics* ou (en anglais, *computational chemistry*). Leurs applications peuvent être de diverses natures, telles que l'élucidation et l'analyse de la structure chimique, le traitement de l'information chimique et même la chimie théorique [2].

L'utilisation de méthodes théoriques pour créer des modèles capables de prédire et de comprendre la structure, les propriétés et les interactions des molécules est appelée « *modélisation moléculaire* ». Cela permet de fournir des informations qui ne peuvent pas être obtenues expérimentalement et joue un rôle de complément d'information en chimie expérimentale [3]. La prédiction de la réactivité et de la sélectivité des processus chimiques est très importante. Il est essentiellement basé sur deux modèles qualitatifs, le premier est la théorie orbitale frontière et le second est la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de densité DFT.

II.2 La chimie quantique :

La chimie quantique est l'application de la mécanique quantique ; qui applique la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour étudier les processus et les propriétés structurales (forme, fréquences vibratoires, etc.), énergétiques (énergies de liaison, énergies d'excitation, etc.) et réactions (barrières d'activation, produits chimiques). C'est le domaine de la physique, chimie. En appliquant les lois de la mécanique ondulatoire aux électrons, on comprend les liaisons moléculaires, etc. [4].

II.3 Les Méthode quantique :

Les méthodes quantiques sont basées sur des calculs d'orbitales moléculaires (MO). Sa complexité augmente rapidement avec le nombre d'électrons. Voici les principales variantes

- Méthode semi-empiriques.
- Méthode de champ auto-cohérent (SCF).
- La méthode est basée sur les fonctionnelles de densité (Densityfonctionnel Theory, DFT) [5].

II.4 La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie fonctionnelle de la densité (DensityFunctional Theory) est un outil mathématique pour résoudre des problèmes à plusieurs corps et étudier la structure électronique de manière exact. La DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964, qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique. Les calculs sont basés sur le calcul de la densité électronique $\rho(r)$ pour déterminer l'énergie du système. La densité est calculée à l'aide du déterminant de Slater, qui nécessite une base pour les orbitales atomiques. Une approximation est nécessaire pour calculer l'énergie [6]. L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs [7].

II.4.1 Analyse NBO

L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) consiste à analyser la fonction d'onde moléculaire multiélectronique en termes d'unités liantes de paires électroniques localisées.

L'objet 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 coeur.*
- *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 sont attendus et devront pouvoir être décrits par la méthode NBO.

La méthode NBO mise au point dans les années 80 par Weinhold et son équipe, repose sur la construction des orbitales hybrides atomiques dont la combinaison linéaire forme les orbitales naturelles localisées de liaison ou de paires libres. Le point de départ est la transformation des orbitales atomiques du système en un jeu d'Orbitales Atomique Naturelle (NAO) orthogonalisées [8].

II.4.2 L'analyse AIM (Atoms In Molecules)

La théorie AIM ("Atoms In Molecules") développée au début des années 70 par Richard. F.W.Bader, a su depuis s'imposer comme une méthode fiable d'analyse de la liaison chimique. En particulier elle fournit une description rigoureuse et assez simple de concepts clef : l'atome et la liaison. Elle permet de donner une description topologique d'une molécule et plus particulièrement de ses liaisons chimiques. Son principe de base repose sur l'utilisation de la densité électronique ρ comme fonction potentiel $V(r) = \rho(r)$, qui peut être obtenue par des calculs de mécanique quantique ou de manière expérimentale [9]. L'analyse topologique de la densité électronique $\rho(r)$ permet une description quantitative des liaisons, interactions non liantes, structure électronique et la réactivité [10] dans cette théorie, l'existence d'une liaison chimique entre une paire d'atomes est conditionnée par l'apparition d'un point critique de la liaison BCP[11]. Le point critique d'une liaison joue un rôle important dans la description de la structure moléculaire, puisque la présence de CP (3,- 1) est une condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'interaction ou de liaison indépendamment de la nature de la liaison. Le critère du classement par points critiques peut se faire selon les signes de laplacien et de la densité d'énergie, dont le point critique et qui a été proposé [12]:

$\nabla^2 \rho < 0, H(r) < 0$: Liaisons covalentes.

$\nabla^2 \rho > 0, H(r) < 0$: Liaisons intermédiaires

$\nabla^2 \rho > 0, H(r) > 0$: Liaisons ioniques, interactions ven der Waals ou liaison hydrogène.

II.5 Bases et fonctionnelles utilisées

II.5.1 La base 6-31G:

La base 6-31G est une split valence –double Zeta, le nombre 6 indique l'orbitale 1S (couche interne) sera représentée par une orbitale de Slater écrite comme une combinaison linéaire de 6 fonctions gaussiennes. Le chiffre 31 avant la lettre correspond au nombre de fonction de bases qui seront utilisées pour décrire les orbitales de valence, contenues dans les logiciels de type Gaussian.

II.5.2 Fonctionnelles d'échange utilisées

Les fonctionnelles les plus couramment utilisées dans les calculs DFT basés sur des fonctions de base spatialement localisées sont des fonctionnelles « hybrides » qui mélangent les résultats exacts pour la partie échange de la fonctionnelle avec des approximations pour la partie corrélation.

La fonctionnelle B3LYP est de loin la plus utilisée de ces fonctions hybrides. Le B pour Becke, qui a travaillé sur la partie échange du problème, le LYP se tient pour Lee, Yang, et

Parr, qui a développé la partie corrélation de la fonctionnelle. Le 3 décrit la façon particulière dont les résultats sont mélangés.

La fonctionnelle principale utilisée dans notre travail est celle de CAM-B3LYP qui combine la fonctionnelle hybride B3LYP avec les corrections de longues portées. Elle a été utilisée avec grand succès dans de nombreux domaines de prédictions.

II.6 Descripteurs moléculaires

II.6.1 Energie gap

Dans le cas des molécules organiques conjuguées, les niveaux HOMO et LUMO se rapprochent, entre ces deux bandes se trouve un intervalle d'énergie dans lequel un porteur de charge ne peut pas se retrouver, il s'agit d'une bande interdite. L'intervalle d'énergie entre les deux bandes est appelé gap. Plus l'énergie E_{gap} d'une molécule est plus faible plus la conductivité est importante. L'énergie E_{gap} est calculée par la formule suivante :

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

II.6.2 Electronégativité

C'est le chimiste et physicien Linus Pauling qui au XXème siècle a introduit le concept d'électronégativité [13]. L'électronégativité est définie par la tendance qu'à un atome à attirer les électrons des liaisons.

-Un élément attracteur (oxydant) est dit électronégatif, et possède un χ élevé donc une affinité électronique grande.

-Un élément donneur (réducteur) est dit électropositif, et possède un χ faible avec une énergie d'ionisation grande.

L'identification du potentiel chimique électronique μ avec l'électronégativité de Mulliken, χ qui est une mesure de la résistance à la perte de densité électronique, offre une méthode systématique pour évaluer l'électronégativité des atomes et des molécules aux échelles existantes établies par Pauling. A partir des équations suivantes :

$$\mu = -\chi$$

$$\mu = (\partial E / \partial N) = -\chi$$

Plus la différence d'électronégativité entre 2 atomes est grande, plus le nuage électronique qui relie les 2 atomes est déformé, plus la liaison est dite polarisée et vice versa plus la différence est petite plus la liaison est covalente.

$$\chi = -1/2(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})$$

II.6.3 Potentiel chimique électronique

Le potentiel chimique μ est défini en thermodynamique, par la dérivée partielle de l'énergie par rapport au nombre d'électrons N . Cette propriété mesure la tendance des électrons à s'échapper d'une molécule [14].

Selon Parr, le multiplicateur de Lagrange qui dérive de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), peut être défini comme le potentiel chimique électronique μ est la même déduite par Pearson est l'opposée de l'électronégativité définie selon Mulliken [15].

$$\mu = -\chi$$

potentiel chimique μ peut être calculé selon :

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

II.6.4 Dureté chimique

En 1963, Pearson a établi une classification des acides et des bases de Lewis selon le principe HSAB (dur et mou). Il a proposé que, dans une réaction acide / base, les interactions les plus favorables aient lieu entre dur / dur ou mou / mou paires [16].

Dans la DFT conceptuelle, Parr a défini, en 1983, une expression quantitative de la dureté chimique η , qui peut être exprimée par les modifications du potentiel chimique électronique μ du système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe fixe $v(r)$. Cette propriété est définie par l'expression de la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons, suivant [17]:

$$\eta = (E / N)^2 = \mu N$$

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte. Il s'agit donc également d'une mesure de la stabilité d'une molécule au sens où plus la résistance à un transfert de charge n'est élevée, moins ce dernier a de chance de se produire.

En appliquant l'approximation par différence finie, on obtient l'expression simple suivante:

$$\eta = (I - A) / 2$$

La dureté chimique est peut être calculés à partir des énergies des orbitales frontières EHOMO et ELUMO

$$\eta = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2$$

Dans le travail original de Parr et Pearson un facteur $\frac{1}{2}$ a été artificiellement ajouté pour créer une cohérence avec la définition opératoire du potentiel chimique [18].

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) = I - A$$

II.6.5 Mollesse globale :

Bien avant l'identification de la dureté à la dérivée seconde de l'énergie l'inverse de la dureté est la mollesse qui traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule définie par :

$$S = 1/2\eta$$

II.6.6 Electrophilicité

En 1999, Parr introduit l'indice d'électrophilicité, qui est une mesure de la stabilisation de l'énergie d'une molécule lorsqu'elle acquiert [19], une charge électronique supplémentaire de l'environnement. L'indice d'électrophilicité ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante :

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

Références bibliographiques

- [1] "Histoire de la modélisation : un état des lieux," pp. 699–820.
- [2] F. Wieber, A. Hocqu, "Méthodes de modélisation en chimie computationnelle : pluralisme et pragmatisme, software et benchmarking," **2020**.
- [3] D. F. Zohra, "Un modèle chimio-informatique pour une synthèse virtuelle," **2010**.
- [4] R. Pollet, Méthodes de la Chimie Quantique, Cours de Master de Chimie–2^{ème} année, Université Paris-Sud 11 et ENS Cachan, **2006**.
- [5] Gh. Boucekkine, A. Boucekkine, Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) Méthodes de la chimie quantique, v2, (**2017**).
- [6] L. Selmi, B.T. Meziane, S. Meziane, (**2018 / 2019**), mémoire de master, Etude théorique par la méthode DFT de la réactivité anticorrosive d'une série d'acides aminés et aminophosphoniques, Université Djilali Bounaâma, Khemis Miliana, P15.
- [7] L. Mesbahi, (**2018**), mémoire de master, étude DFT des propriétés électroniques de films minces moose 2, université mouloud mammeri, tizi-ouzou.
- [8] S. Zater, (**2012**), Etude théorique ab initio (HF, DFT et MP2) et analyse NBO d'une série de nouvelles molécules aromatiques, univ. des sci et tech Houari Boumediene, p71.
- [9] P. L. A Popelier, G. Logothetis, *J. Organomet. Chem*, **1998**, 555, 1, 101.
- [10] C. F. Matta, R. J. Boyd, *Wiley-VCH, Weinheim*, **2007**, 1.
- [11] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, (1793).
- [12] R. G. Pearson, P.A. Stroudsberg : Dowden, Hutchinson & Ross, (**1973**).
- [13] O. FICHERA, (**2015**). L'électronégativité, un concept scientifique en perpétuelle évolution. *Chimie nouvelle* N° 120.
- [14] M.A Mahi, (**2011**). Etude théorique de la regioselectivite dans les réactions de diels-alder intramoléculaires, (14-60p).
- [15] H. Merouani (**2008**). Contribution aux études théorique et Cinétique de la réactivité de Nitrobenzofurazanes vis-à-vis des Phénols para substitués, (67-82p).
- [16] P. Kolandaivel, G. Praveena, P. Selvarengan, *J. Chem. Sci.*, **2005**, 117(5), 591-598.
- [17] L. R. Domingo., M. Ríos-Gutiérrez., P. Pérez, *Molecules*, **2016**, 9; 21(6), 748.
- [18] C. Morell, (**2006**). Un nouveau descripteur de réactivité étude théorique et application à la sélectivité de quelle que réaction chimique, (34-60p).
- [19] V. Labet, (**2009**). Etude théorique de quelques aspects de la réactivité des bases de l'ADN, (96-124p).

CHAPITRE III :

**Etude DFT de la réaction de
cétalisation glycérol/2-butanone**

III.1 Introduction

Dans cette étude, tous les calculs opérés sur toutes les molécules (les structures des; réactifs, produits, isomères et intermédiaires réactionnels) de la réaction de la céatalisation 2-butanone-glycérol sont réalisés par des calculs (optimisation plus fréquence) ont utilisent le logiciel Gaussian 09. Pour exploiter et visualiser les géométries, la réalisation de la structure se fait à l'aide du programme de visualisation GaussView 6.0 (Version Windows).

Cette étude préliminaire a été réalisée sur les molécules des réactifs et des produits (glycérol ($C_3H_8O_3$), 2-butanone (C_4H_8O), l'eau (H_2O), 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol, 2-éthyl,2-méthyl-1,3-Dioxan-5-ol).

Des études expérimentales ont montré que la 2-butanone était moins réactive que la propanone, ce qui peut être une conséquence d'une chaîne carbonique supérieure, cependant, les tests catalytiques avec des cétones linéaires qui pourraient démontrer cette hypothèse ont été compromis par des problèmes de solubilité du glycérol. En général, quelle que soit la structure de la cétone, la sélectivité de la réaction était toujours dirigée vers les produits à cinq chaînons du 1,3-dioxolane **1a**.

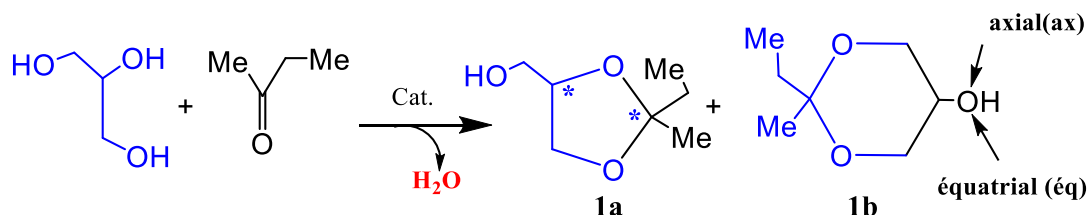
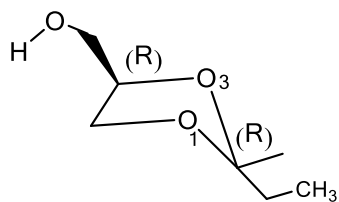


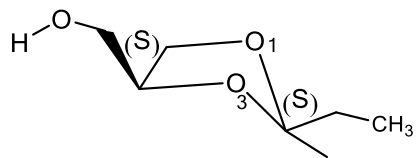
Schéma III.1 Réaction du glycérol avec le 2-butanone dans des conditions de catalyse acide.

III.2 Stéréoisomères de l'acétalisation 2-butanone/ glycérol

La présence de deux carbones asymétriques dans les produits dioxolanes et la variété des positions axiales et équatoriales donnent la possibilité prévoir huit produits cétales stéréoisomères. Quatre dioxolanes avec deux carbones asymétrique (Figure III.1) en couple like et en couple unlike (Figure III.2). Quatre dioxanes avec les possibilités des positions axiales et équatoriales des substituant du cycle à six (Figure III.3) isomères trans et (Figure III.4) isomères cis.

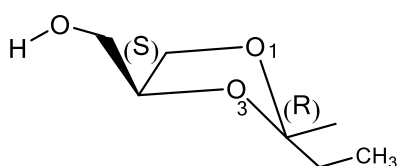


(2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

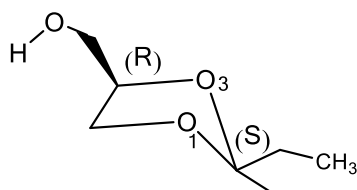


(2S,4S) 2-éthyl-2-ményl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Figure III.1 stéréoisomères like dioxolanes de la cétyalisation 2-butanone/glycérol

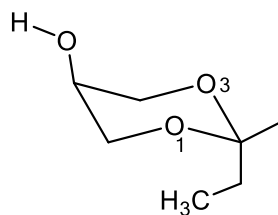


(2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

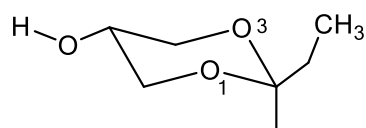


(2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Figure III.2 stéréoisomères unlike dioxolanes de la cétyalisation 2-butanone/glycérol

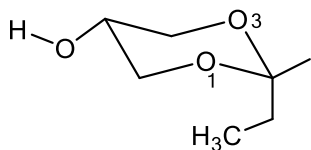


trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

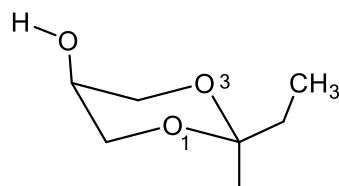


trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Figure III.3 stéréoisomères trans-dioxanes d`acétyalisation 2-butanone/glycérol



cis (2ax,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol



cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Figure III.4 stéréoisomères cis-dioxanes de 2-butanone/glycérol

III.3 Propriétés moléculaires de 2-butanone

Les résultats des calculs des propriétés moléculaires du réactif le 2-butanone sont exposés dans le tableau

Tableau III.1 : des propriétés moléculaires du 2-butanone

Propriétés moléculaires des réactifs (a.u)	2-Butanone
E_{HOMO} (a.u)	-6.527
E_{LUMO} (a.u)	-0.288
Énergie gap (a.u)	-5.969
Potentiel d'ionisation (I)	6.527
Affinité électronique (A)	0.288
Dureté globale (η)	3.119
Potentiel chimique (μ)	-3.407
Électrophilie globale (ω)	1.861

III.4 Calculs des énergies des stéréoisomères des produits cétyls.

Les résultats des calculs sont exposés dans le tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 Énergies des produits cétyls en kcal/mol de la cétylisation 2-butanone/ glycérol

Type de cétyl	Nomenclature	Énergie (kcal/mol)
	(2R,4R)2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol	-314283.677
	(2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol	-314283.777
Dioxolanes	(2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol	-314282.851
	(2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol	-314283.438
Trans Dioxanes	trans (2ax,4ax)-2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxan-5-ol	-314280.578
	trans (2eq,4eq)-2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxan-5-ol	-314282.570
Cis Dioxanes	cis (2ax,4eq)-2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxan-5-ol	-314279.817
	cis (2eq,4ax)-2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxan-5-ol	-314282.201

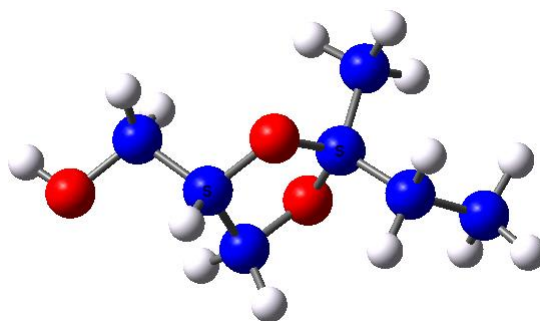


Figure III.5 Structure calculée du (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol à B3LYP/6-31G(d,p).

III.5 Calculs théorique des énergies de formation des produits acétals en milieu neutre

Dans cette partie on s'intéresse aux énergies des réactions de cétilisation. Pour obtenir des calculs (d'optimisation plus fréquence) sont faites sur les réactifs et les produits. Les énergies de formation des produits acétals notée ΔE est calculée par l'équation suivante [1]:

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

$$\Delta E = (E_{\text{cétal}} + E_{\text{H}_2\text{O}}) - (E_{\text{2-butanone}} + E_{\text{glycérol}})$$

$$\Delta E = E_P - E_R$$

III.6 Énergie des réactifs de réaction de cétilisation

L'énergie des réactifs est représentée par la somme des énergies du carbonyle et l'énergie de la molécule glycérole :

$$E_R = (E_{\text{2-butanone}} + E_{\text{glycérol}})$$

Tableau III.3 Énergie des réactifs de réaction de cétilisation (kcal/mol)

Réactif	E (kcal mol ⁻¹)	E _R (kcal mol ⁻¹)
2-butanone	-145876.216	-362229.721
glycérol	-216353.505	

III.7 Calculs des énergies des produits de cétilisation

Les énergies des produits sont représentées par la somme des énergies des acétals avec l'énergie de la molécule eau :

$$E_P = (E_{\text{cétal}} + E_{\text{H}_2\text{O}}) \text{ avec } E_{\text{H}_2\text{O}} = -47953.614 \text{ kcal/mol}$$

Tableau III.4 Énergies des produits acétals en kcal/mol de l'acétalisation acétone/glycérol

Nomenclature	E _P (kcal/mol)	$\Delta E = E_P - E_R$ (kcal/mol)
(2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	-362237.291	-7.570
(2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	-362237.391	-7.670
(2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	-362236.465	-6.744
(2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol	-362237.052	-7.331
trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	-362234.192	-4.471
trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	-362236.184	-6.463
cis (2ax,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	-362233.431	-3.710
cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol	-362235.815	-6.094

CHAPITRE III: Etude DFT de la réaction de cétylation glycérol/2-butanone

Les produits acétals de la réaction 2-butanone/glycérol sont représentés par huit dont quatre de type dioxolane et quatre de type dioxane. Les résultats des calculs théoriques indiquent une équivalence en énergie moléculaire entre les isomères dioxolane les isomères dioxolane like (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol et (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol et une différence entre unlike (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol et (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol)) l'ordre décroissant de stabilité suivant :

(2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(2S,4R)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(2R,4R)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(2R,4S)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **trans (2eq,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > **cis (2eq,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > **trans (2ax,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > **cis (2ax,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

- L'ordre de stabilité selon les énergies moléculaires des produits stéréo-isomères est aléatoire. Ce désordre est dû aux effets électroniques, stériques et anomériques

- les résultats des calculs des énergies de réaction de la cétylation concernés sont positives ($\Delta E < 0$) donc c'est des réactions exothermiques sous forme d'équilibre.

III.8 Energies et propriétés moléculaires des isomères

III.8.1 Les isomères dioxolane

Tableau III.5 énergies et propriétés moléculaires des isomères dioxolanes

Propriétés moléculaires (u.a)	(R,R)	(S,S)	(R,S)	(S,R)
E (HOMO)	-6.759	-6.751	-6.593	-6.697
E (LOMO)	1.826	1.844	1.753	1.699
Energie gap	-8.585	-8.595	-8.346	-8.396
Potentiel d'ionisation (I)	6.759	6.751	6.593	6.697
Affinité électronique (A)	-1.826	-1.844	-1.753	-1.699
Dureté globale (η)	-4.292	-4.297	-4.173	-4.198
Potentiel chimique (μ)	-2.466	-2.453	-2.420	-2.499
Electrophilie globale (ω)	0.708	0.725	0.701	0.743
Energie	-500.848088	-500.848247	-500.846771	-500.847706

III.8.2 Les isomères Dioxanes :

Tableau III.6 énergies et propriétés moléculaires des isomères dioxanes

Propriétés moléculaires (u.a)	Dioxanes			
	(2ax,4ax)	(2ax,4eq)	(2eq,4eq)	(2eq,4ax)
E (HOMO)	-6.507	-6.492	-6.705	-6.594
E (LOMO)	1.888	1.664	1.571	2.000
Energie gap	-8.385	-8.156	-8.276	-8.594
Potentiel d'ionisation (I)	6.507	6.492	6.705	6.594
Affinité électronique (A)	-1.888	-1.664	-1.571	-2.000
Dureté globale(η)	-4.192	-4.078	-4.138	-4.297
Potentiel chimique (μ)	-2.309	-2.414	-2.567	-4.594
Electrophilie globale (ω)	-0.635	-0.714	-0.796	-0.613
Energie	-500.843149	-500.841937	-500.846324	-500.845736

D'après les résultats représentés dans le tableau III.5, les énergies et propriétés moléculaires des stéréoisomères (R,R), (S,R) et (R,S) identiques et moins stable que l'isomère (S,S).

Les résultats du tableau III.6 des énergies et des propriétés moléculaires des isomères dioxanes indique que l'isomère (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol est plus stable que les isomères (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > (2ax,eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.

L'ordre décroissant de stabilité des produits isomères de la réaction d'acétylation butanone/glycérol est le suivant :

(S,S) > (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > (R,R) > (S,R) > (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > (R,S) > (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > (2ax,eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.

III.9 Etude théorique par RMN ¹H et ¹³C

Dans cette partie on fait une étude théorique de RMN ¹H et ¹³C des produits de la réaction de cétyalisation 2-butanone/glycérol en utilisent le chloroforme CDCl₃ comme solvant.

▪ Résultats et discussion de l'étude théorique par RMN ¹H et ¹³C

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

III.9.1 Les isomères dioxanes :

III.9.1.1 L'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

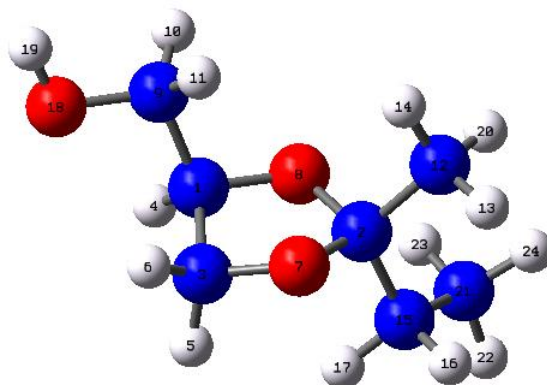


Figure III.6: Structure de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

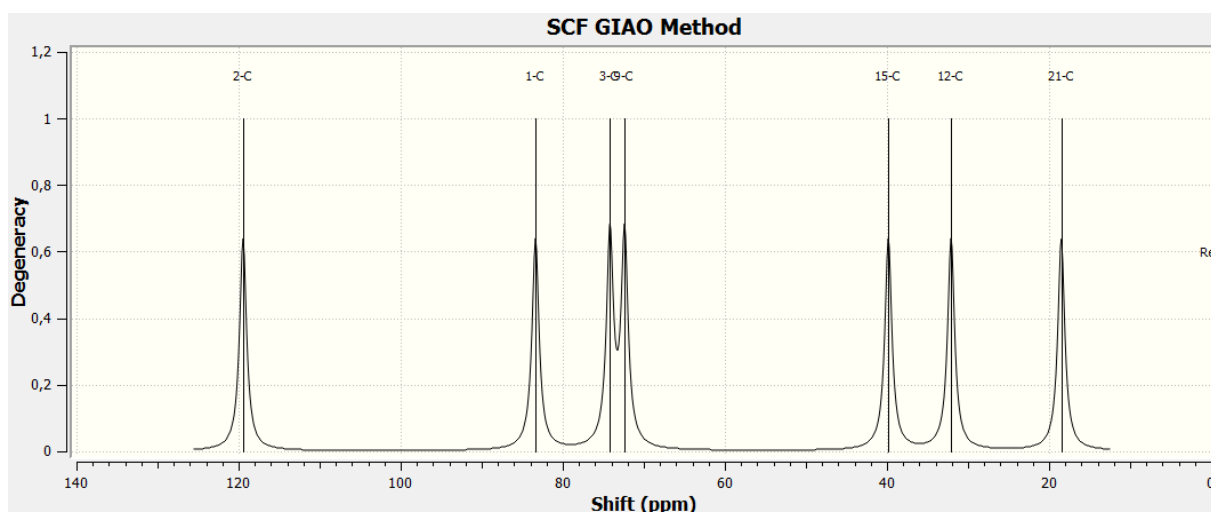


Figure III.7 : spectre RMN ^{13}C de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Tableau III.7 déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de carbone	Déplacement chimique
2-C	119.44
1-C	83.36
3-C	74.17
9-C	72.36
15-C	39.82
12-C	32.08
21-C	18.48

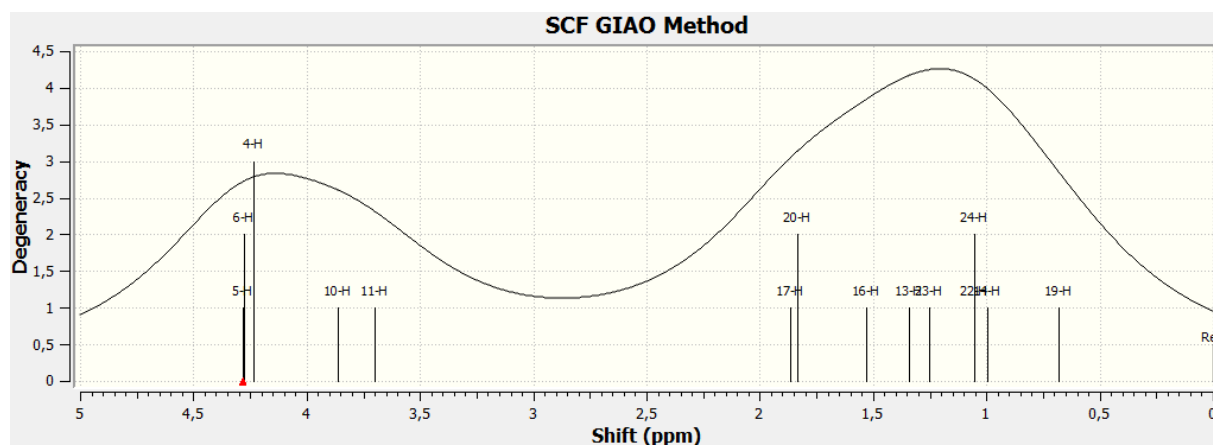


Figure III.8 Spectre RMN ^1H de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Tableau III.8 Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de proton	Déplacement chimique (ppm)
5-H	4.28
6-H	4.28
4-H	4.23
10-H	3.86
11-H	3.70
17-H	1.86
20-H	1.83
16-H	1.53
13-H	1.34
23-H	1.25
22-H	1.05
24-H	1.05
14-H	0.99
19-H	0.68

III.9.1.2 L'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

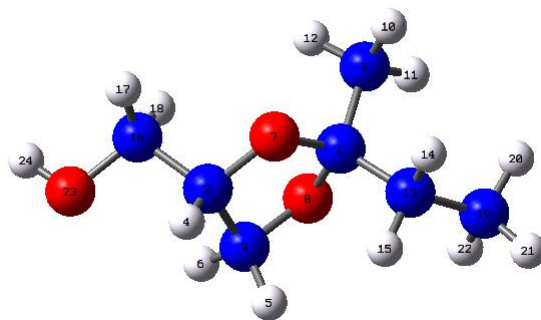


Figure III.9 Structure de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

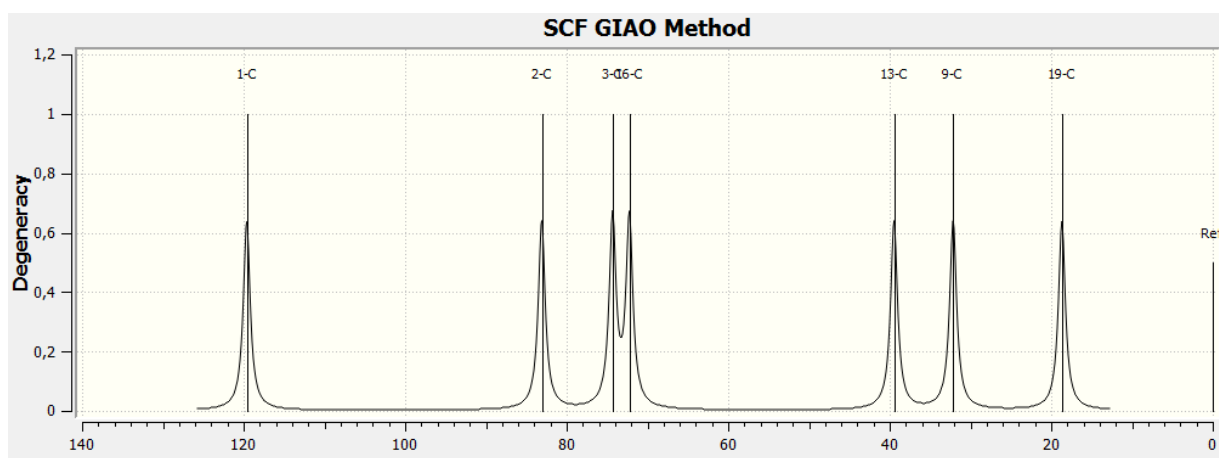


Figure III.10 Spectre RMN ^{13}C de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Tableau III.9 Déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de carbone	Déplacement chimique
1-C	119,60
2-C	83,08
3-C	74,30
16-C	72,22
13-C	39,45
9-C	32,14
19-C	18,67

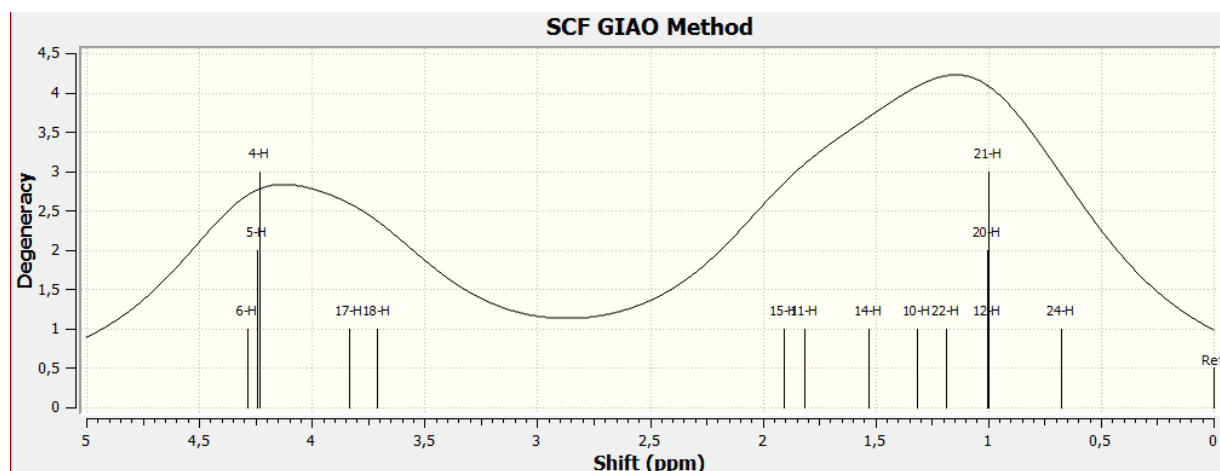


Figure III.11 Spectre RMN ^1H de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Tableau III.10 Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de proton	Déplacement chimique (ppm)
6-H	4.28
5-H	4.24
4-H	4.23
17-H	3.83
18-H	3.71
15-H	1.90
11-H	1.81
14-H	1.53
10-H	1.31
22-H	1.18
12-H	1.00
20-H	1.00
21-H	0.99
24-H	0.67

III.9.1.3 L'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

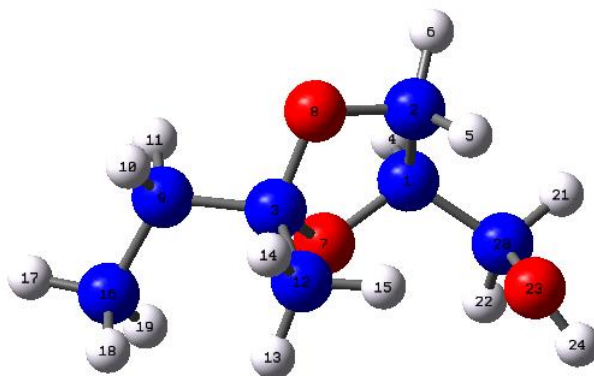


Figure III.12 Structure de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

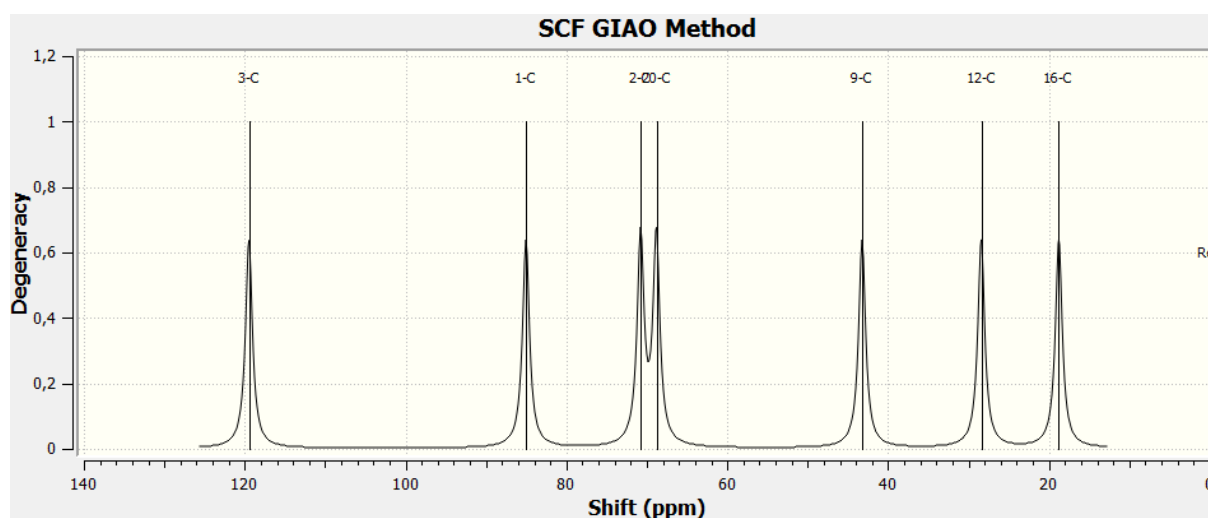


Figure III.13 Spectre RMN ^{13}C de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Tableau III.11 Déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de carbone	Déplacement chimique
3-C	119.47
1-C	85.02
2-C	70.77
20-C	68.81
9-C	43.23
12-C	28.41
16-C	18.77

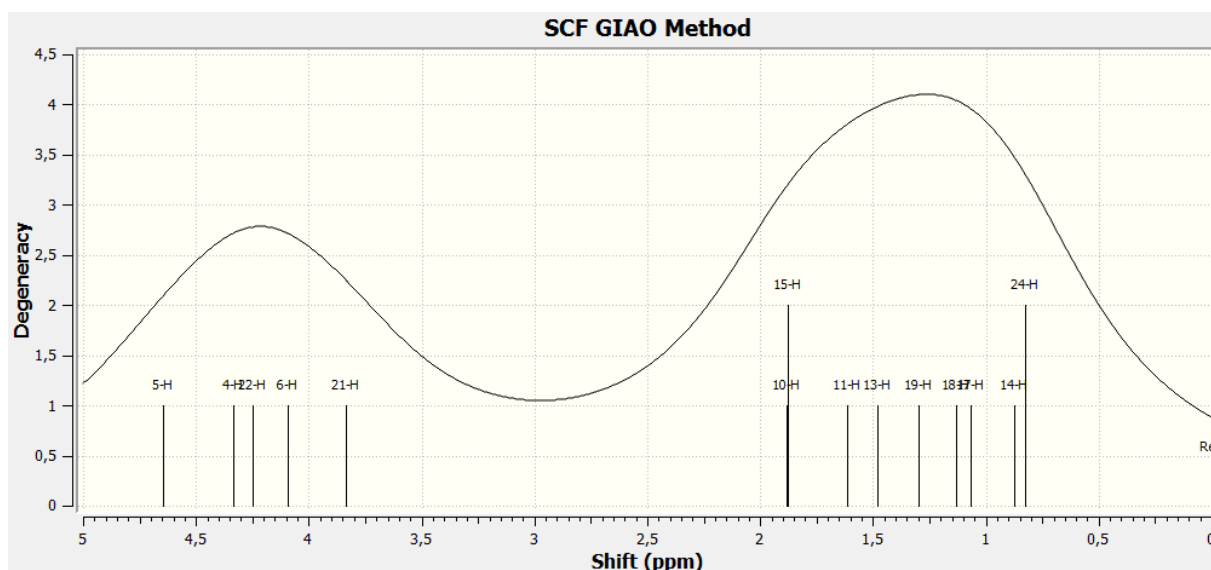


Figure III.14 Spectre RMN ^1H de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Tableau III.12 Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de proton	Déplacement chimique (ppm)
5-H	4.64
4-H	4.33
22-H	4.25
6-H	4.09
21-H	3.83
10-H	1.88
15-H	1.87
11-H	1.61
13-H	1.47
19-H	1.29
18-H	1.13
17-H	1.06
14-H	0.87
24-H	0.82

III.9.1.4 L'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

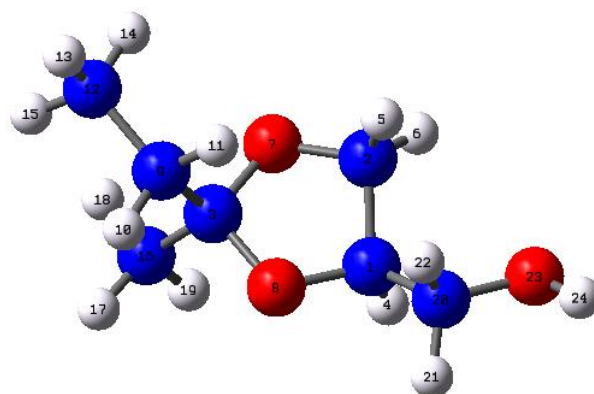


Figure III.15 Structure de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

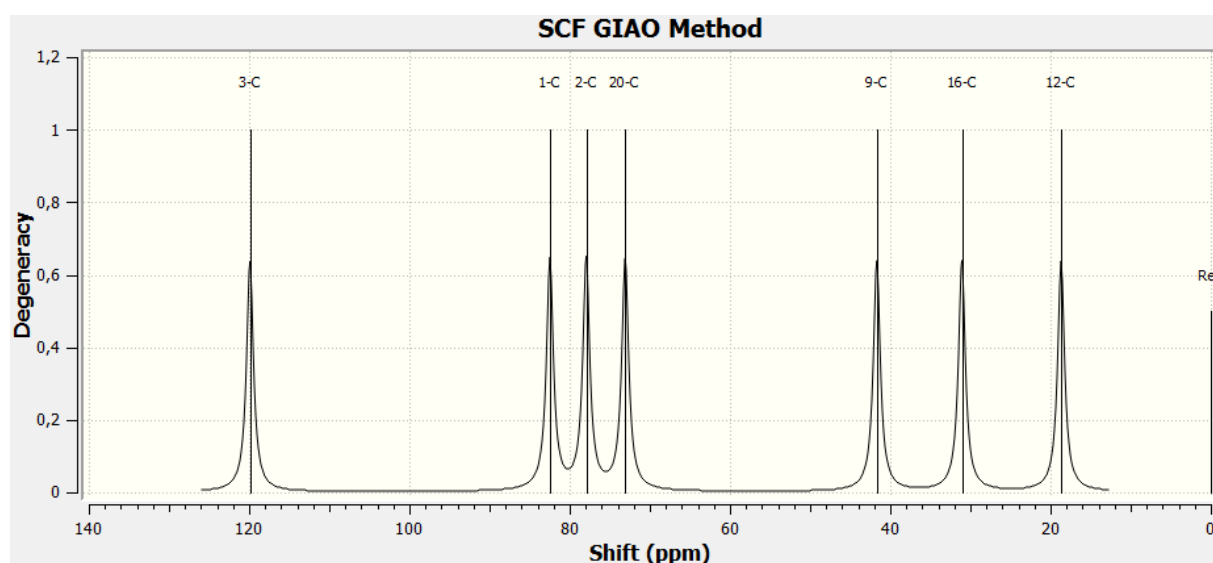


Figure III.16 spectre RMN ^{13}C de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Tableau III.13 déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de carbone	Déplacement chimique
3-C	119.88
1-C	82.02
2-C	77.92
20-C	73.07
9-C	41.67
16-C	31.05
12-C	18.67

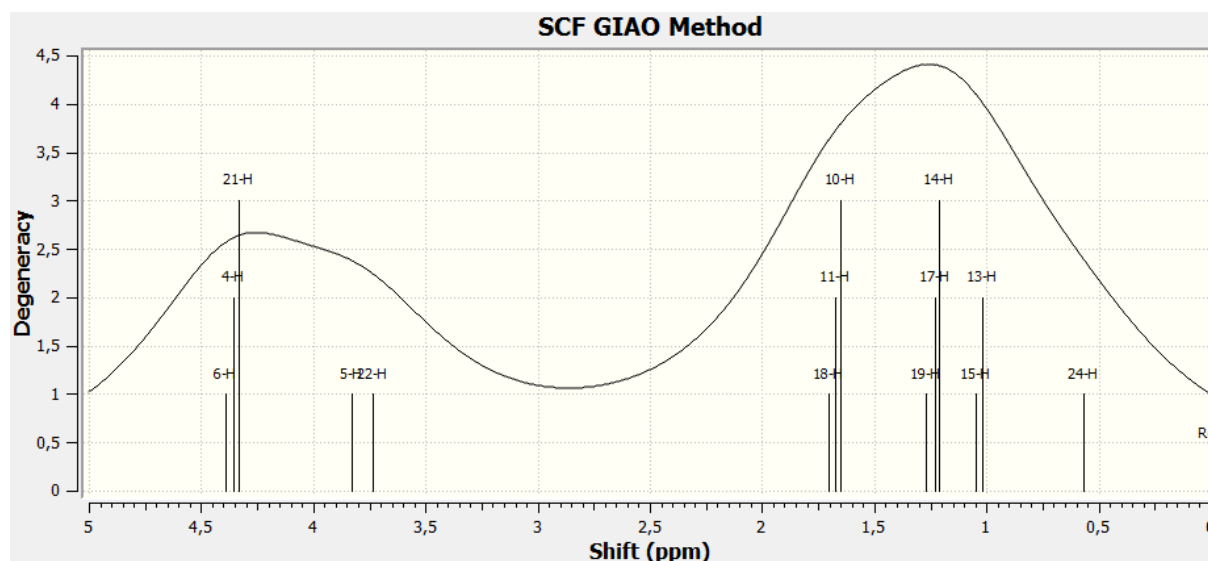


Figure III.17 Spectre RMN ^1H de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Tableau III.14 Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol

Numéro de proton	Déplacement chimique (ppm)
6-H	4.39
4-H	4.35
21-H	4.33
5-H	3.82
22-H	3.73
18-H	1.70
11-H	1.67
10-H	1.65
19-H	1.27
17-H	1.22
14-H	1.21
15-H	1.04
13-H	1.01
24-H	0.56

III.9.2 Les isomères dioxolanes :

III.9.2.1 L'isomère trans (2eq,4eq)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

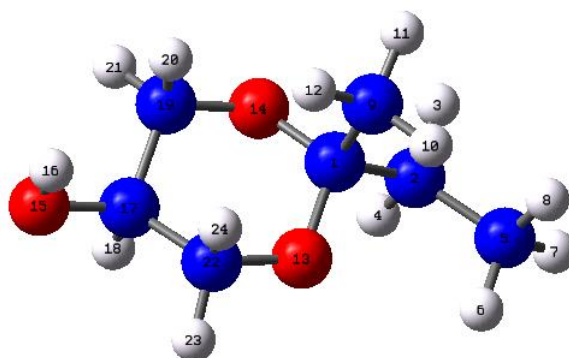


Figure III.18 Structure de l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

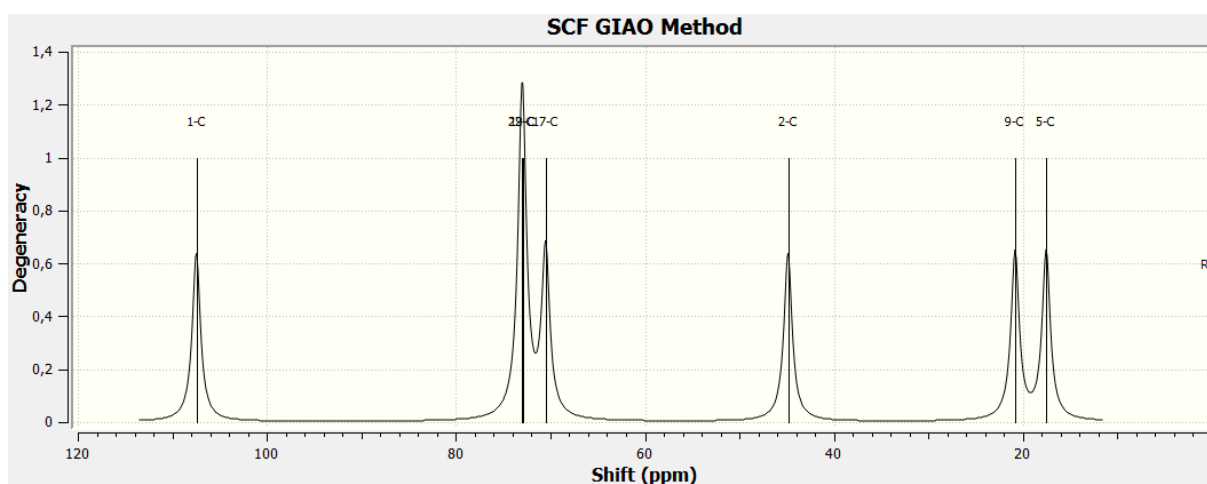


Figure III.19 Spectre RMN ¹³C de l'isomère trans (2eq,4eq)2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau III.15 Déplacement chimique RMN ¹³C de l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Numéro de carbone	Déplacement chimique
1-C	107.45
22-C	73.01
19-C	72.93
17-C	70.50
2-C	44.85
9-C	20.83
19-C	17.54

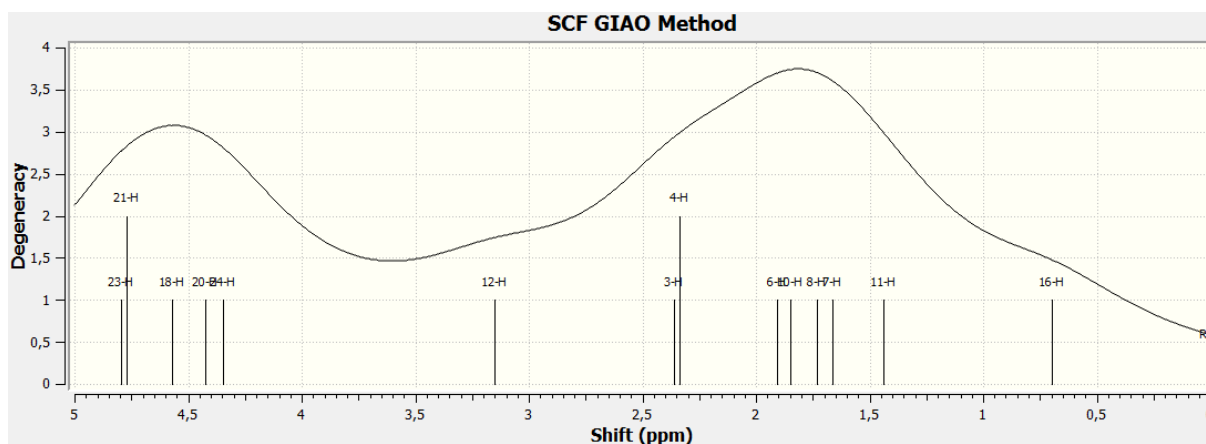


Figure III.20 Spectre RMN ^1H de l'isomère trans (2eq,4eq)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau III.16 Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Numéro de proton	Déplacement chimique (ppm)
23-H	4.79
21-H	4.77
18-H	4.57
20-H	4.42
24-H	4.34
12-H	3.15
3-H	2.36
4-H	2.33
6-H	1.90
10-H	1.84
8-H	1.73
7-H	1.66
11-H	1.43
16-H	0.69

III.9.2.2 L'isomère trans (2ax,4ax)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

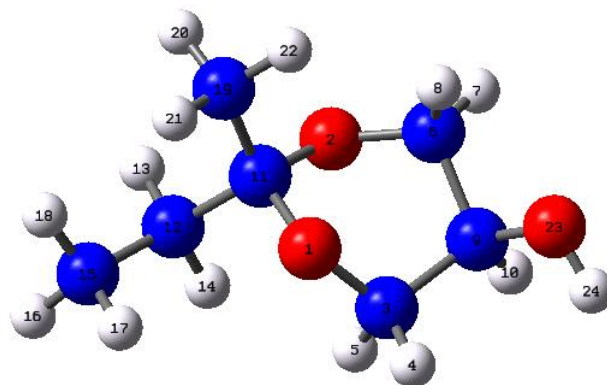


Figure III.21 Structure de l'isomère trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

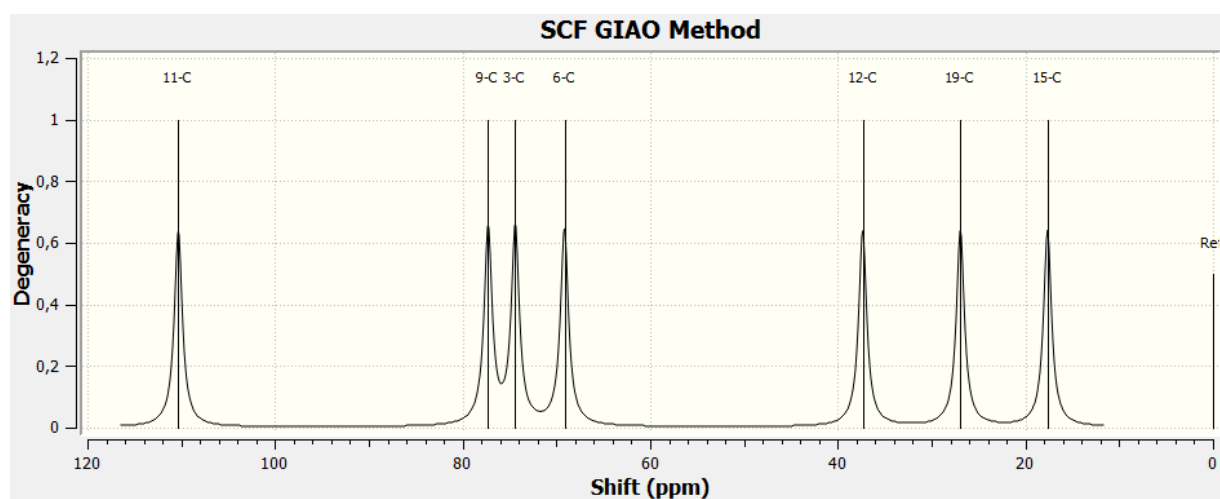


Figure III.22 Spectre RMN ^{13}C de l'isomère trans (2ax,4ax)2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau III.17 Déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Numéro de carbone	Déplacement chimique
11-C	110.3
9-C	77.27
3-C	74.38
6-C	69.14
12-C	37.34
19-C	26.93
15-C	17.63

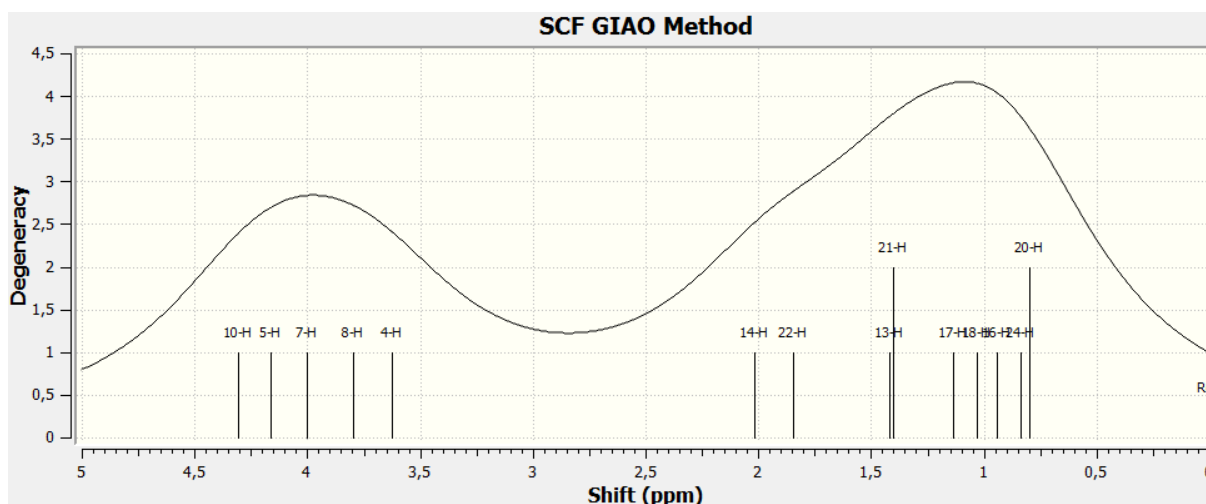


Figure III.23 Spectre RMN ^1H de l'isomère trans (2ax,4ax)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau III.18 Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Numéro de proton	Déplacement chimique (ppm)
10-H	4.30
5-H	4.16
7-H	4.00
8-H	3.79
4-H	3.62
14-H	2.01
22-H	1.84
13-H	1.41
21-H	1.39
17-H	1.13
18-H	1.02
16-H	0.94
24-H	0.83
20-H	0.79

III.9.2.3 L'isomère *cis(2ax,4eq)*-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

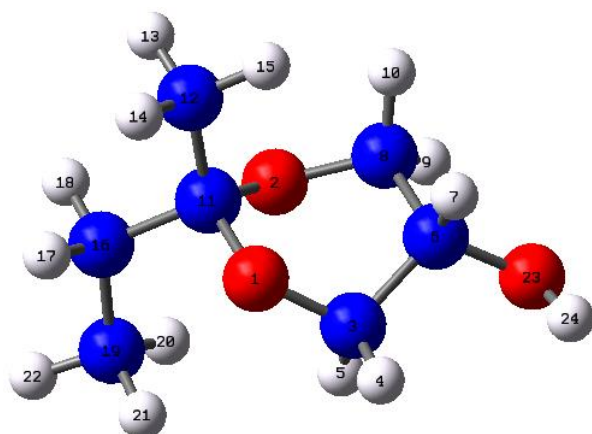


Figure III.24 Structure de l'isomère *cis(2eq,4ax)* 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

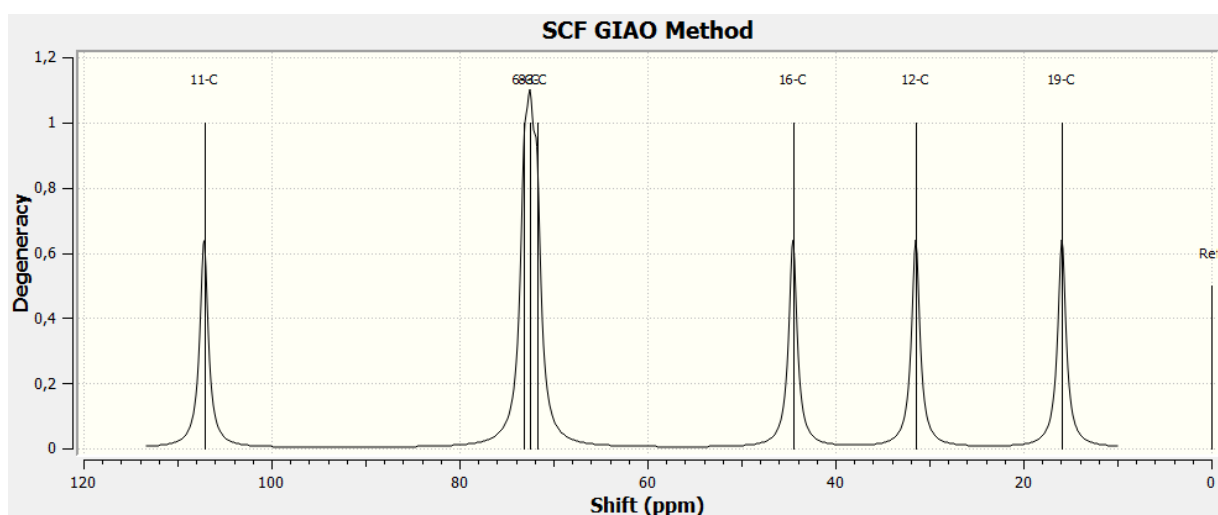


Figure III.25 spectre RMN ^{13}C de l'isomère *cis(2ax,4eq)* 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau III.19 déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère *cis(2ax,4eq)* 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Numéro de carbone	Déplacement chimique
11-C	107.16
6-C	73.09
8-C	72.47
3-C	71.76
16-C	44.51
12-C	31.44
19-C	15.89

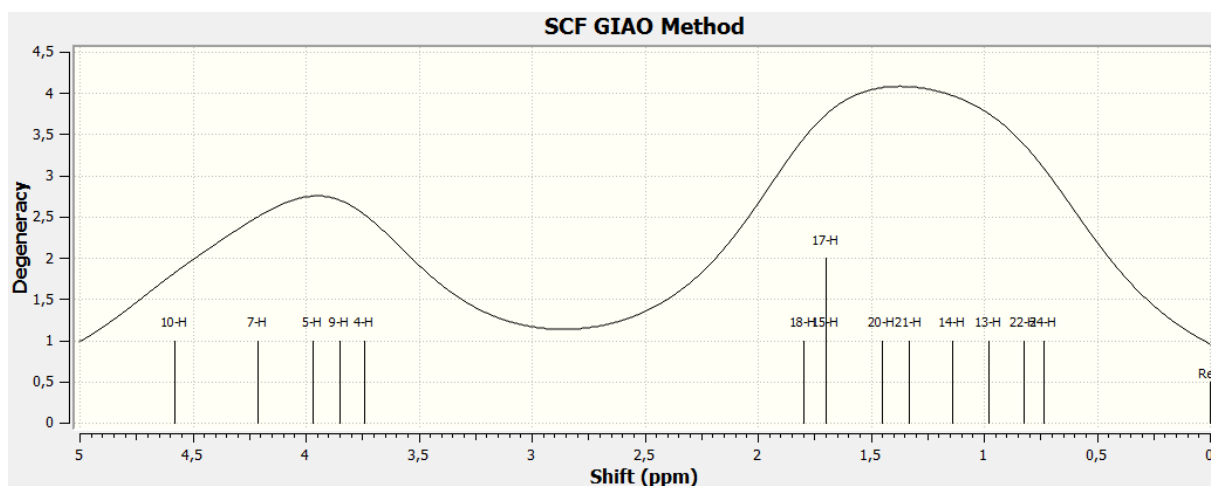


Figure III.26 Spectre RMN ^1H de l'isomère cis (2ax,4eq)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau III.20 Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère cis (2ax,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Numéro de proton	Déplacement chimique (ppm)
10-H	4.58
7-H	4.21
5-H	3.96
9-H	3.84
4-H	3.74
18-H	1.79
15-H	1.69
17-H	1.69
20-H	1.44
21-H	1.32
14-H	1,14
13-H	0,97
22-H	0.82
24-H	0.73

III.9.2.4 L'isomère cis (2eq,4ax)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

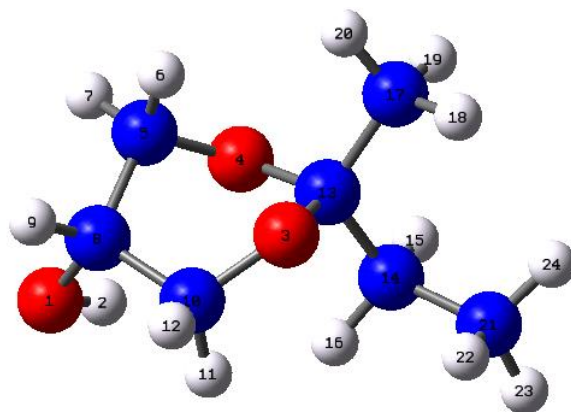


Figure III.27 Structure de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

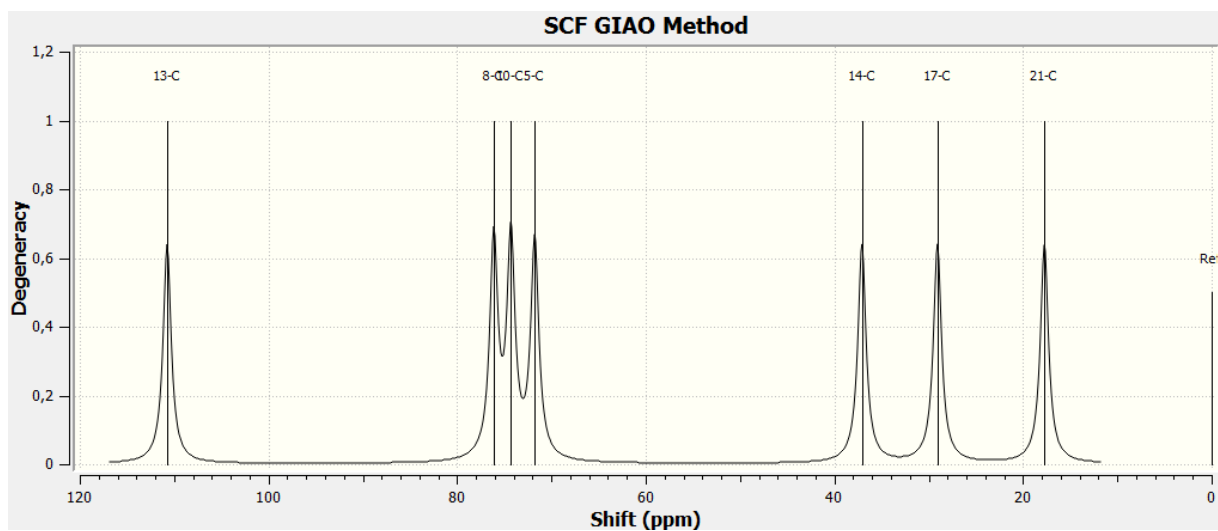


Figure III.28 Spectre RMN ^{13}C de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau III.21 Déplacement chimique RMN ^{13}C de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Numéro de carbone	Déplacement chimique
13-C	110.70
8-C	76.10
10-C	74.28
5-C	71.76
14-C	37.07
17-C	29.06
21-C	17.72

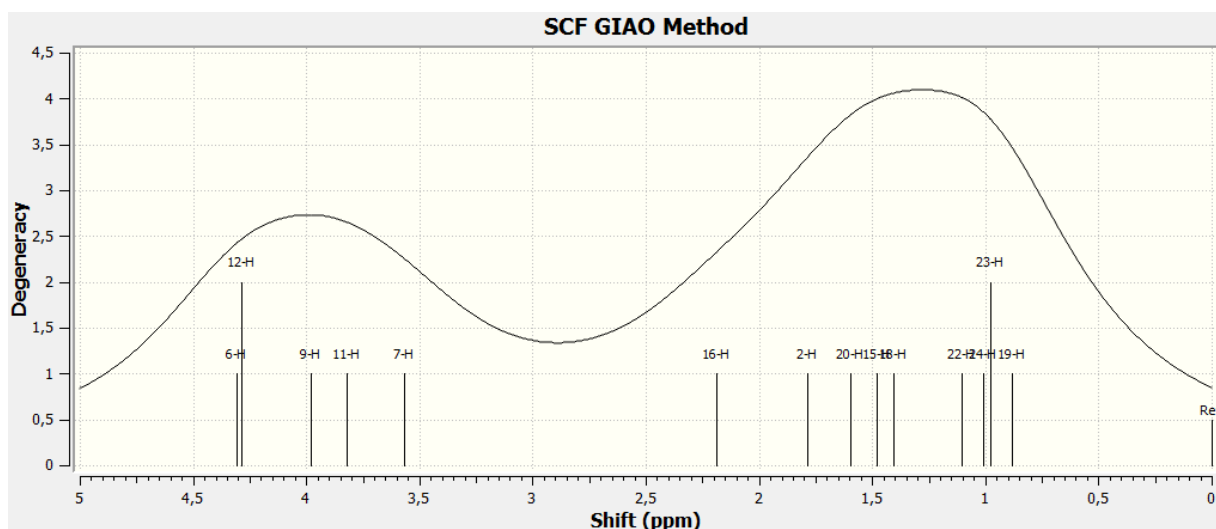
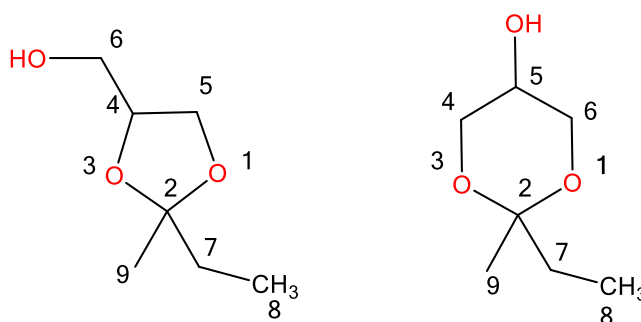


Figure III.29 Spectre RMN ^1H de l'isomère cis (2eq,4ax)-2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Tableau III.22 Déplacement chimique RMN ^1H de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol

Numéro de proton	Déplacement chimique (ppm)
6-H	4.30
12-H	4.28
9-H	3.97
11-H	3.82
7-H	3.56
16-H	2.18
2-H	1.78
20-H	1.59
15-H	1.48
18-H	1.40
22-H	1.10
24-H	1.01
23-H	0.97
19-H	0.88

III.10 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).

III.10.1 Discussions des résultats RMN ^{13}C

- La zone entre 0 ppm- 50 ppm :

Les spectres RMN ^{13}C résultats de l'étude théorique, indiquent la présence de trois pics dans cette zone. Deux pics représentent les carbones du groupement méthyles (CH_3) et le troisième pic représente le carbone du groupement CH_2 . 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 50 ppm- 90 ppm :

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

Les quatre 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 troisième (**C20**) est grifé au cycle dioxolane.

- Les déplacements chimiques des carbones (C-O) de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol sont (**C1 : 83.36 ppm, C3 : 74.17 ppm et C9 : 72.36 ppm**).
- Les déplacements chimiques des carbones (C-O) de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol sont (**C2 ; 83.06 ppm, C3 ; 74.30 ppm et C16 ; 72.22 ppm**).
- Les déplacements chimiques des carbones (C-O) de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol sont (**C1 ; 85.02 ppm, C2 ; 70.77 ppm et C20 ; 68.81 ppm**).

- Les déplacements chimiques des carbones (**C-O**) de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol sont (**C1 ; 82.02 ppm, C2 ; 77.92 ppm et C20 ; 73.07 ppm**).

Les quatre isomères 1,3-dioxanes avec trois atomes de carbone dans le cycle à six, présentent une symétrie.

- La symétrie est indiquée par les déplacements chimiques des deux carbones équivalents (**C19, C22**) avec des valeurs très proches de **72.93 ppm et 73.01 ppm** pour l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- Les déplacements chimiques **74.38 ppm et 77.27 ppm** des carbones (**C3, C9**) pour l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- Les déplacements chimiques **72.47 ppm et 73.09 ppm** des carbones (**C6, C8**) de l'isomère cis (2ax,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- Les déplacements chimiques **74.28 ppm et 76.10 ppm** des carbones (**C10, C8**) de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Le troisième carbone (**C-OH**) est indiqué par les déplacements chimiques

- **70.50 ppm** pour le carbone **C17-OH** de l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- **69.14 ppm** pour le carbone **C6-OH** de l'isomère trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- **71.76 ppm** pour le carbone **C3-OH** de l'isomère cis (2ax,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- **71.76 ppm** pour le carbone **C5-OH** de l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.

- La zone entre 90 ppm- 120 ppm :

Cette partie des spectres RMN ¹³C, 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-C-O**) le cas des isomères dioxanes est indiqués par le déplacement chimique **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 des isomères dioxolanes sont légèrement plus déblindés que dans les isomères dioxanes.

- ▶ La valeur du déplacement chimiques du carbone acétal (O-**C2**-O) de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **119.44 ppm**.
- ▶ La valeur du déplacement chimiques du carbone acétal (O-**C1**-O) de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **119.60 ppm**.
- ▶ La valeur du déplacement chimiques du carbone acétal (O-**C3**-O) de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **119.47 ppm**.
- ▶ La valeur du déplacement chimiques du carbone acétal (O-**C3**-O) de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **119.88 ppm**.

- La zone entre 120 ppm-220 ppm

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

III.10.2 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 (**CH₂**) et (**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 (**0.56 ppm – 1.90 ppm**) et les déplacements chimiques des protons méthyles des isomères dioxanes varient entre (**0.69 ppm – 3.15 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 suivants :

- **0.69 ppm** pour le proton -**OH** de l'isomère **trans (2eq,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- **0.84 ppm** pour le proton -**OH** de l'isomère **trans (2ax,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- **0.73 ppm** pour le proton -**OH** de l'isomère **cis (2ax,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- **1.78 ppm** pour le proton -**OH** de l'isomère **cis (2eq,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.

- La valeur du déplacement chimiques du proton alcool (-OH) de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **0.68 ppm**.
- La valeur du déplacement chimiques du proton alcool (-OH) de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **0.67 ppm**.
- La valeur du déplacement chimiques du proton alcool (-OH) de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **0.82 ppm**.
- La valeur du déplacement chimiques du proton alcool (-OH) de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est de **0.67 ppm**.

- La zone entre 3 ppm- 5 ppm

Dans cette partie des spectres RMN ^1H , présents 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'oxygènes liés aux carbones portent ses protons (HC-O).

- ▶ Les quatre 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 des deux carbones équivalent (C1, C3) avec des valeurs très proches de **4.77 ppm et 4.79** des protons (H21, H23) et de **4.42 ppm et 4.34** des protons (H20, H24) pour l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
 - Les déplacements chimiques des quatre protons portés par les des deux carbones équivalent (C1, C3) de **4,16 ppm et 4.30** des protons (H5, H10) et de **3.62 ppm et 3.79** des protons (H4, H8) pour l'isomère trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
 - Les déplacements chimiques des quatre protons portés par les des deux carbones équivalent (C1, C3) de **4.21 ppm et 4.58** des protons (H7, H10) et de **3.74 ppm et 3.96** des protons (H4, H5) pour l'isomère cis (2eq,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
 - Les déplacements chimiques des quatre protons portés par les des deux carbones équivalent (C1, C3) de **4.30 ppm et 4.28** des protons (H6, H12) et de **3.56 ppm et 3.82** des protons (H7, H11) pour l'isomère cis (2ax,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.
- ▶ Le cinquième proton porté par le carbone lié groupe hydroxy (C4-OH) est indiquer par les déplacements chimique (H18 : **4.57 ppm**), (H9 : **3.84 ppm**), (H9 : **3.97 ppm**) et (H7 : **4.00 ppm**) respectivement pour l'isomère trans (2eq,4eq) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol, l'isomère trans (2ax,4ax) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol
- ▶ Les quatre 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

CHAPITRE III: Etude DFT de la réaction de cétilisation glycérol/2-butanone

deux protons sur le carbone (C4) est grifé au cycle dioxolane et lié au groupement hydroxy.

Les déplacements chimiques des protons (HC-O) de l'isomère (2R,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol sont (H4 : 4.23 ppm, H5 : 4.28 ppm, H6 : 4.28 ppm, H10 : 3.86 ppm et H11 : 3.70 ppm).

Les déplacements chimiques des carbones (HC-O) de l'isomère (2S,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol sont (H4 : 4.23 ppm, H5 : 4.24 ppm, H6 : 4.28 ppm, H17 : 3.83 ppm et H18 : 3.71 ppm).

Les déplacements chimiques des carbones (HC-O) de l'isomère (2R,4S) 2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol sont (H4 : 4.33 ppm, H5 : 4.64 ppm, H6 : 4.09 ppm, H21 : 3.83 ppm et H22 : 4.25 ppm).

Les déplacements chimiques des carbones (HC-O) de l'isomère (2S,4R) 2-éthyl-2-méthyl-1.3-dioxolan-4-ylméthanol sont (H4 : 4.35 ppm, H5 : 3.82 ppm, H6 : 4.39 ppm, H21 : 4.33 ppm et H22 : 3.73 ppm).

Tableau III.23 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques des déplacements chimiques en RMN ^{13}C par ppm des isomères dioxolane

type de carbone	Dioxolane (R,R)	Dioxolane (S,S)	Dioxolane (R,S)	Dioxolane (S,R)	Dioxolane [3] Expérimental
C acétal	119.44	119.60	119.47	119.88	110.60
1-C	83.36	83.08	85.02	82.02	76.79
3-C	74.17	74.30	70.77	77.92	66.22
9-C	72.36	72.22	68.81	73.07	62.47
15-C	39.82	39.45	43.23	41.67	31.22
12-C	32.08	32.14	28.41	31.05	23.09
21-C	18.48	18.67	18.77	18.67	7.30

III.11 Conclusion

L'étude théorique par spectroscopie RMN ^1H et RMN ^{13}C des produits isomères de cétyalisation de 2-butanone par le glycérol conduit aux constatations suivantes :

- 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

Les calculs théoriques des énergies et propriétés moléculaires des produits d'acétyalisation de 2-butanone par le glycérol, dont les résultats sont représentés dans les tableaux (tableau III.5, tableau III.6) conduisant aux observations suivantes :

- les produits isomères sont stables à l'état isolé en phase gazeuse et en absence de toutes interactions extérieures selon le mode de calcul
- L'isomère **(2S,4S)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est plus stable que les isomères **(2R,4R)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol, **(2S,4R)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol et **(2R,4S)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol
- L'isomère **(2eq,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol est plus stable que les isomères **(2eq,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol, **(2ax,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol, **(2ax,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.

L'ordre décroissant de stabilité des produits isomères de la réaction d'acétyalisation 2-butanone/ glycérol est le suivant :

(S,S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(2eq,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > **(R,R)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(S,R)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(2eq,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > **(R,S)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(2ax,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > **(2ax,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.

Les données théoriques ainsi obtenues sont comparées aux données expérimentales pour obtenir une meilleure perspective. D'après notre étude, l'une des conclusions les plus importantes est que l'unique produit de la réaction d'acétyalisation 2-butanone/glycérol est le dioxolane **(S,S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol**.

Références bibliographiques

[1] Rivail, J. Louis; éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes C.N.R.S éditions (1994).

[2] M.J. da Silva, A. A. Julio, F. C. S. Dorigetto, *RSC Advances*, **2013**, 1-3

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons essayé d'apporter une idée générale sur les réactions d'acétalisation et leurs importance dans plusieurs domaines sensible sur la vie quotidienne coté environnement et industrielle coté économique. Dans le but de mieux comprendre ce type de réaction, on propose d'étudier une réaction d'acétalisation de 2-butanone avec le glycérol une étude théorique utilisent le Gaussian 09, le GaussView 6.0 et les méthodes de calcul principalement la DFT/ B3LYP avec la base 6-31G (d, p).

Les optimisations géométriques ont été réalisées en phase gazeuse. En conséquence, les énergies et autres propriétés physico-chimiques pourraient être comparées en toute sécurité. Les énergies HOMO et LUMO correspondantes ont ensuite été utilisées pour estimer certains paramètres de réactivité chimique globale, tels que le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), l'indice d'électrophilicité (ω) et la dureté chimique (η)

Les résultats obtenus de cette étude théorique comparative nous a conduit à plusieurs conclusions qui sont ainsi été mises en évidence.

- 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 **(S,S)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol est plus stable entre les huit stéréo-isomères de la réaction de céalisation 2-butanone/glycérol.

-L'ordre décroissant de stabilité des produits isomères de la réaction de céalisation 2-butanone glycérol est le suivant :

(S,S) 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(2eq,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > **(R,R)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(S,R)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(2eq,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > **(R,S)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol > **(2ax,4ax)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol > **(2ax,4eq)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxan-5-ol.

-Les résultats de comparaison des spectres (RMN ^1H et RMN ^{13}C) ainsi que la stabilité de point de vu énergie moléculaire des huit isomères produits indiquent que l'unique produit de la réaction de céalisation 2-butanone glycérol est le **(S,S)** 2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-ylméthanol.

Enfin, ce travail d'initiation à la recherche nous a permis de nous familiariser et de bien utiliser certains logiciels de chimie quantique tels que Gaussian pour les calculs et Gauss view 6 pour la visualisation de molécules.