



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie appliquée

Par :

**M<sup>lle</sup> Mahamadou Ibrahim Shima**  
**M<sup>lle</sup> Kaouan Nafissa**

Sur le thème

---

## **Etude des paramètres spectroscopiques d'une molécule dérivant de la biomasse**

---

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme Rekkab Ilhem	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme Azizi Sihem	Professeure	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme Boudjema Souhila	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr El Hadj Said Anes	Maitre assistant classe B	Université de Tlemcen	Co-encadrant

*Année Universitaire : 2023 ~ 2024*

## **Remerciements**

*Nous rendons grâce à ALLAH, de nous avoir comblées de ses faveurs et bienfaits nécessaires à l'accomplissement de ce mémoire.*

*On tient à exprimer notre profonde gratitude au **Pr. Azizi Sihem**, notre encadrante du mémoire, pour son soutien inestimable tout au long de ce projet. Ses conseils avisés, sa patience et sa disponibilité ont été d'une importance capitale pour la réussite de ce mémoire. Nous sommes particulièrement reconnaissantes pour sa confiance en nous et pour ses encouragements constants.*

*Elle était au-delà d'une encadrante pour nous durant ce trajet.*

*On remercie également chaleureusement nos professeurs, pour leur enseignement de qualité et leur passion pour leur discipline. Leurs cours ont été une source d'inspiration et nous ont permis d'acquérir les connaissances et les compétences nécessaires pour mener à bien ce mémoire. Nous sommes également reconnaissantes à **Dr. El-Hadj Said Anes**, et **Mlle Hanaa Sari Mohammed**, pour leurs expertises et leurs précieux conseils. Leur collaboration a été enrichissante et a contribué à améliorer la qualité de notre mémoire.*

*Aux membres du jury*

**Pr. Rekkab Ilhem**

**Pr. Boudjema Souhila**

*Nous vous remercions chaleureusement d'avoir acceptée d'examiner et juger ce travail. Nous vous en sommes sincèrement reconnaissantes.*

## **Dédicace**

*Je dédie ce travail à mes défunts parents, mon cher papa, mon héros, Mahamadou Kamal Ibrahim, et ma précieuse maman, ma prunelle, Nafissa Mahamad Ahmed. Ils n'étaient pas des simples parents à mes frères et moi, j'ai plutôt trouvé en eux l'amitié dont j'ai toujours rêvé, la complicité des frères et sœurs, ainsi que l'amour profond des parents à leur fille. Ils ont incarné la tendresse des parents et la sagesse des grands-parents. Ils étaient et resteront à jamais le plus beau cadeau que la vie pourrait m'offrir. Mon rêve le plus cher était de les rendre fiers de moi à travers mes études et mes accomplissements. J'ose espérer qu'ils sont fiers de moi de là où ils sont. Je suis convaincue que je suis là aujourd'hui grâce à la volonté d'Allah et aux invocations incessantes de mes parents. Ce travail est également dédié à mes chers frères et sœurs, Hazar, Azam, Moustapha, Moujitaba, Shahlaa et Shahad, ainsi qu'à ma petite nièce Dania. Ils ont toujours été ma source de soutien et de réconfort, m'offrant leur présence indéfectible et leur aide précieuse, tant sur le plan financier que moral. Je suis infiniment reconnaissante envers ma famille pour leur amour inconditionnel et leur soutien indéfectible. Ils sont ma force et mon inspiration, et je leur serai éternellement reconnaissante.*

*Enfin, je tiens à remercier mes amis (plus précisément Soumaiya Ali) et mes connaissances pour leur soutien indéfectible tout au long de mes études. Je suis reconnaissante pour leur amour, leur encouragement et leur confiance en moi.*



**Mahamadou Ibrahim Shima**

## ***Dédicace***

*À la mémoire de mon père, dont l'absence résonne dans chaque accomplissement. Ton souvenir demeure une source constante d'inspiration et de motivation pour moi. À ma mère, fondement de ma vie, dont son soutien inconditionnel et son amour m'ont porté à travers chaque défi.*

*À mon frère et sa conjointe, à ma sœur et son époux, à ma petite sœur, source de joie et de soutien constant, ainsi qu'à mes chers neveux et nièces. Ce mémoire est le fruit de votre amour, de votre soutien et de votre confiance en moi. Vous avez tous été, à votre manière, des piliers essentiels dans chaque réussite dans mon parcours.*



**Kaouan Nafissa**

**Table des matières :**

Table des matières :.....	
Liste des illustrations :.....	
Glossaire.....	
INTRODUCTION GENERALE : .....	1
CHAPITRE I : LE FURFURAL .....	2
I. Introduction :.....	2
II. Origines du furfural : Processus de production et Applications.....	2
III. Applications du furfural à l'échelle industrielle et laboratoire.....	3
IV. Condensation aldolique du furfural.....	4
1. Définition .....	4
2. Les catalyseurs utilisés au cours de la réaction de condensation aldolique.....	5
3. Etude expérimentale sur la condensation du furfural.....	5
4. Etude théorique sur la condensation du furfural .....	6
V. Le difurfurylidene acétone (FAF) .....	6
CHAPITRE II : METHODES DE CALCUL EN CHIMIE QUANTIQUE .....	8
I. Introduction .....	8
II. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan .....	9
III. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....	10
IV. Fonctionnelle hybride méta-GGA : M05-2X .....	12
V. Prédiction de la vitesse de réaction .....	16
CHAPITRE III :METHODOLOGIE, RESULTATS ET DISCUSSION. ....	18
I. Méthodologie : .....	18
II. Résultats et discussion :.....	20
Conclusion.....	30
Bibliographie.....	31
Résumé .....	33

**Liste des illustrations :**

## Liste des figures

Figure 1 : Schéma de la réaction de condensation aldolique du furfural en difurfurylidene acétone .....	5
Figure 2 : Schéma descriptif du montage de la condensation aldolique .....	6
Figure 3 : Processus d'obtention des alcanes biofuels via l'aldocondensation <sup>13</sup> . .....	7
Figure 4 : Illustration schématique du chemin de la réaction.....	16
Figure 5 : la molécule H <sub>2</sub> O sur l'interface graphique Gaussview .....	18
Figure 6 : Représentation des différentes réactions mises en jeu.....	22
Figure 7 : Diagramme énergétique furfural-acétone .....	27
Figure 8 : Diagramme énergétique furfural-furfurylacétone.....	28
Figure 9 : Diagramme énergétique Alcool furfurylique-acétone .....	29

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Résumé des résultats du fichier output des calculs d'optimisation et fréquences.	24
Tableau 2 : Energies libres et enthalpies en Kcal /mol des réactions du mécanisme réactionnel. ....	25
Tableau 3 : Indices de réactivité globaux ( I : Energie d'ionisation, A : Affinité électrique, $\mu$ : Potentiel chimique, $\eta$ : la dureté chimique, $\omega$ : Indice d'électrophile global) en (Kcal/mol) .....	26

## Glossaire

**K** : Kelvin

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité

**MgO**:Oxyde de magnésium

**HTLW**:High Temperature Liquid Water

**FAcOH**: Furfural-acétone-alcool

**FAc** :Furfural-acétone

**FAcF=FAF** :Furfural-acétone-furfural

**Meta-GGA** : Meta Generalized gradient approximation

**NaOH** :Hydroxyde de Sodium

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique

**pH** :Potentiel d'hydrogène

**HDO** : Hydro désoxygénation

**ZPE** : Energie du point zéro

**HOMO** :Orbitale moléculaire la plus haute occupée (highestoccupiedmolecular orbital)

**LUMO** : Orbitale moléculaire la plus basse occupée (Lowestunoccupiedmolecular orbital)

## INTRODUCTION GENERALE :

Au cours de la dernière décennie, les progrès dans la synthèse de carburants et de produits chimiques à partir de biomasse renouvelable ont été remarquables, en réponse aux préoccupations croissantes concernant les ressources limitées des combustibles fossiles et leur impact environnemental. Malgré ces avancées, un défi majeur persiste dans le domaine : la production sélective de produits chimiques comportant des chaînes carbonées de plus de six atomes, afin de remplacer efficacement les produits pétrochimiques. La condensation aldolique, qui permet de construire des molécules organiques plus grandes à partir de molécules de biomasse, se présente comme une approche prometteuse pour répondre à ce défi[1]. Malgré l'existence d'autres alternatives telles que les condensations de Claisen, Knoevenagel, Guerbet, ou les procédés biologiques, l'aldolisation se distingue par ses conditions de réaction douces (généralement à pression ambiante et à des températures inférieures à 450 K) ainsi que la disponibilité d'un large éventail de matières premières directement issues de la biomasse (furfural, acétone, cyclopentanone, etc.). Les réactions aldoliques sont considérées parmi les réactions les plus intéressantes pour produire des liaisons C-C entre les molécules de bio-plateforme[2]. Parallèlement, les techniques de simulation moléculaire basées sur les calculs de la théorie de la densité (DFT) ont connu une rapide progression au cours des dernières décennies, devenant un outil puissant de recherche et de développement technologique. En particulier, les connaissances et la théorie acquises grâce à la DFT ont considérablement amélioré la compréhension de la science fondamentale des surfaces, de la catalyse et de la science des matériaux.

Dans le cadre de recherches antérieures, trois (3) études théoriques ont été menées sur le furfural, une plate-forme chimique clé dérivée de la biomasse. Parmi celles-ci, des analyses DFT de l'adsorption du furfural sur la zéolite H-ZSM-5 ont été réalisées[3], révélant différentes modalités d'adsorption et fournissant des informations cruciales pour la compréhension des processus d'adsorption et de catalyse impliquant ce matériau. De plus, des études sur la décarbonylation du furfural sur la même zéolite ont été entreprises[3], permettant de discuter des mécanismes de réaction potentiels et de leurs énergies relatives. C'est dans le même contexte qu'une exploration de la condensation aldolique entre le furfural et la 2-butanone sur MgO a été entreprise[1], identifiant les étapes principales de la réaction et fournissant des profils énergétiques pour mieux comprendre les aspects cinétiques et thermodynamiques de cette transformation.

C'est pour cela que la modélisation de la réaction de production du difurfurylidene acétone pour la prédiction des paramètres thermodynamiques idéaux de cette réaction reste le centre d'étude de ce travail

## CHAPITRE I : LE FURFURAL

### I. Introduction :

Le furfural, un produit chimique essentiel à l'échelle industrielle et laboratoire, issu de la biomasse agricole, est obtenu par un processus combiné d'hydrolyse acide des pentoses et de sa déshydratation. Il est également utilisé dans diverses industries pour la fabrication de résines, de lubrifiants et d'autres produits. Sa production industrielle a débuté en 1921 avec les balles d'avoine. Cependant, ce n'est qu'à partir des années 1980 que des améliorations significatives ont été apportées à sa technologie de production. Avec l'essor mondial du concept de bioraffinerie, axé sur l'utilisation efficace de la biomasse lignocellulosique, l'attention se porte désormais sur des stratégies intégrées visant à co-produire d'autres produits de valeur avec le furfural, ce qui rend sa production industrielle économiquement viable[4].

Le Département de l'Énergie des États-Unis a inclus le furfural parmi les 30 principaux composés issus de la biomasse, en se fondant sur divers indicateurs tels que le coût estimé du traitement, la complexité technique et le potentiel sur le marché[5].

Il s'agit d'un liquide incolore et huileux, dégageant une odeur d'amande, qui prend rapidement une teinte sombre au contact de l'air[4].

Actuellement, le furfural est utilisé comme précurseur dans de nombreuses industries chimiques, car il peut être transformé en de nombreux solvants, polymères, carburants et autres produits chimiques intermédiaires[4].

### II. Origines du furfural : Processus de production et Applications

#### La production industrielle de furfural

Il est extrait principalement de la biomasse lignocellulosique, en particulier des résidus agricoles et des sous-produits forestiers, comme matière première. Les développements historiques clés comprennent la première usine de furfural établie par Quaker Oats Technology aux États-Unis dans les années 1920, qui utilisait un processus par lots avec hydrolyse acide suivie de déshydratation. Des modifications telles que le procédé continu de Huaxia Furfural Technology en Chine a été introduit pour améliorer les rendements de production. D'autres modifications avancées à l'échelle pilote visent à résoudre les limitations des méthodes conventionnelles, telles que les faibles rendements et les préoccupations environnementales. Par exemple, des processus de fractionnement continu de la biomasse ont été développés, ainsi que des systèmes de catalyseurs solides pour améliorer les rendements de production de furfural et réduire les impacts environnementaux[6].

### a) Production à l'échelle du laboratoire

À l'échelle du laboratoire, les méthodes pour fabriquer du furfural sont diversifiées et innovantes, afin d'optimiser la performance et le rendement. Voici quelques exemples de procédés développés au niveau du laboratoire :

1. Procédés utilisant des systèmes catalytiques : Les systèmes catalytiques peuvent être classés en deux catégories principales :
  - Auto catalytique : ce type de système utilise un catalyseur fort comme l'acide sulfonique ou l'acide chlorhydrique pour augmenter la production de furfural. Le rendement est généralement plus élevé dans les systèmes catalytiques autocatalytiques par rapport aux systèmes non catalysés [6].
  - Biphases : dans ces systèmes, le furfural est produit dans une phase organique tandis qu'une phase aqueuse contenant un catalyseur acide est présente simultanément. La séparation rapide du furfural dans la phase organique permet d'éviter la formation excessive de sous-produits et d'augmenter la pureté finale du furfural[6].
2. Procédés à base de super-criticité : ces procédés utilisent des températures et pressions élevées. Par exemple, le procédé HTLW (High Temperature Liquid Water) utilisé par Vedernikov génère des rendements de furfural jusqu'à 75%. Cependant, cette méthode crée des eaux acides polluées qui représentent un problème environnemental[6].

Les avancées actuelles visent à améliorer la production de furfural tout en réduisant ses coûts et son impact environnemental. Certains exemples incluent :

- Des procédés continus pour optimiser la séparation des composants de la biomasse et leur traitement successifs.
- Des études multi phases pour mieux contrôler les réactions chimiques et minimiser les sous-produits indésirables.
- L'utilisation de nouveaux catalyseurs solides pour améliorer la production de furfural et réduire l'impact environnemental[6].

### III. Applications du furfural à l'échelle industrielle et laboratoire

Le furfural est largement utilisé dans divers domaines pour ses nombreuses applications notamment comme :

- Un solvant : largement utilisé dans diverses industries en raison de ses propriétés uniques. Sa capacité à se dissoudre dans l'éthanol, l'éther et partiellement dans l'eau en fait un choix polyvalent. Doté d'un groupe aldéhyde et d'un anneau

furannique, le furfural agit efficacement comme solvant sélectif, réactif et agent mouillant. Il est utilisé pour extraire des substances aromatiques, des composés insaturés et des cires, ainsi que dans la production de résines phénoliques et la purification du butadiène pour le caoutchouc synthétique[7].

- Intermédiaire dans la synthèse de produits pharmaceutiques, chimiques et biopolymères : le furfural joue un rôle crucial dans la synthèse de produits pharmaceutiques, chimiques et de biopolymères. Il est utilisé dans la fabrication du furane, un intermédiaire essentiel dans la synthèse de produits pharmaceutiques, chimiques agricoles et fins. Issu de la biomasse, le furfural est utilisé pour produire des polymères alternatifs aux dérivés de la pétrochimie, notamment le polyéthylène furanoate, utilisé dans la fabrication de bouteilles de boissons non alcoolisées et de produits électroniques. Il est également utilisé dans la production de spandex, une fibre synthétique réputée pour son élasticité. De plus, le furfural agit comme agent de réticulation de la lignine, pouvant remplacer le formaldéhyde dans les colles à bois, et est utilisé dans la formulation de polyuréthanes rigides et flexibles pour diverses applications industrielles, notamment dans l'automobile et l'ameublement[7].
- Agent pour modification du bois et préservation des livres : il est utilisé dans la modification du bois pour imiter les propriétés des bois tropicaux, ainsi que dans la préservation des livres anciens[8].
- Applications spatiales : L'alcool furfurique est utilisé dans la fabrication de matériaux composites renforcés en carbone pour protéger les navettes spatiales des températures extrêmes ( -121 à 1649° C) lors de leur rentrée dans l'atmosphère[8].
- Agent pour production de biocarburants

## IV. Condensation aldolique du furfural

### 1. Définition

La condensation aldolique est une réaction d'addition importante en synthèse organique, induisant la réaction d'un émol ou d'un émolate avec un groupe carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone pour former une liaison carbone-carbone. Cette réaction conduit à la formation d'un hydroxyaldéhyde ou d'une hydroxycétone, qui subit ensuite une déshydratation pour produire un composé à chaîne carbonée plus longue.

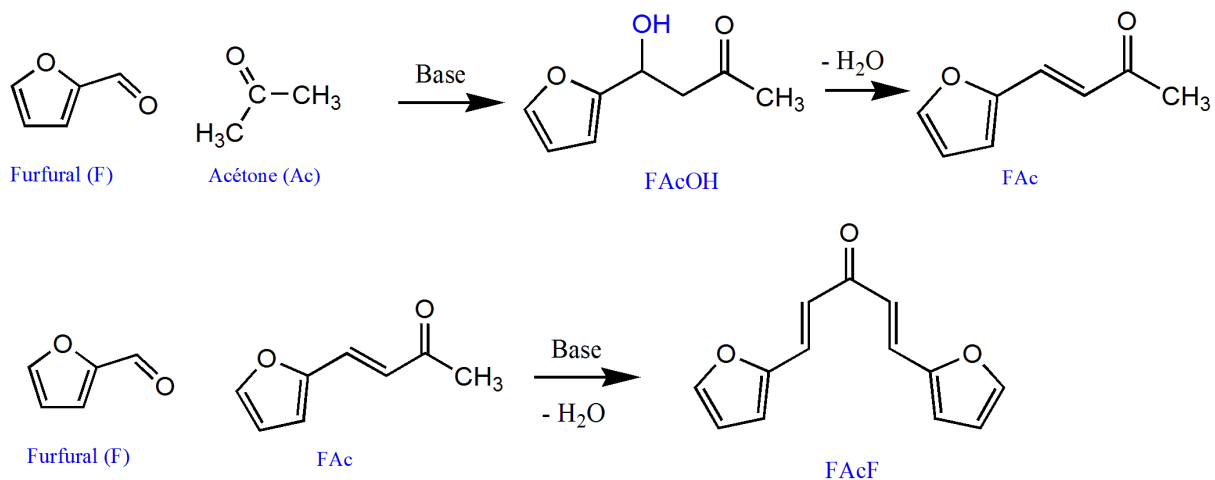


Figure 1 : Schéma de la réaction de condensation aldolique du furfural en difurfurylidène acétone [9].

## 2. Les catalyseurs utilisés au cours de la réaction de condensation aldolique

La réaction de condensation aldolique peut être catalysée par un catalyseur basique ou acide. Cependant, l'utilisation d'un catalyseur basique est souvent privilégiée en raison de son efficacité accrue et de sa sélectivité améliorée pour le produit désiré. Ainsi l'hydroxyde de sodium (NaOH) est largement reconnu comme un excellent catalyseur pour l'aldolisation, permettant même la réaction à température ambiante[10].

## 3. Etude expérimentale sur la condensation du furfural

Dans un ballon tricol, une certaine quantité de furfural pur et d'acétone est agitée dans 150 mL d'eau distillée. Le système est ensuite refroidi à 10°C, et quelques mL de NaOH sont ajoutés goutte à goutte au mélange à l'aide d'un entonnoir à robinet. Cette réaction est maintenue sous agitation pendant 4 heures à température ambiante. Après la réaction, une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est introduite dans le mélange pour maintenir le pH à 5. Les deux phases formées lors de la réaction sont séparées à l'aide d'une ampoule à décantier. Après purification et évaporation, on obtient quelques grammes de FAF. Le produit final présente un aspect visqueux et une couleur brune[10].

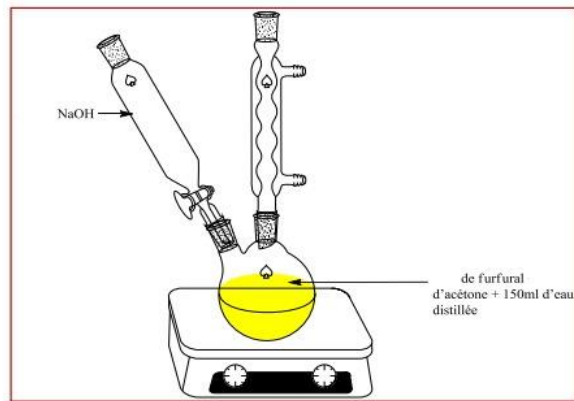


Figure 2 : Schéma descriptif du montage de la condensation aldolique

#### 4. Etude théorique sur la condensation du furfural

Ce travail porte sur l'utilisation d'un outil de modélisation pour l'optimisation de la condensation aldolique du furfural sur l'acétone. La démarche adoptée comprend deux étapes principales :

- Identification d'un modèle stœchiométrique de la transformation chimique.
- Estimation des paramètres cinétiques associés aux différentes réactions identifiées.

L'optimisation a été réalisée en utilisant le logiciel OPTIBATCH pour maximiser le rendement chimique en furfurylidene acétone. Les résultats montrent que la meilleure performance est obtenue pour une synthèse réalisée en mode discontinu à une température de 40<sup>0</sup> C. De plus, une extrapolation à l'échelle industrielle a été effectuée en prenant en compte les limitations thermiques telles que la vitesse de chauffage, le refroidissement, la capacité d'évacuation thermique, qui demeurent des problèmes cruciaux pour les réacteurs de grande capacité[11].

Le développement de molécules candidates pour la production d'alcanes biofuels à partir de matières lignocellulosique revêt une importance capitale sur le plan industriel.

Parmi ces molécules le FAF est considéré comme une option prometteuse.

#### V. Le difurfurylidene acétone (FAF)

Le FAF est un composé organique non commercialisé, composé de 13 atomes de carbone et de formule C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, synthétisé par voie organique catalysée par le NaOH. Sa structure moléculaire comprend plusieurs groupes fonctionnels :

- Une fonction carbonyle
- Deux hétérocycles
- Deux insaturations aliphatiques
- Deux conjugaisons aromatiques (doubles liaisons des cycles furaniques)[10].

Le FAF (C13) pourrait être transformé en un mélange liquide d'hydrocarbures contenant plus de 13 atomes de carbone par hydro désoxygénation (HDO), qui nécessite plusieurs réactions,

notamment l'hydrogénation des FAF en produits saturés oxygénés (HFAF), l'ouverture des cycles furanniques, des réactions de déshydratation et d'isomérisation...[12]

Ce processus de conversion, illustré ci-dessous ouvre la voie à une nouvelle ère dans la production de biocarburants, offrant une alternative écologique et économiquement viable.

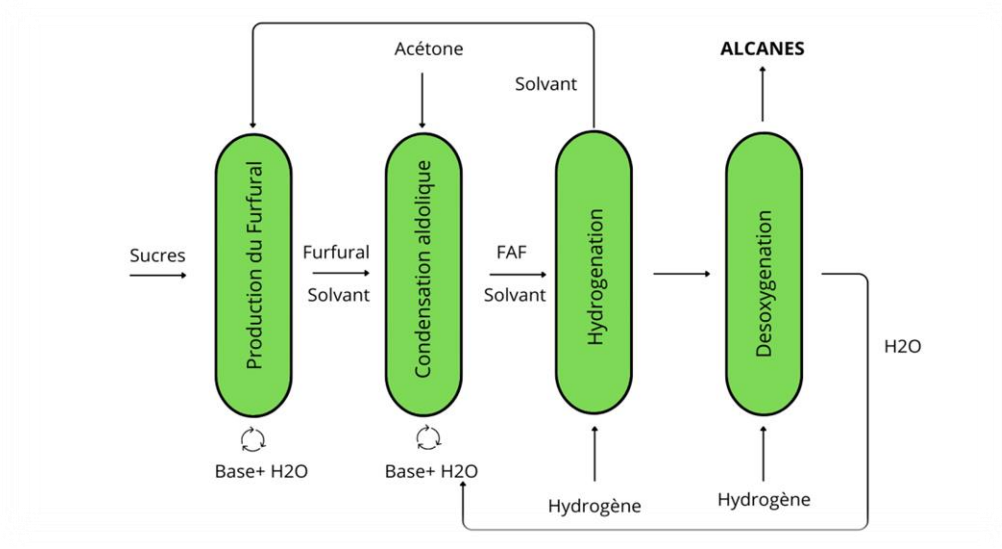


Figure 3 : Processus d'obtention des alcanes biofuels via l'aldocondensation[13].

## CHAPITRE II : METHODES DE CALCUL EN CHIMIE QUANTIQUE

### I. Introduction

Le but de toute méthode quantique est la résolution de l'équation de Schrödinger, dont la forme indépendante du temps est donnée par l'équation suivante [15].

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

Les solutions de cette équation apparaissent alors sous la forme de fonctions propres  $\Psi$ , appelées fonctions d'onde, associées à leurs valeurs propres  $E$  qui quantifient les énergies des états d'écrits par la fonction d'onde  $\Psi$ , celle-ci étant dépendante de la position des noyaux et des électrons. L'hamiltonien  $H$  total d'une molécule comportant  $N$  noyaux et  $n$  électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{K=1}^N \frac{\Delta_K}{M_K} + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K<L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{r_{Ki}} \quad (2)$$

Cependant, la résolution analytique **exacte** de cette équation (Eq.2) est impossible pour les systèmes poly-électroniques. Afin de trouver des solutions approchées à cette équation, certaines approximations doivent être introduites. La première étant l'approximation de Born-Oppenheimer [16] (ou l'approximation des noyaux fixes) qui repose sur le simple fait que le mouvement du noyau est très lent par rapport au mouvement de l'électron. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et la répulsion noyaux-noyaux devient une constante. Ceci revient alors à étudier les électrons dans un champ fixe de noyaux via l'hamiltonien électronique simplifié de la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

En utilisant les unités atomiques, l'hamiltonien  $H$  s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

## II. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan

### Approximation du champ moyen de Hartree

Selon l'approximation du champ moyen de Hartree [17], chaque électron ressent l'ensemble des autres électrons comme un champ moyen, ce qui permet de remplacer le potentiel bi-électronique  $\sum_j e^2 / r_{ij}$  qui exprime la répulsion entre l'électron  $i$  et les autres électrons  $j \neq i$  par un potentiel mono-électronique moyen de l'électron  $i$ . En se basant sur le théorème des électrons indépendants, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \Psi_3(3) \dots \Psi_n(n) \quad (5)$$

### Méthode de Hartree-Fock

La fonction d'onde représentée par l'équation (Eq.4) n'est pas encore adéquate, car elle ne prend pas en compte ni l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Pour tenir-compte de ces deux principes, Fock[18] a proposé d'écrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant, appelé « déterminant de Slater »[19]. Pour un système à couches fermées, la forme abrégée (diagonale) de ce déterminant est telle que :

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{(n!)^{1/2}} \left| \Phi_1(1) \bar{\Phi}_1(2) \dots \Phi_m(2m-1) \bar{\Phi}_m(2m) \right| \quad (6)$$

$$\text{Avec : } \Phi_1(1) \equiv \phi_1(1)\alpha(1) \quad (7) \quad \bar{\Phi}_1(2) \equiv \phi_1(2)\beta(2) \quad (8)$$

$\Phi$  est une spin-orbitale moléculaire mono-électronique,  $\phi$  est une orbitale spatiale.  $\alpha\beta$  sont les fonctions de spin.

### Méthode de Hartree-Fock-Roothaan

En introduisant l'approximation OM-CLOA et en procédant par la méthode de variations on aboutit aux équations de Roothaan définies par le système séculaire suivant [20] :

$$\sum_{s=1}^N C_{kr} (F_{rs} - \varepsilon_k S_{rs}) = 0 \quad r = 1,2,\dots,N \quad (9)$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} F_{rs} = H_{rs}^c + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n P_{pq} \{ 2 \langle rs | pq \rangle - \langle rq | ps \rangle \} \\ S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \\ H_{rs}^c = \int \phi_r^*(i) h^c \phi_s(i) d\tau_i \end{cases} \quad (10)$$

Où :

r, s, p et q : symbolisent les OA.

$P_{pq}$  : élément de la matrice densité.

$\langle rs | pq \rangle$  : Intégrale bi-électronique coulombienne.

$\langle rq | ps \rangle$  : Intégrale bi-électronique d'échange.

$S_{rs}$  : Intégrale de recouvrement.

$H_{rs}^c$  : Intégrale mono-électronique de cœur.

### III. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

#### 1<sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn

Enoncé : « L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(x,y,z)$  ». [21]

Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système poly-électronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(\mathbf{r}_i) \quad (11)$$

Avec  $v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$  (12)

$v(\mathbf{r}_i)$  : Potentiel externe de l'électron i :

Ce potentiel correspond à l'attraction de l' $e^-$  (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons.

$\rho_0(\mathbf{r})$  : exprime la densité électronique au point r (nombre d'électrons). En intégrant cette densité ponctuelle sur toute l'espace, on obtient le nombre total d'électrons :

$$\int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (13)$$

L'énergie totale peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles :

$$E_0[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (14)$$

Avec :

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (15)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E_0[\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (16)$$

Avec

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (17)$$

La fonctionnelle  $F[\rho_0]$  est inconnue

### 2<sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn

Enoncé : « Pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , telle que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ , l'inégalité suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (18)$$

Ce théorème est l'équivalent du principe variationnel.

### Méthode de Kohn et Sham

La méthode de Hohenberg et Kohn (en 1965) représentent une méthode pratique pour déterminer l'énergie  $E_0$  comme fonctionnelle de la densité  $\rho_0$  [22]. Dans cette méthode on considère un système fictif de référence, noté  $s$ , constitué par les  $n$  électrons non interagissant.

Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (19)$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -1/2\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{\text{KS}} \quad (20)$$

Avec

$$h_i^{\text{KS}} = -1/2\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (21)$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron  $i$ , peuvent s'écrire comme suit :

$$h_i^{\text{KS}} \theta_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i^{\text{KS}} \theta_i^{\text{KS}} \quad (22)$$

$\theta_i^{\text{KS}}$  : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron  $i$ .

### Terme d'échange-corrélation

Soit  $\Delta T$  la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissant) et le système fictif (électrons non-interagissant).

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (23)$$

et

$$\Delta V_{\text{ee}} = V_{\text{ee}}[\rho] - 1/2 \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (24)$$

$\Delta V_{\text{ee}}$  est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (25)$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (26)$$

### II.2.5. Fonctionnelle hybride B3LYP

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exact} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (27)$$

Les valeurs des 3 paramètres d'ajustement sont [23] :

$$a_0 = 0.20 ; a_x = 0.72 ; a_c = 0.81$$

## IV. Fonctionnelle hybride méta-GGA : M05-2X

La fonctionnelle méta hybride M05-2X possède une meilleure performance pour les calculs des grandeurs cinétiques (énergies d'activation et constantes de vitesse) et grandeurs thermochimiques (fonctions d'état thermodynamiques). Cette fonctionnelle est recommandée pour les systèmes présentant des interactions non covalentes (les liaisons hydrogène, les énergies de dissociation des liaisons d'alkyle, l'empilement  $\pi \cdots \pi$  et les interactions des bases nucléiques,) [24].

L'énergie d'échange-corrélation correspondant à cette fonctionnelle est de la forme :

$$E_{xc}^{hyb} = 0.56 E_x^{HF} + 0.44 E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (28)$$

### Bases d'orbitales atomiques

La base **6-31+G\*\*** est une *Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ)* dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3 et 1 primitives respectivement avec des orbitales diffuses, et de polarisation pour tous les atomes. La base **6-311++G\*\*** désigne une base SV-DZ 6-311G avec des orbitales diffuses et de polarisation sur tous les atomes.

**Exemple :** Base d'orbitales atomique pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Base d'OA	Fonctions de base	Gaussiens primitives
6-31G(d)	19	36



```

Thermal correction to Gibbs free energy=          0.005169
Sum of electronic and zero-point Energies=         -
151.497756
Sum of electronic and thermal Energies=           -
151.494588
Sum of electronic and thermal Enthalpies=         -
151.493644
Sum of electronic and thermal Free Energies=       -
151.519985

```

KCal/Mol	E (Thermal) Cal/Mol-Kelvin	CV Cal/Mol-Kelvin	S
Total	19.180	7.927	
55.440			
Electronic	0.000	0.000	
0.000			
Translational	0.889	2.981	
36.503			
Rotational	0.889	2.981	
17.933			
Vibrational	17.403	1.965	
1.004			
Vibration 1	0.783	1.425	
0.890			
	Q	Log10 (Q)	Ln (Q)
Total Bot	0.419373D-02	-2.377400	-
5.474166			
Total V=0	0.167691D+11	10.224510	
23.542804			
Vib (Bot)	0.290469D-12	-12.536901	-
28.867281			
Vib (Bot) 1	0.417187D+00	-0.379669	-
0.874221			
Vib (V=0)	0.116147D+01	0.065009	
0.149689			
Vib (V=0) 1	0.115119D+01	0.061146	
0.140794			
Electronic	0.100000D+01	0.000000	
0.000000			
Translational	0.779433D+07	6.891779	
15.868907			
Rotational	0.185235D+04	3.267722	
7.524208			

- L'énergie de la molécule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec la méthode M05-2X est U<sub>0</sub> (l'énergie à 0K) qui est l'énergie électronique + l'énergie de répulsion noyau-noyau(en u.a).  
Pour une mole on a :

$$E = -151.5251538 \times 627.5095 = -95083,5492 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

- L'énergie ZPE est calculée à l'aide des fréquences réelles par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} E_{ZPE} &= \sum_{K=1}^3 hc\bar{\nu}_K \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} hc(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3) \\ &= \frac{1}{2} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 (1488.8259 + 3864.0529 + 3864.8667) \times 10^2 \\ &= 9.16 \cdot 10^{-20} \times 6.023 \cdot 10^{23} = 55170.6 \text{ J. mol}^{-1} \\ &= 55170.6 \times (10^{-3}/4.184) \\ &= 13.18611 \text{ Kcal. mol}^{-1} \end{aligned}$$

- La correction thermique de l'énergie interne :

$$\begin{aligned} \Delta U_{cor} &= \Delta U_{cor}^E + \Delta U_{cor}^T + \Delta U_{cor}^R + \Delta U_{cor}^V = 0 + 0.889 + 0.889 + 17.403 \\ &= 19.181 \text{ Kcal. mol}^{-1} = 0.03056 \text{ u. a} \end{aligned}$$

- La correction thermique de l'enthalpie :

$$\begin{aligned} \Delta H_{cor} &= \Delta U_{cor} + RT = 19.181 + (1.987 \cdot 10^{-3} \times 298.15) = 19.77 \text{ Kcal. mol}^{-1} \\ &= 0.03151 \text{ u. a} \end{aligned}$$

Avec

$$R = 1.987 \cdot 10^{-3} \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- L'enthalpie à 298.15 K :

$$\begin{aligned} H_{298.15} &= H_0 + \Delta H_{cor} = (U_0 + RT) + \Delta H_{cor} = U_0 + \Delta H_{cor} \\ &= -151.5251538 + 0.03151 \\ &= -151.493644 \text{ u. a} \end{aligned}$$

Avec  $1 \text{ u. a} = 627.5095 \text{ Kcal. mol}^{-1}$

## V. Prédiction de la vitesse de réaction

### Introduction

La théorie de l'état de transition vise à fournir une expression mathématique pour les constantes de vitesse des réactions élémentaires. Elle est basée sur quatre hypothèses [25,26,27]:

- Il existe une surface, située au niveau de l'état de transition, divisant la surface d'énergie potentielle entre la région des réactifs et la région des produits (figure 4).

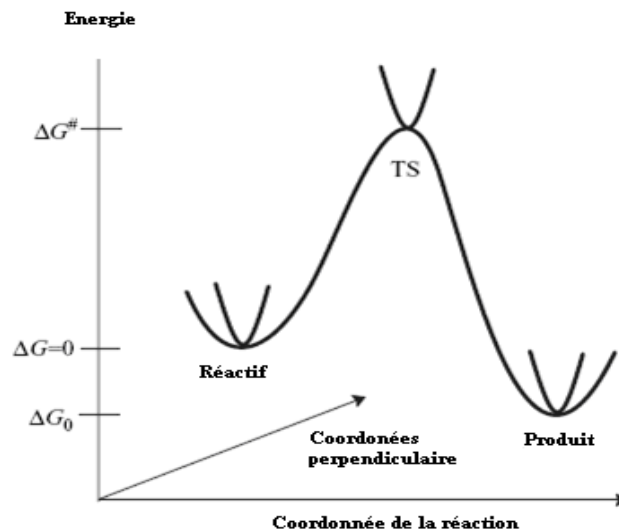


Figure 4 : Illustration schématique du chemin de la réaction

Les trajectoires traversant cette surface en provenance de la réaction des réactifs et en direction de la région des produits ne peuvent conduire qu'à la formation des produits.

- Même lorsque réactifs et produits ne sont pas à l'équilibre chimique, les réactifs sont en équilibre avec les complexes activés (systèmes moléculaires à l'état de transition).
- Dans leur région, les molécules de réactifs sont à l'équilibre thermique.
- La réaction chimique est électroniquement adiabatique, et ceci même au voisinage de l'état de transition.

Dans ces conditions, la constante de vitesse  $k$  est donnée par l'équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) \quad (29)$$

$k_B$  : Constante de Boltzmann,  
 $h$  : Constante de Planck,  
 $R$  : Constante des gaz parfaits,

T : Température,

$\Delta S^\ddagger$  : Entropie libre d'activation

$\Delta H^\ddagger$  : Enthalpie d'activation

$\Delta G^\ddagger$  : Enthalpie libre d'activation

Les valeurs d'activation des grandeurs thermodynamiques correspondent à leurs variations molaires pour aller des réactifs aux complexes activés.

Ainsi, en phase gazeuse, il est clairement établi que :

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT(1 - \Delta n^\ddagger) \quad (30)$$

Où  $(1 - \Delta n^\ddagger)$  est défini comme la molécularité du processus.

## CHAPITRE III :METHODOLOGIE, RESULTATS ET DISCUSSION.

### I. Méthodologie :

Les structures étudiées ont été optimisées à l'aide de la fonctionnelle M05-2X avec la base : 6-31++G (d, p) en utilisant les programmes Gaussian 09W et visualisées avec l'interface graphique GaussView 5.0.

Le choix de la fonctionnelle M05-2X repose principalement sur le fait qu'elle fournit une bonne précision pour les calculs DFT avec un taux d'erreur faible pour reproduire les énergies de réaction et les enthalpies, et elle est moins exigeante en ressources computationnelles offrant ainsi un bon compromis entre précision et temps de calcul[14] .

Les calculs ont été effectués sans tenir compte du solvant, on considère que les réactions se passent en phase gazeuse.

Pour chaque simulation sur Gaussian la pression était de 1.00 atm et la température était de 298.150 K.

Calcul dans le logiciel Gaussian :

Exemple de la molécule H<sub>2</sub>O :

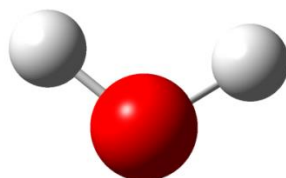


Figure 5 : la molécule H<sub>2</sub>O sur l'interface graphique Gaussview

Fichier Input :

```
# optfreq=noraman 6-31+g(d,p) m052x
```

```
TitleCardRequired
```

```
0 1
O          -0.35046728    0.65420560    0.00000000
H           0.60953272    0.65420560    0.00000000
H          -0.67092187    1.55914143    0.00000000
```

FichierOutput:

```

-----
- Thermochemistry -
-----
Temperature    298.150 Kelvin.  Pressure    1.00000 Atm.
Atom           1 has atomicnumber  8 and mass    15.99491
Atom           2 has atomicnumber  1 and mass     1.00783
Atom           3 has atomicnumber  1 and mass     1.00783
Molecular mass:    18.01056 amu.
Principal axes and moments of inertia in atomicunits:
                               1          2          3
Eigenvalues --      2.11211    4.25101    6.36312
                   X           0.00000    0.00000    1.00000
                   Y           1.00000    0.00000    0.00000
                   Z           0.00000    1.00000    0.00000

This molecule is an asymmetric top.
Rotationalsymmetrynumber  2.
Rotationaltemperatures (Kelvin)    41.00823    20.37488    13.61185
Rotational constants (GHZ):        854.47398    424.54420
283.62534
Zero-point vibrationalenergy        56819.5 (Joules/Mol)
13.58019 (Kcal/Mol)
Vibrationaltemperatures:    2285.85    5605.77    5776.00
(Kelvin)

Zero-point correction=                0.021641
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=          0.024477
Thermal correction to Enthalpy=        0.025422
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.004011
Sum of electronic and zero-point Energies= -76.394690
Sum of electronic and thermal Energies= -76.391854
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -76.390910
Sum of electronic and thermal Free Energies= -76.412320

E (Thermal)          CV

```

## II. Résultats et discussion :

Nous avons procédé aux calculs d'optimisation de géométrie et de fréquences pour la condensation aldolique du furfural avec l'acétone en suivant les réactions chimiques données par la figure 6.

Dans cette section nous abordons l'étude thermodynamique des résultats obtenus visant à une meilleure compréhension des systèmes impliqués.

Les données essentielles de ces analyses sont présentées d'une manière concise ci-dessous :

### 1. Quelques définitions

Les symboles thermodynamiques sont des outils essentiels pour décrire les propriétés et les processus énergétiques des systèmes physiques. Ces symboles représentent diverses grandeurs, telles que la température (T), la pression (P), l'enthalpie (H)... Chacun de ces symboles joue un rôle crucial dans l'analyse et la compréhension des transformations énergétiques. Les calculs associés à ces symboles permettent de déterminer des valeurs précises pour prédire le comportement des systèmes thermodynamiques, optimiser les processus, et développer des technologies énergétiques plus efficaces. Ainsi c'est dans ce contexte que nous allons procéder à la définition des quelques symboles suivants :

-Energies des orbitales frontières : elles jouent un rôle crucial dans la compréhension des réactions chimiques. Les orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) renferment les électrons de plus haute énergie, qui sont plus faciles à céder lors d'une réaction, tandis que les LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) indiquent le caractère accepteur d'électrons de la molécule. Calculer ces énergies permet de déterminer la voie la plus favorable pour que la réaction se déroule efficacement.

- Enthalpie ( $\Delta H$ ) : Enthalpie H est une fonction thermodynamique à travers laquelle nous pourrions savoir si la réaction est exothermique (qui dégage de la chaleur par suite de la formation des liaisons chimiques) ou plutôt endothermique (qui absorbe de la chaleur). Il est évidemment important de savoir la catégorie de notre réaction, au cas où nous serions appelés à fournir de l'énergie à cette dernière pour qu'elle se déroule, ou encore prendre des précautions dans le cas où elle dégage de la chaleur. La formule est la suivante :  $\Delta H = U + PV$

- Energie libre ( $\Delta G$ ) : c'est une fonction d'état qui nous permet de savoir si la réaction est spontanée, thermodynamiquement faisable ou pas. Avec ces valeurs nous pourrions savoir quelle réaction du mécanisme est la plus simple à réaliser. Elle est donnée par la formule :  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

-Affinité électronique (A) : l'affinité électronique, mesure la quantité d'énergie dégagee par suite de la capture d'un  $\Delta E = - E_{\text{HOMO}}$ , où  $E_{\text{HOMO}}$  est l'énergie de l'orbitale HOMO.

-Potentiel chimique ( $\mu$ ) : le potentiel chimique représente la tendance d'un atome ou d'une molécule à ne pas laisser échapper ses électrons, à ne pas les céder. Il peut être calculer par :  $\mu = -(I+A/2)$  où I est l'énergie d'ionisation.

-La dureté chimique ( $\eta$ ) : La dureté chimique c'est la résistance du potentiel chimique au changement du nombre total d'électrons et ainsi la résistance d'un système au transfert de charge.  $\eta = I - A$  où I est l'énergie d'ionisation.

-Indice d'électrophilie global ( $\omega$ ) : Cet indice d'électrophilie globale exprime la capacité d'une molécule à réagir facilement avec une autre, c'est à dire la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. Il sert à identifier les réactivités des molécules l'une envers l'autre. Ainsi sa formule est donnée par :  $\omega = \mu^2/2\eta$

Ces concepts sont cruciaux pour comprendre les réactions chimiques et ont été étudiés dans ce travail à des conditions standard de température et de pression, soit 298,150 K et 1 atm respectivement.

## 2. Mécanisme réactionnel

Nous avons analysé en détails le mécanisme réactionnel, le décomposant en six réactions distinctes, chacune étant représentée dans Figure 6.

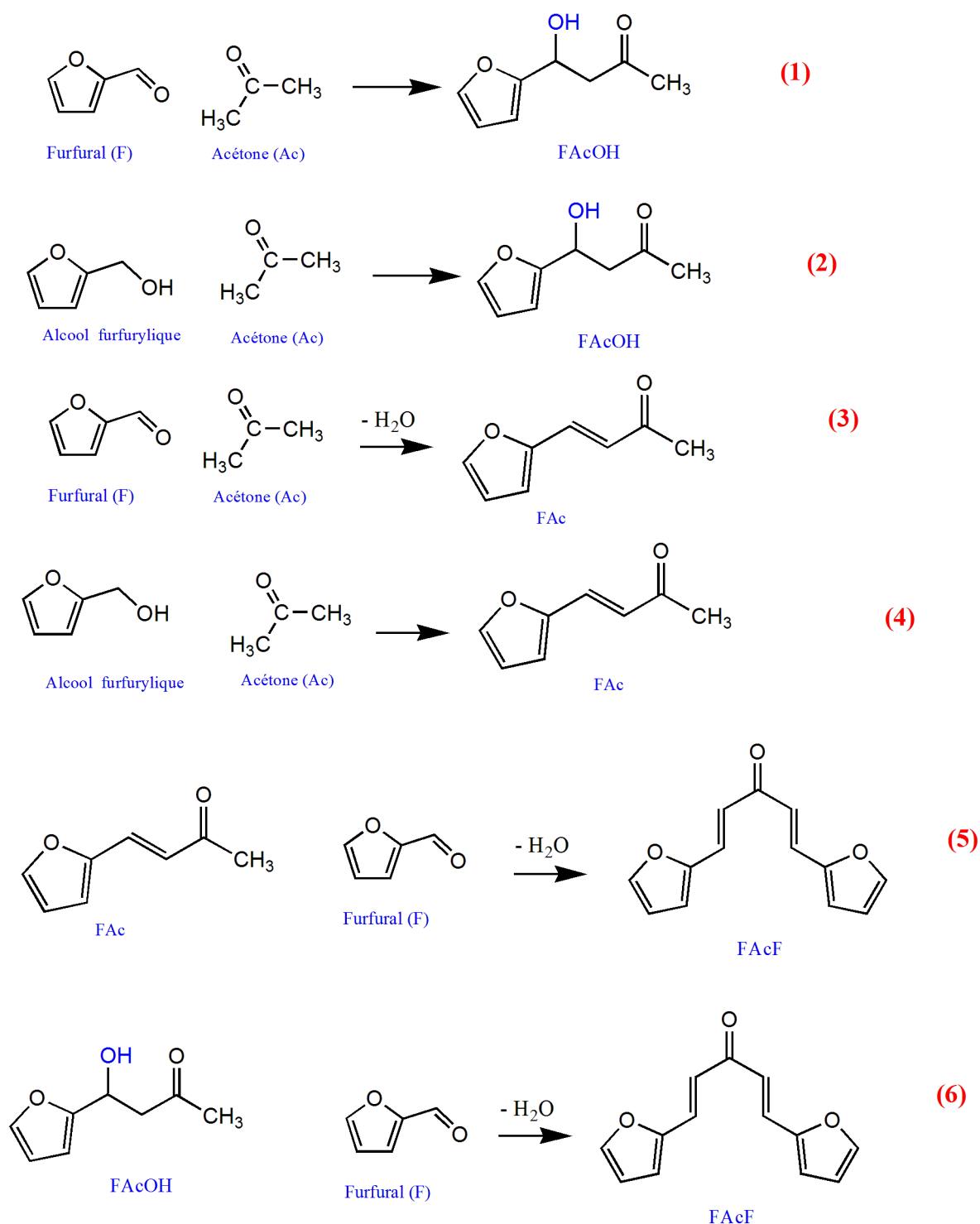


Figure 6 : Représentation des différentes réactions mises en jeu



Furfural  $C_5H_4O_2$

$E_{HF} = -343,3214$  u.a



Alcool Furfurylique  $C_5H_6O_2$

$E_{HF} = -344,5288$  u.a



Acétone  $C_3H_6O$

$E_{HF} = -193,1245$  u.a



$H_2O$

$E_{HF} = -76,4163$



FAcOH  $C_2H_{10}O_3$

$E_{HF} = -536,3079$  u.a



Furfuryl-acétone  $C_8H_8O_2$

$E_{HF} = -459,9999$  u.a



FAF  $C_{13}H_{12}O_3$

$E_{HF} = -726,8748$  u.a

Structures des molécules

Oxygène en rouge Carbone en gris Hydrogène en blanc

Molécule	Furfural	Alcool Furfurylique	Acétone	FAcOH	Furfuryl-acétone	FAF	H2O
Energie des orbitales Frontières (Kcal/mol)	$E_{HOMO} = -196,159626$ $E_{LUMO} = -19,703814$	$E_{HOMO} = -179,154105$ $E_{LUMO} = 18,072288$	$E_{HOMO} = -204,442758$ $E_{LUMO} = 18,323292$	$E_{HOMO} = -180,09537$ $E_{LUMO} = 6,588855$	$E_{HOMO} = -6,5888$ $E_{LUMO} = 26,920179$	$E_{HOMO} = -178,903101$ $E_{LUMO} = -42,984435$	$E_{HOMO} = -251,7821$ $E_{LUMO} = 52,6104$
$\Delta E$ Homo- Lumo Kcal/mol	-176,4558	-197,2263	-222,76605	-186,6842	-33,5089	-135,9186	-304,392
Energie électronique HF(Kcal/mol)	- 215437,6117	- 216195,2673	- 121187,555	- 336538,5703	- 288654,537	- 456121,2057	-47951,9924
Energie libre : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ (Kcal/mol)	-215383,5204	-216148,6433	-121150,6574	-336562,7295	-288587,5192	-456024,7575	-47949,4823

Tableau 1 : Résumé des résultats du fichier output des calculs d'optimisation et fréquences.

- compte tenu de la grande valeur de l'énergie électronique de l'intermédiaire FAcOH celui-ci se transforme directement au FAc pour chercher la stabilité afin que la réaction puisse continuer.  $\Delta E = E_{\text{FAcOH}} - E_{\text{FAc}} = (-336538,5703) - (-288654,5372) = -47884,0331 \text{ Kcal/mol}$

### 3. L'étude thermodynamique proprement dite :

Le tableau ci-dessous (Tableau 2) résume les données essentielles recueillies du fichier Output lors de l'étude thermochimique

Reaction	Enthalpie $\Delta H$	Energie libre $\Delta G$
	-39,093873	-551705
	-5,648548	-5,571238
	-5,0201	-5237
	-9101,081	-6271
	-4,016	-2002
	-966,1114	-972.0101

Tableau 2 : Energies libres et enthalpies en Kcal/mol des réactions du mécanisme réactionnel.

D'après les résultats du Tableau 2 nous constatons que nous avons trois réactions possibles. Ainsi la réaction (1) se déroule plus facilement comparée à la réaction (3) et (5) grâce à la grande valeur de l'énergie libre  $\Delta G$  de sa réaction, et de même la cinquième sera moins difficile que la troisième, compte tenu de l'énergie libre de cette dernière qui est plus faible que celui de la cinquième réaction. Ainsi grâce à ces résultats, il est difficile que la réaction du furfural avec l'acétone nous donne directement le furfural acétone, la réaction devrait passer par un intermédiaire moins stable, qui cherchera la stabilité et ainsi nous obtiendrons le furfural acétone. Parallèlement dans le mécanisme réactionnel de cette réaction, toutes les trois étapes (réactions (1), (3), et (5)) thermodynamiquement faisables sont exothermiques (libèrent de la chaleur) avec une valeur négative de l'enthalpie  $H$  équivalente à -39,093873, -5,0201, et -4,016 respectivement.

Enfin, l'étude des indices de réactivité permet une meilleure compréhension du système :

Molécule	Furfural	Acétone	FAcOH	Furfural acétone	FAF	H <sub>2</sub> O
I	196,1596	204,4427	180,0953	6,5888	178,903101	251,7821
A	19,7038	-18,3232	-6,5888	-26,9201	42,984435	-52,6104
μ	-107,9317	-93,0597	-86,7532	10,1656	-110,9437	-99,5858
η	176,4558	222,7659	186,6841	33,5089	153,9186	304,3925
ω	33,0089	19,4376	-0,00002	35,6443	39,9838	16,2903

Tableau 3 : Indices de réactivité globaux ( I : Energie d'ionisation, A : Affinité électrique, μ : Potentiel chimique, η : la dureté chimique, ω : Indice d'électrophile global) en (Kcal/mol)

Il semble plus difficile d'arracher des électrons de la molécule de l'acétone comparée à celle du furfural d'après les résultats obtenus, nécessitant une quantité d'énergie plus importante pour enlever l'électron le moins lié de la molécule dans son état fondamental. Ainsi plus la quantité d'énergie d'ionisation est grande plus il est difficile à la molécule de céder ses électrons.

$$I_{H_2O} : 251,7821 > I_{acétone} : 204,4427 > I_{furfural} : 196,1596 > I_{FAcOH} : 180,0953 > I_{FAF} : 178,903101 > I_{FAc} : 6,5888$$

De plus, l'affinité électronique positive du furfural indique qu'il libère de l'énergie lors de la capture d'un électron, ce qui le rend plus réactif que l'acétone, plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie, et plus l'ion résultant est stable. Or dans notre étude nous n'avons que l'affinité électronique de la molécule du furfural qui est positive (dégage de l'énergie), ce qui implique qu'il faudrait fournir de l'énergie aux autres molécules pour pouvoir leur attacher un électron, compte tenu de la valeur négative de leur affinité électronique.

De même la molécule de l'acétone résiste plus au transfert de charge que le furfural, par conséquent le transfert de charge électronique se fait plus facilement avec le furfural qu'avec l'acétone.

$$\eta_{H_2O} : 304,3925 > \eta_{acétone} : 222,7659 > \eta_{FAcOH} : 186,6841 > \eta_{furfural} : 176,4558 > \eta_{FAF} : 153,9186 > \eta_{FAc} : 33,5089$$

Parallèlement, l'indice de réactivité global permet la conclusion suivante : la molécule de furfural réagit plus facilement que la molécule de l'acétone vu qu'elle procède une valeur plus élevée d'indice d'électrophile.

$$\omega_{\text{FAF}} : 39,9838 > \omega_{\text{FAc}} : 35,6443 > \omega_{\text{furfural}} : 33,0089 > \omega_{\text{acétone}} : 19,4376 >$$

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} : 16,2903 > \omega_{\text{FAcOH}} : -0,00002$$

$\mu$  : Le potentiel chimique représente la tendance d'un atome ou d'une molécule à ne pas laisser s'échapper ses électrons, à ne pas les céder.

#### 4. Diagrammes énergétiques des énergies de GAP :

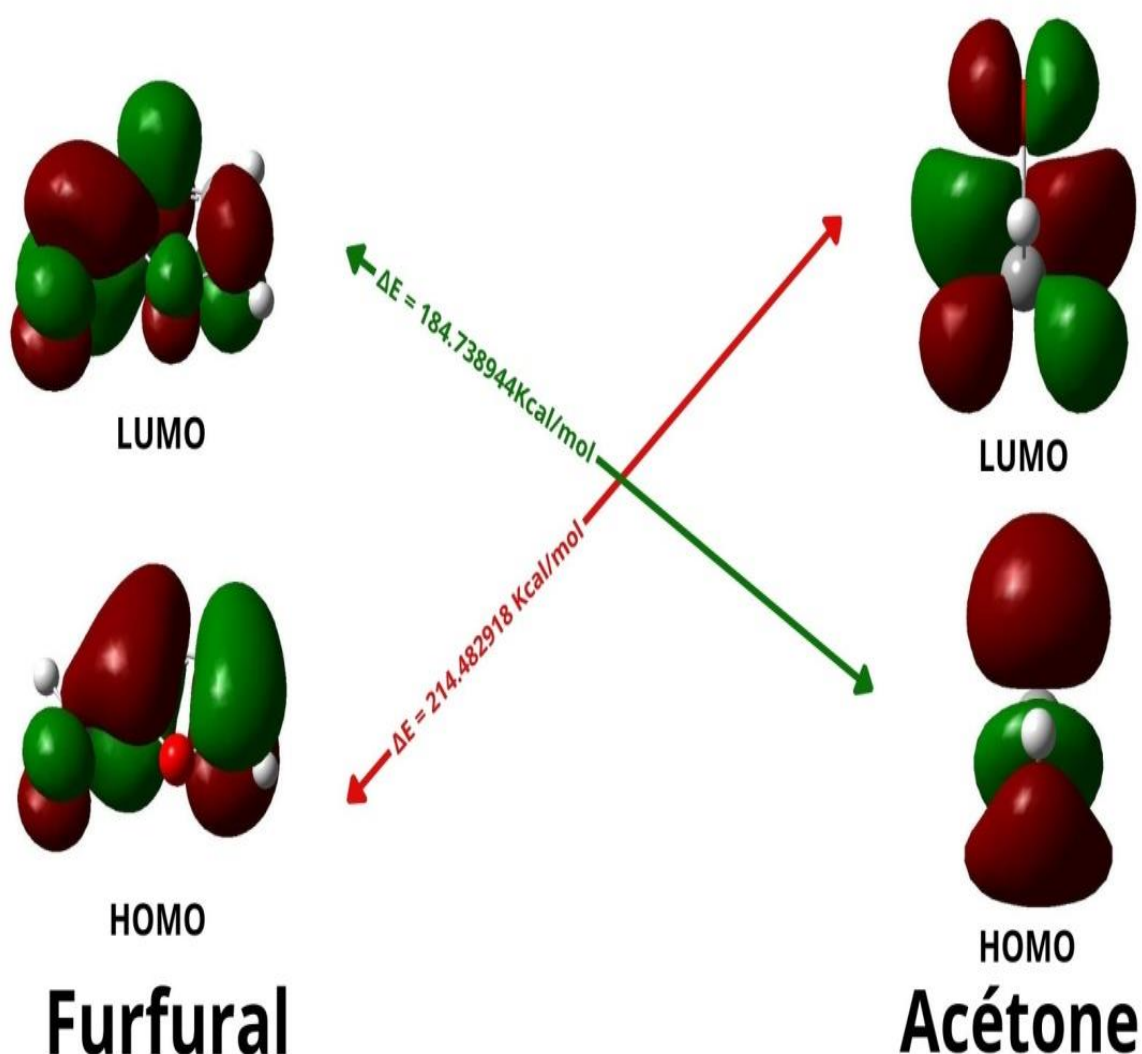


Figure 7 : Diagramme énergétique furfural-acétone

-Après les calculs des énergies des orbitales frontières de chacun des réactifs de la première réaction, nous pouvons conclure que l'interaction entre les deux réactifs se fait à travers l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) de l'acétone, et l'orbitale moléculaire la plus basse occupée (LUMO) de la molécule du furfural.

$$\Delta E = 214,482918 \text{ Kcal/mol} > \Delta E = 180,738944 \text{ Kcal/mol}$$

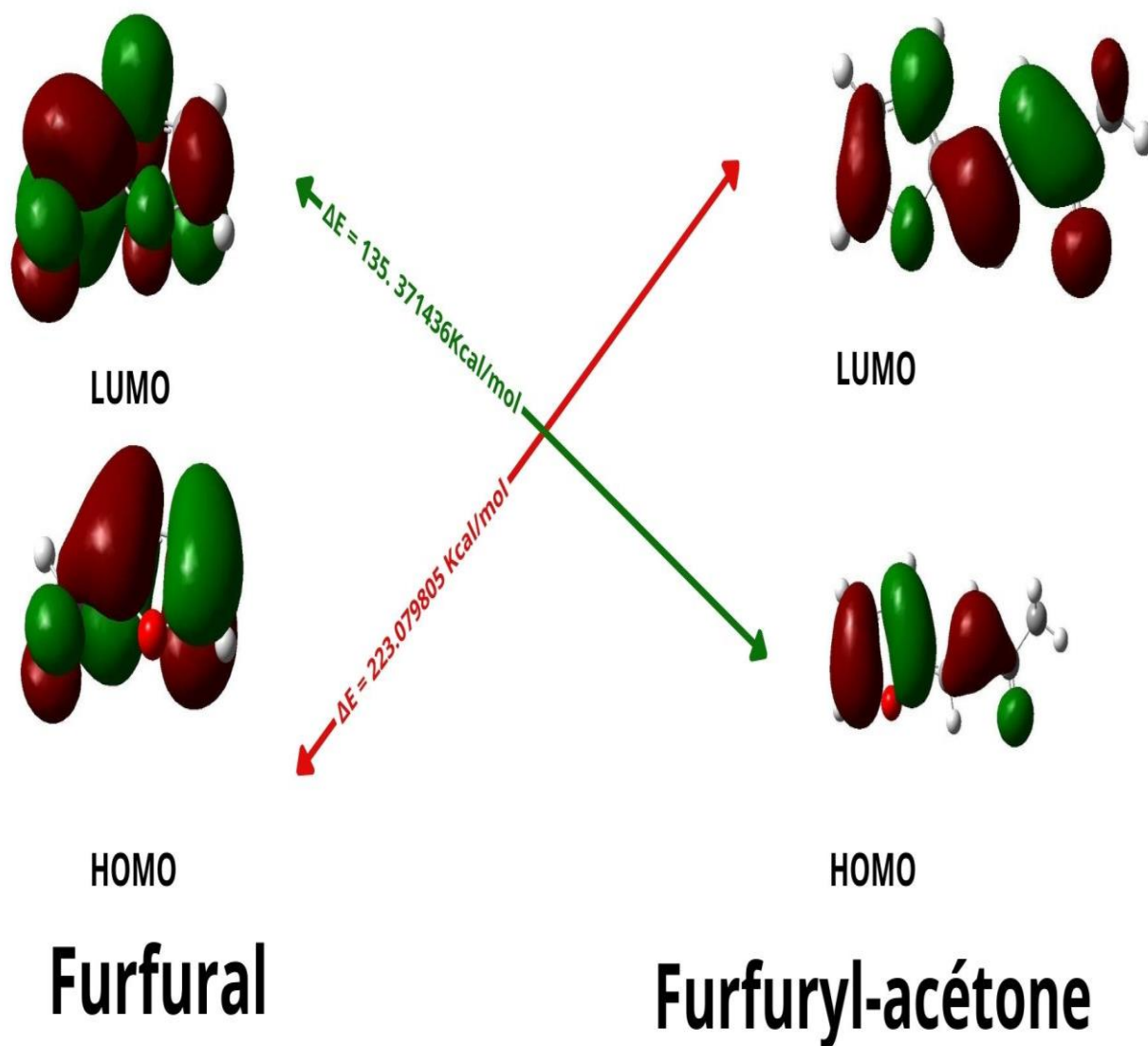


Figure 8 : Diagramme énergétique furfural-furfurylacétone

-De même pour la réaction (5) du mécanisme, nous avons pu déterminer que l'interaction entre les deux réactifs de la réaction se fait entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) du furfuryl-acétone et l'orbitale moléculaire la plus basse occupée de la molécule (LUMO) du furfural.  $\Delta E = 223,079805 \text{ Kcal/mol} > \Delta E = 155,371476 \text{ Kcal/mol}$

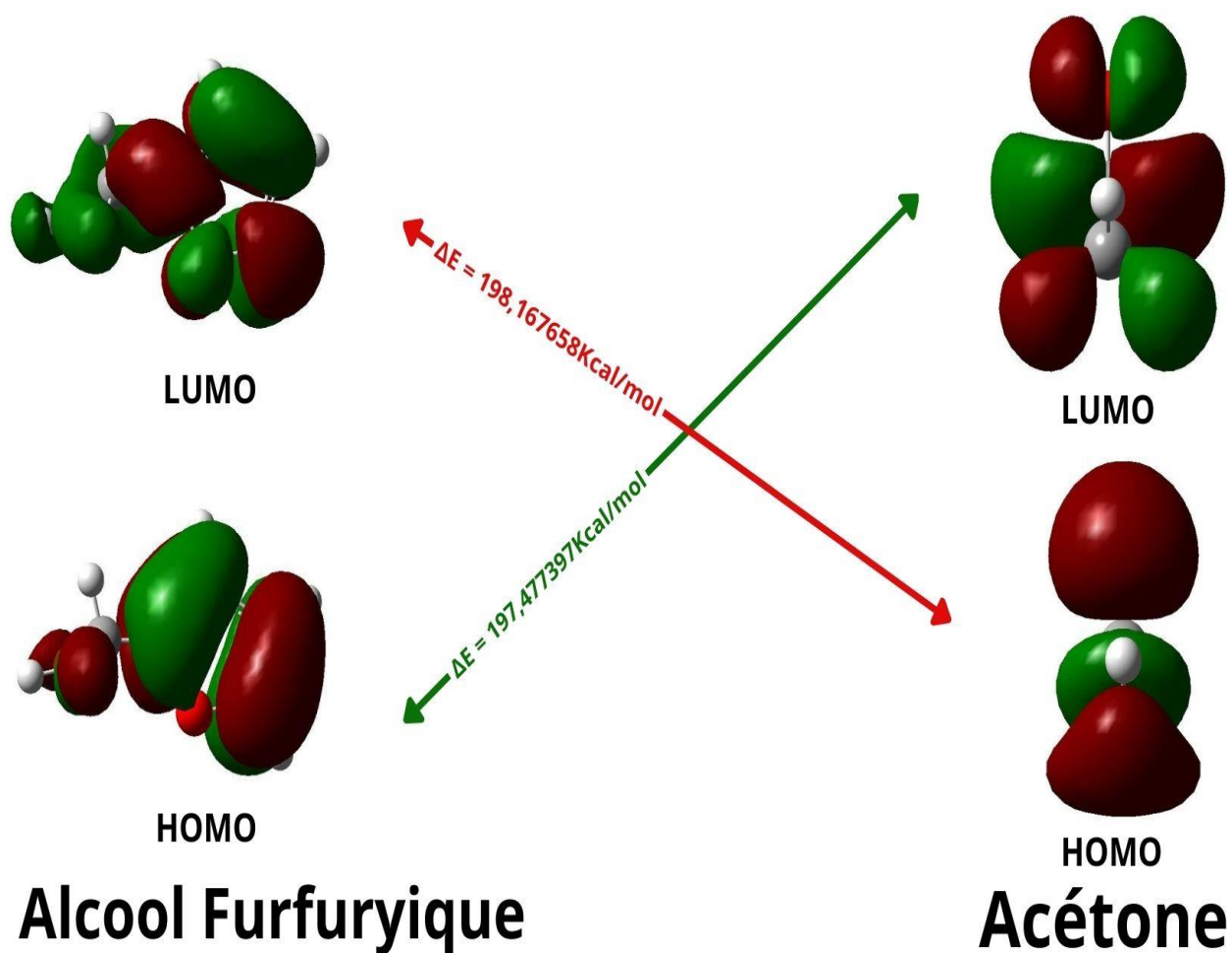


Figure 9 : Diagramme énergétique Alcool furfurylique-acétone

Pour la réaction numéro (2), bien que la différence d'énergie entre le  $\Delta E$  ne soit pas énorme ; pour que la réaction ait lieu, l'interaction se fait préférentiellement entre Homo (Alcoolfurfurylique) et Lumo(acétone).

## Conclusion

La présente étude théorique sur la condensation aldolique du furfural avec l'acétone vise à décortiquer les mécanismes réactionnels sous-jacents à cette transformation clé dans la production des bio-fuels.

En explorant les interactions moléculaires à un niveau atomique nous avons pu identifier un intermédiaire réactionnel qui dicte le déroulement de la réaction.

Grace à l'étude thermodynamique nous avons pu évaluer les variations d'énergie associé à chaque étape de la réaction, en utilisant notamment les données des enthalpies de formation des réactifs et des produits et des éventuels intermédiaires, ainsi qu'en examinant les écarts énergétiques ente les niveaux HOMO LUMO ça nous a permis de mieux comprendre le mécanisme impliqué

L'intermédiaire furfural acétone avec une fonction alcool représente une étape pertinente dans le système.

Ce travail souligne l'importance des approches théoriques en chimie, en montrant comment la modélisation moléculaire peut être utilisée pour explorer et comprendre les réactions chimiques complexes

Ces avancées contribuent de manière efficace à orienter le développement de nouvelles stratégies de synthèse.

## Bibliographie

- [1] W. Heebnak, Density functional theory study of aldol condensation between furfural and 2-butanone over magnesium oxide, (2019).
- [2] J. Cueto, V. Korobka, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, Aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural over acid zeolites, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (2020) 4371-4383.
- [3] P. Charoenwiangnuea, T. Maihom, P. Kongpracha, J. Sirijaraensre, J. Limtrakul, Adsorption and decarbonylation of furfural over H-ZSM-5 zeolite: a DFT study, *RSC advances* 6 (2016) 105888-105894.
- [4] P. Rachamontree, T. Douzou, K. Cheenkachorn, M. Sriariyanun, K. Rattanaporn, Furfural: A sustainable platform chemical and fuel, *Applied Science and Engineering Progress* 13 (2020) 3-10.
- [5] X. Li, P. Jia, T. Wang, Furfural: A promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals, *ACS catalysis* 6 (2016) 7621-7640.
- [6] M. Dashtban, A. Gilbert, P. Fatehi, Production of furfural: overview and challenges, *J. Sci. Technol. For. Prod. Process* 2 (2012) 44-53.
- [7] M. Kabbour, R. Luque, Chapter 10 - Furfural as a platform chemical: From production to applications, in: S. Saravanamurugan, A. Pandey, H. Li, A. Riisager (Eds.), *Biomass, Biofuels, Biochemicals*, Elsevier (2020), pp. 283-297.
- [8] A.E. Eseyin, P.H. Steele, An overview of the applications of furfural and its derivatives, (2015).
- [9] Z. Tišler, P. Vondrová, K. Peroutková, J. Šimek, L. Skuhrovcová, K. Strejcová, E. Svobodová, Z. Gholami, Influence of Water on the Production of Liquid Fuel Intermediates from Furfural via Aldol Condensation over MgAl Catalyst, *Processes* 11 (2023) 261.
- [10] CHAKER, B.W.E., et al., MISE AU POINT DE NANOMATERIAUX CATALYTIQUES POUR LA LUTTE CONTRE LA POLLUTION. APPLICATION A LA PRODUCTION DE BIOCARBURANT (2021)..
- [11] N. Fakhfakh, P. Cognet, M. Cabassud, Etude de la condensation aldolique du furfural sur l'acétone: synthèse, modélisation et optimisation, *Journal de la société chimique de Tunisie* 8 (2006) 203-218.
- [12] W. Bendeddouche, S. Bedrane, A. Zitouni, R. Bachir, Highly efficient catalytic one-pot biofuel production from lignocellulosic biomass derivatives, *International Journal of Energy Research* 45 (2021) 2148-2159.
- [13] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M.L. Granados, Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy & environmental science* 9 (2016) 1144-1189.
- [14] H. Li, Modeling non-covalent interactions with non-empirical functionals Modélisation des interactions non covalentes avec des fonctionnelles non empiriques, *Université Paris sciences et lettres*, (2022).

- [15] E. Schrödinger, *Annalen der physic Leipzig*, 76 (1926) 361.
- [16] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Annalen der physic Leipzig* , 84 (1927) 457.
- [17] V. Minkine, B. Simkine and R. Minaev, *Théorie de la structure moléculaire*, Edition Mir, Moscou, 1982.
- [18] V. Fock, *Zeitschrift fur physik.*, 61 (1930)126.
- [19] J. C. Slater, *Physical review journals* ., 34 (1929) 1293; 38 (1931) 38.
- [20] C. C. Roothaan, *Reviews of modern physic.*, 23 (1951) 69.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical review journals* 136 (1964) B846.
- [22] W. Khon and L. J. Sham, *Physical review journals*, 140 (1965) A1133.
- [23] A. D. Becke, *the journal of chemical physics* 98 (1993) 5648.
- [24] Y.Zhao, N.E. Schultz, and D.G. Truhlar. *The journal of chemistry. Theory Comput.* 2006, 2, 364-382
- [25] R. J. Cvetanovic *the journal of chemical physics.* 23, 1375 (1955).
- [26] R. J. Cvetanovic *the journal of chemical physics.* 25, 376 (1956).
- [27] J.W.Ocheterski, *Thermochemistry in Gaussain*, 2000.

## Résumé

La biomasse, en tant que source d'énergie, représente une piste très intéressante du point de vue du renouvellement de la matière première et de son impact environnemental. Cela contribuera à améliorer considérablement l'équilibre environnemental tout en assurant la durabilité des transports. La conversion efficace de composés dérivés de la biomasse lignocellulosique en combustibles liquides et en produits chimiques à valeur ajoutée pourrait constituer une solution économiquement viable. À l'heure actuelle, il existe des processus très concurrentiels pour la transformation de la biomasse lignocellulosique en produits chimiques de plateforme comme le furfural, le HMF... Ces produits chimiques sont des intrants pour différentes industries chimiques. À cet égard, la condensation aldolique du furfural avec de petites cétones (acétone) fournit des molécules organiques plus grandes (C13) telles que l'acétone de difurfurylidène (FAF), qui à leur tour sont converties en un mélange liquide d'hydrocarbures avec un nombre de carbone supérieur à 13 par hydrodésoxygénation (HDO)... Dans ce travail, une étude théorique détaillée de l'optimisation de la géométrie ainsi que des calculs de fréquences sur le mécanisme de la réaction de la condensation aldolique du furfural avec de l'acétone a été explorée d'une part, et de l'acétone furfurylidène avec du furfural d'autre part.

## Abstract

Biomass, as a source of energy, represents a very interesting track from the point of view of renewal of the raw material and its environmental impact. This will help to significantly improve the environmental balance while ensuring the sustainability of transport. Efficient conversion of lignocellulosic biomass derived compounds into liquid fuels and value-added chemicals could be an economically viable solution. Currently, there are very competitive processes for the transformation of lignocellulosic biomass into platform chemicals such as furfural, HMF.... These chemicals are inputs for different chemical industries. In this respect, aldol condensation of furfural with small ketones (acetone) affords larger organic molecules (C13) such as Difurfurylidene acetone (FAF), which in turn are converted into a liquid mixture of hydrocarbons with a carbon number greater than 13 by hydrodeoxygenation (HDO).

In this work, a detailed theoretical study of geometry optimization and frequency calculations on the mechanism of the aldolic condensation reaction of furfural with acetone was explored on the one hand, and acetone furylidene with furfural on the other hand.

## المخلص

تمثل الكتلة الأحيائية، بوصفها مصدرا للطاقة، مسارا مثيرا جدا للاهتمام من وجهة نظر تجديد المواد الخام و أثرها البيئي و سيساعد ذلك على تحسين التوازن البيئي بدرجة كبيرة مع ضمان استدامة النقل. يمكن أن يكون التحويل الفعال للمركبات و هذه المواد HMF و furfural المشتقة من الكتلة الأحيائية الليغوسيلوليزية الى مواد كيميائية ذات منصات مثل الكيميائية هي مدخلات لصناعات كيميائية مختلفة. و في هذا الصدد، يوفر تكثيف الألدول (الفورفورال) مع الكيتونات (C13) (FAF) الصغيرة (الأسيتون) جزيئات عضوية أكبر مثل أسيتون ثنائي الفورفوريليدين

و التي بدورها يتم تحويلها الى مزيج سائل من الهيدروكاربونات بعدد كربون أكبر من 13 بواسطة (HYDRODESOXYGENATION)

في هذا العمل الحالي تم استكشاف دراسة نظرية مفصلة حول حسابات الهندسة و الترددات و آلية تحسين تفاعل الألدول مع الأسيتون أولا، و أسيتون الفورفوريليدين مع الفورفورال ثانيا.

