



Modélisation d'effets de solvant pour des réseaux réactionnels étendus de la biomasse en catalyse hétérogène

Benjamin Schweitzer

► To cite this version:

Benjamin Schweitzer. Modélisation d'effets de solvant pour des réseaux réactionnels étendus de la biomasse en catalyse hétérogène. Chimie théorique et/ou physique. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSEN019 . tel-02491144

HAL Id: tel-02491144

<https://theses.hal.science/tel-02491144>

Submitted on 25 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Numéro national de thèse : 2018LYSEN019

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de

l'École Normale Supérieure de Lyon

École Doctorale N° 206

École Doctorale de Chimie (Chimie, Procédés, Environnement)

Spécialité de doctorat : Chimie Théorique

Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 11/07/2018, par :

Benjamin SCHWEITZER

Modélisation d'effets de solvant pour des réseaux réactionnels étendus de la biomasse en catalyse hétérogène

Devant le jury composé de :

Pr. Anne Milet	Professeure des Universités	Université de Grenoble	Rapporteure
Pr. Jean-François Paul	Professeur des Universités	Université de Lille	Rapporteur
Dr. Sophie Loehle	Ingénieure modélisation moléculaire	Total SA	Examinatrice
Pr. Paul Fleurat-Lessard	Professeur des Universités	Université de Bourgogne	Examinateur
Dr. Carine Michel	Chargée de recherche CNRS	ENS de Lyon	Directrice de thèse
Dr. Stephan Steinmann	Chargé de recherche CNRS	ENS de Lyon	Co-encadrant de thèse

“C’est pas punk”
Benoît Poelvoorde
Le Grand soir
Benoît Delépine et Gustave Kervern
2011

Remerciements

J'aimerais en premier lieu remercier Carine Michel et Stephan Steinmann pour l'accompagnement que j'ai reçu au cours de ces 3 années de doctorat. J'ai pu grâce à eux explorer un domaine de la chimie et de la modélisation que je ne connaissait que très peu, et ce avec une grande liberté, tout en bénéficiant de leur expertise et de leur aide qu'ils ne m'ont jamais refusé. Dans un langage plus proche de celui auquel je les ai habitués : "Merci Carine, merci Stephan, c'était cool je reviendrai!". Je remercie également Paul Clabaut pour son implication totale dans le projet, ainsi que pour sa bonne humeur inoxydable (haha, chimie, oxydation, drôle). Il y a aussi ceux qui ont quitté le laboratoire avant moi, je fais allusion à certains postdocs qui par exemple s'en seraient allés quérir le B.A BA de la Kohlenforschung. À tous les membres du Laboratoire de Chimie qui de près où de loin ont participé à ce que mon bref passage se déroule pour le mieux, bah, merci quoi !

Je tiens également à remercier Andreas Götz pour le formidable accueil que j'ai reçu lors de ma visite dans son groupe de UCSD, ainsi que Åge Aleksander Skjevik pour le temps qu'il m'a accordé. Merci également aux enseignants qui m'ont formé au sein de la Faculté de Chimie de Strasbourg, et tout particulièrement aux membres du Laboratoire de Chimie Quantique, qui ont su me donner les armes pour poursuivre en doctorat après le master, et à Christophe Gourlaouen et à Vincent Robert. Je rajouterai bien une ligne pour un certain Eng mais si un jour il lui prend de chercher ce manuscrit pour vérifier s'il apparaît dans les remerciements ce serait quand même dommage de louper une occasion de le faire râler.

ALCANES, nan mais vous vous savez, on va pas en faire un fromage, c'était bien c'est bien et ce sera bien ! Évidemment ça compte pour tous ceux qui gravitent autour, jusqu'aux membres très exclusifs des amis du camping zen et détox en région de Schleswig-Holstein, qui ne manquent jamais une occasion de prendre soin de leur prochain en leur proposant des activités reposantes pour le corps et l'esprit, dans le luxe, le calme, et la volupté. Pour Anissa et Sylvain, mon remerciement consistera à ne pas mentionner vos surnoms honteux et à être sage durant vos soutenances respectives. Pour tous ceux qui pensent que je les ai oubliés, ce n'est pas le cas, je n'ai juste d'inspiration sur le moment pour faire une vanne, je ne vais pas faire de liste, pas taper.

En ce qui concerne les personnes qui me sont chères, qu'elles fassent partie de ma famille ou de mes amis, je tiens à leur rappeler l'importance du rôle qu'ils ont pu jouer, à quelque niveau que ce soit, durant ces 3 dernières années pour les lyonnais, les 9 dernières pour les strasbourgeois, ou encore les 28 dernières. Je n'oublies bien sûr pas mes parents sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Et avec une attention toute particulière pour la seule personne concernée, qui a su composer avec moi depuis 4 ans et sans qui je ne serais sans doute pas en train d'écrire ces remerciements, Erika.

Je tiens à remercier les organismes et les personnes qui m'ont permis de faire chauffer de longues heures durant les microprocesseurs des centres de calcul du TGCC, du CINES, de l'IDRIS, ou encore du PSMN, et Loïs Taulelle et Emmanuel Quemener pour leurs précieux conseils techniques et discussions enrichissantes.

Cette thèse fait partie du projet ANR-14-CE06-0030 MuSiC, merci donc à l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement.

Et enfin merci au Pr. Anne Milet et au Pr. Jean-François Paul d'avoir accepté d'être mes rapporteurs pour cette thèse, et au Pr. Paul Fleurat-Lessard et au Dr. Sophie Loehle pour avoir bien voulu être mes examinateurs.

Hop'la bonne lecture

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Lignocellulose	3
1.2	Valorisation de la biomasse lignocellulosique	6
1.2.1	Matière première	7
1.2.2	Catalyse hétérogène	10
1.3	Modélisation	11
1.3.1	Rôle de la chimie théorique	11
1.4	Stratégie	13
1.4.1	Problème du nombre	13
1.4.2	Effets de solvant	14
2	Méthodologie de chimie théorique et outils de la chémoinforma-	
	tique	25
2.1	Modèle de catalyseur hétérogène	25
2.2	Théorie	29
2.2.1	Fonction d'onde (WFT)	29

2.2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	31
2.2.3	Calculs en conditions périodiques	33
2.2.4	Mécanique moléculaire	34
2.3	Solvatation	35
2.3.1	Solvatation implicite	35
2.3.2	Solvatation explicite	36
2.3.3	Intégration thermodynamique	37
2.3.4	FEP	37
2.4	Interface SolvHybrid	37
2.4.1	Préparation des fichiers AMBER <i>via</i> LEaP	38
2.4.2	Préparation des systèmes pour l'intégration thermodynamique	39
2.4.3	Minimisation, thermalisation et pressurisation	40
2.4.4	Intégration thermodynamique	41
2.5	Thermodynamique	43
2.5.1	Énergie d'adsorption et de réaction	43
2.5.2	Incréments de Benson	43
2.6	Énergie d'activation	45
2.6.1	NEB	46
2.6.2	Dimer	47
2.7	Boîte à outils chémoinformatique	48
2.7.1	Illustration : génération de conformères	49
3	Réactivité des butanediols	65
3.1	Introduction	65

3.2	2,3-butanediol	69
3.2.1	Adsorption	69
3.2.2	Première & seconde déhydrogénation	71
3.2.3	Première déhydrogénation	72
3.2.4	Seconde déhydrogénation	75
3.2.5	Décomposition	76
3.3	1,2-butanediol	80
3.3.1	Réactivité primaire et secondaire	81
3.3.2	Décomposition du 1,2-butanediol	84
3.4	1,3-butanediol	85
3.4.1	Adsorption	85
3.4.2	Première & seconde déhydrogénation	87
3.4.3	Décomposition du 1,3-butanediol	91
3.5	1,4-butanediol	93
3.5.1	Adsorption	93
3.5.2	Vers la formation d'un cycle	96
3.6	Discussion	98
4	Exploration : solvatation explicite	107
4.1	Introduction	107
4.1.1	Contexte	108
4.2	Mise en place	109
4.3	Résultats	112
4.4	Limites	114

4.5	Conclusion	115
5	Additivité par groupes	119
5.1	Article	121
6	Effet de solvant PCM et microsolvatation	155
6.1	Article	157
7	Conclusion générale et perspectives	163

Chapitre 1

Introduction

La demande mondiale en énergie et en produits chimiques étant en augmentation, il est aujourd’hui nécessaire d’en développer la production en diversifiant les matières premières. Des contraintes majeures telles que le changement climatique, ou encore l’augmentation de la population obligent à se tourner vers des solutions respectueuses de l’environnement et en utilisant des ressources renouvelables. Rien qu’en énergie, les produits dérivés du pétrole représentaient 32% de la production mondiale en 2015, alors que les sources renouvelables n’en représentaient que 13.2%, figure 1.1 [1].

Des projections à l’horizon 2040 [2, 3] prévoient une augmentation de la demande globale, avec une part plus importante des énergies renouvelables, dont fait partie la biomasse.

Les carburants bio-sourcés de première génération tels que ceux produit à partir de graines de soja ne peuvent pas être viable sur le long terme. Malgré une impor-

tante disponibilité et facilité de production, ils entrent directement en concurrence avec la production alimentaire, et ne sont pas énergétiquement rentables [4] . C’est ici qu’entrent en jeu les bio-carburants de seconde génération, provenant de la transformation de la biomasse lignocellulosique. Les sources de cette matière premières sont nombreuses et ne sont pas “alimentaires”, il peut s’agir de déchets de bois, d’écorce, de cannes de maïs, de tiges, enveloppes etc [5]. Le principe est donc d’utiliser des déchets d’autres productions, afin de les valoriser en les convertissant en énergie et en produits d’intérêt.

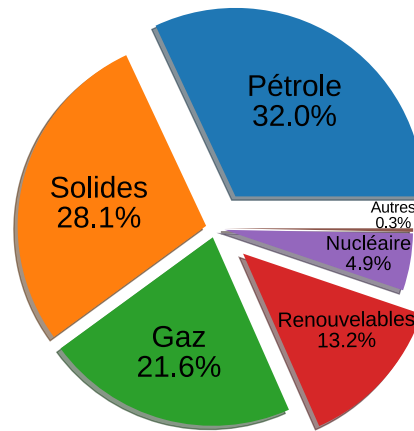


FIGURE 1.1 – Production énergétique mondiale par carburant en 2015 [2]

L’industrie chimique et pharmaceutique, dont les dérivés du pétrole représentent une grande partie de leur matière première, devront aussi faire face à ces changements. Combiné à la problématique environnementale, il devient impératif de trouver des alternatives répondant aux besoins des populations, et minimisant l’impact environnemental.

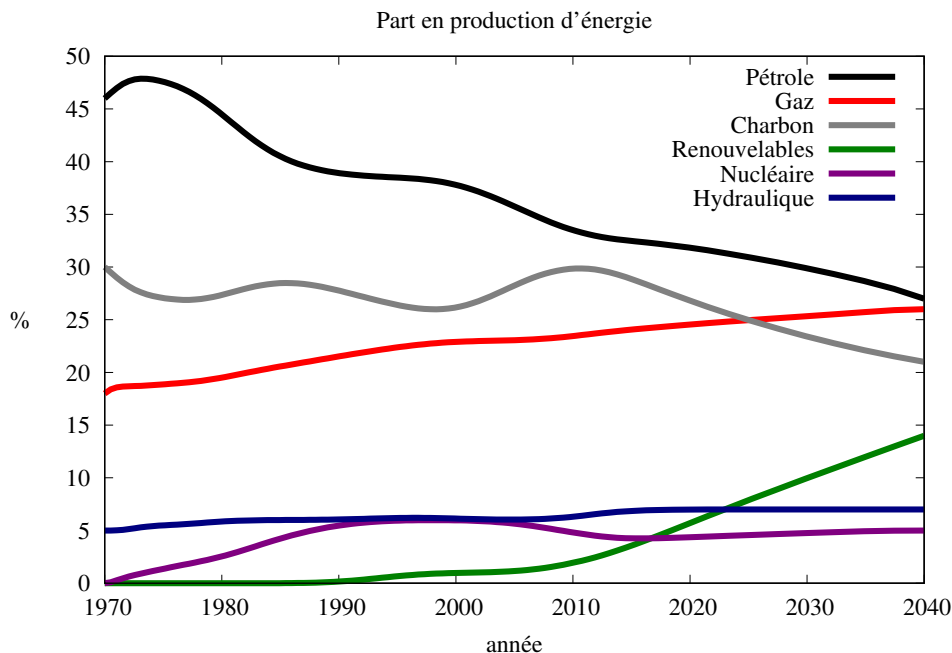


FIGURE 1.2 – Ressources énergétiques de 1970 à 2015, puis leurs projections jusqu'à 2040, British Petroleum [3]

1.1 Lignocellulose

Ce qui est communément appelé lignocellulose, est un mélange de lignine, d'hémicellulose et de cellulose, qui compose principalement les parois cellulaires des plantes, figure 1.3. La cellulose, en bleu, forme des fibrilles entremêlés d'hémicellulose en vert. La lignine, représentée en orange entoure la cellulose et l'hémicellulose. Les proportions varient en fonction du type de plante, avec une prédominance de la cellulose, figure 1.4.

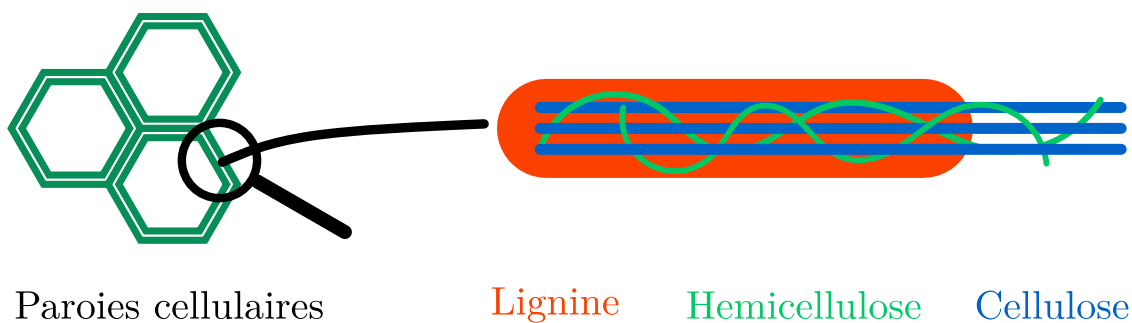


FIGURE 1.3 – Lignocellulose

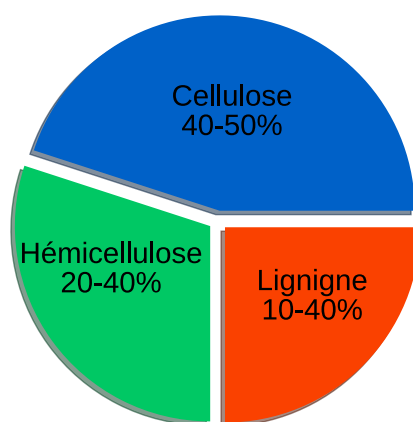


FIGURE 1.4 – Composition de la lignocellulose [6]

Lignine La lignine est un polymère de grande taille (de l'ordre de 5000 g.mol^{-1} [7]) formé à partir de différents alcools aromatiques. Cette structure varie en fonction de la plante dans laquelle elle est formée. Les trois sous unités les plus courantes sont présentées en figure 1.5, la polymérisation vers la lignine se fait par diverses liaisons carbone-carbone et osidiques dont principalement en β -O-4 [8].

Hémicellulose L'hémicellulose est un polymère constitué de différents pentoses et hexoses (figure 1.6), liés entre eux par des liaisons β -1-4. La structure dépend ici

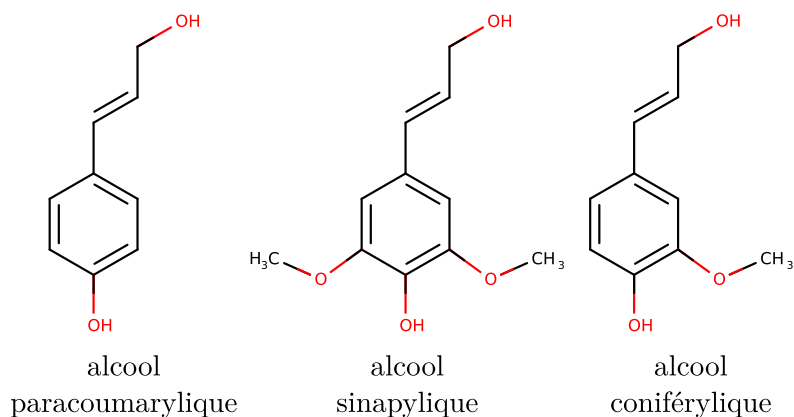


FIGURE 1.5 – Monolignols

encore de la provenance de l'hémicellulose. Sa forme la plus courante est celle d'un xylane [9]. C'est un polysaccharide comportant des branchements avec des acides férulique et glucuronique. Les oses qui le forment sont l'arabinose, le xylose et le galactose.

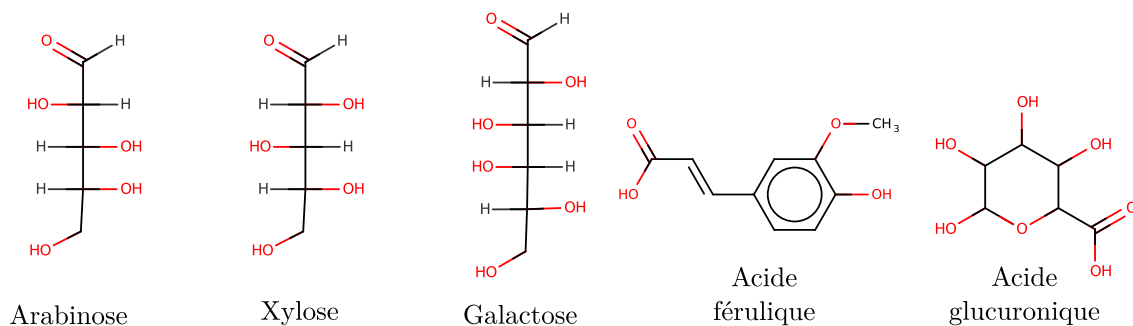


FIGURE 1.6 – Monomères du xylane, les oses sont ici représentés dans leurs formes ouvertes

Cellulose La cellulose est un polymère de D-glucose dont les monomères sont reliés par des liaisons β -1-4 (figure 1.7). Cette liaison osidique différencie la cellulose de l'amidon, dans lequel les oses sont reliés par des liaisons α -1-4, liaisons qui sont

hydrolysables durant la digestion, contrairement aux β -1-4.

C'est ce matériau qui constitue les fibrilles de la figure 1.3, et la majeure partie du support sur lequel ce manuscrit est susceptible d'être imprimé. La longueur de ce polymère peut varier de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers d'unité [8].

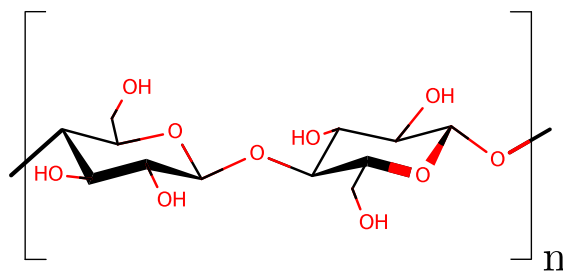


FIGURE 1.7 – Cellulose

Séparation Il existe différentes façon de séparer la lignine du reste de la lignocellulose, dont le plus connu est sans doute le procédé *kraft* [10], permettant l'obtention de la pâte à papier.

1.2 Valorisation de la biomasse lignocellulosique

La chimie de la biomasse lignocellulosique peut être divisée en deux grands axes, l'un s'intéressant à la fraction contenant la lignine, donc des composés aromatiques, et l'autre, à la fraction cellulosique. De multiples procédés sont étudiés et développés pour les différentes étapes, allant de la séparation de la matière première [11, 12], au traitement de la cellulose [13, 14], puis des sucres et des polyols obtenus par

hydrolyse de la cellulose. La recherche sur la conversion de la biomasse s’est fortement développée au cours des 15 dernières années, on note une augmentation de 20% du nombre de publications sur sa conversion en catalyse hétérogène [15].

1.2.1 Matière première

	Cellulose %	Hemicellulose %	Lignine %
Algue verte	20-40	20-50	
Rafle de maïs	40.3	28.7	16.6
Paille de blé	33-38	26-32	17-19
Sciure de pin	35	29	28
Résidus de tabac	44.25	9.20	
Coquille de pistache	60.62		12.80
Papier journal	40-55	25-40	18-30
Bagasse de sorgho	34.20	24.30	6.50
Bagasse de canne à sucre	43.10	35.80	21.10
Herbes	25-40	25-50	10-30
Bois durs	43-47	25-35	16-24
Ecorce de bois dur	22-40	20-38	30-55
Bois tendres	40-44	25-29	25-31
Ecorce de bois tendre	18-38	15-33	30-60

TABLE 1.1 – Composition en cellulose, hemicellulose et lignine de quelques sources de matière première, les résidus et autres composés minoritaires ne sont pas représentés [16-19]

Le principe même de production bio sourcée de seconde génération implique une grande variabilité concernant la provenance de la matière première, étant donné qu’il s’agit d’utiliser les déchets et les restes d’autres productions [16-19]. La composition en cellulose, hemicellulose et lignine de quelques sources de matière première sont compilées dans le tableau 1.1. Il convient évidemment d’adapter le pré-traitement

en fonction de l'état physique de la matière première, les contraintes ne seront pas les mêmes pour du bois, de l'écorce, ou bien de la paille. Certaines sources comme le sorgho ou encore la paille de blé ne contiennent pas beaucoup de lignine, moins de 20 %, au contraire, les écorces de bois en contiennent jusqu'à 60 %. (certaines ressources sont donc à privilégier en fonction des produits cibles)

Le traitement de la biomasse brute peut se faire de différentes manières. Pour des application directement industrielles, le brut est traité avec des méthodes que l'on pourrait considérer comme *classiques*. Cela implique des méthodes utilisant des solvants organiques, des acides, de l'ammoniaque, des traitement mécanique, thermiques, ou encore des liquides ioniques [11, 20-22].

Les méthodes biologiques, telles que la fermentation et la dégradation par des bactéries, des enzymes ou des champignons, permettent de s'affranchir en partie de l'utilisation de produits polluants et de limiter les coûts énergétiques. La fermentation de sucres issus de la biomasse peut par exemple conduire à la production de 2,3-butanediol. Ce diol est une molécule plateforme vers des carburants, des intermédiaires ou des solvants, tels que la butanone, la 2-ethyl-2,4,5-trimethyl-1,3 dioxolane (TMED), des butènes ou encore du butadiène [23-26]. Un désavantage des méthodes biologiques est le temps de réaction, et des rendements souvent plus faibles. [27-29]

“Pool” chimique de la biomasse

Durant cette thèse, nous ne parlerons que de molécules issues des fractions cellulose et hemicellulose, c’est pourquoi à partir d’ici, les dérivés de la lignine ne seront pas mentionnés

Après le pré-traitement de la biomasse brute, les polysaccharides peuvent être hydrolysé en sucres plus simple. C’est par le traitement de ces derniers que l’on peut obtenir une grande variété de composés, principalement des polyols de longueur de chaine 2 à 6 [13, 30]. Quelques-unes des molécules qu’il est possible d’obtenir après plusieurs étapes sont représentées sur la figure 1.8.

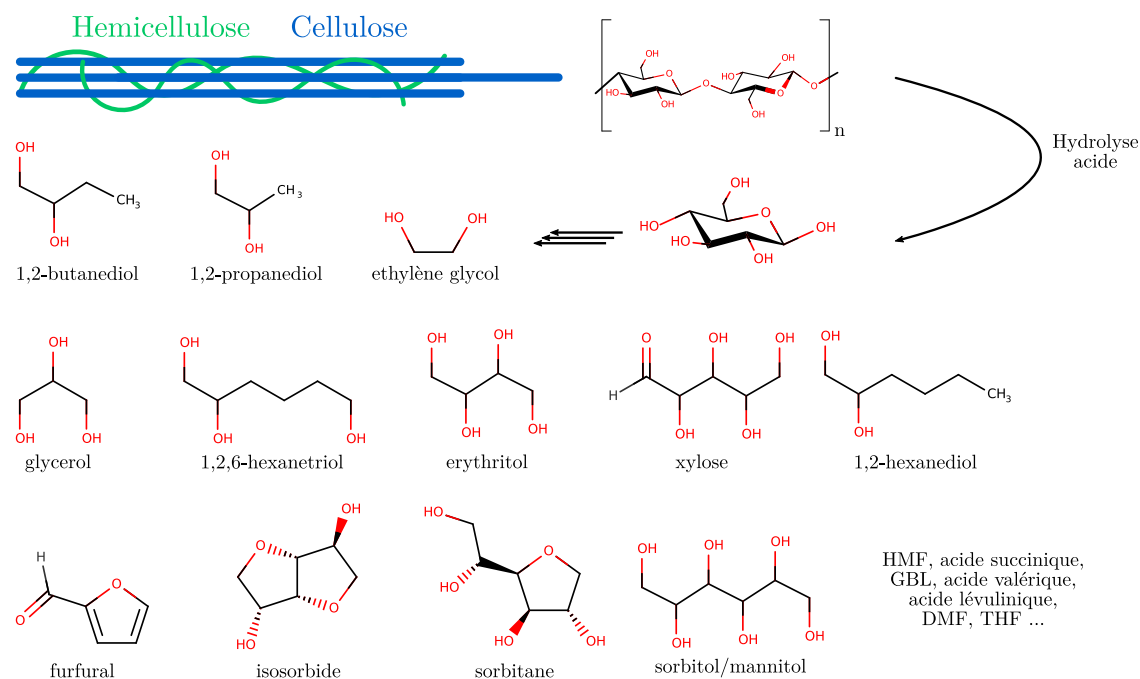


FIGURE 1.8 – Quelques polyols, sucres, et autres composés dérivés de la cellulose et de l’hémicellulose

Dans cette grande diversité chimique se trouvent des molécules plateformes, comme le furfural [31] qui constitue un pivot vers la production de nombreux composés d'intérêt comme des additifs pour carburant [32], ou encore l'isosorbide qui peut constituer un élément de base pour des polymères ou des molécules d'intérêt pharmaceutique [33]. Certains de ces composés sont eux directement utilisables par l'industrie, comme le sorbitol en tant qu'édulcorant, ou la GBL comme solvant.

1.2.2 Catalyse hétérogène

Environ 80 % des procédés de chimie industrielle sont dépendants d'un catalyseur [34, 35], majoritairement hétérogènes. Nous avons vu précédemment, figure 1.8, qu'il existe de nombreuses possibilités de conversion pour les sucres issus de la biomasse. Cela est possible par des processus réactionnels en conditions douces évitant la décomposition complète des sucres. Une autre possibilité est celle de la gazéification en monoxyde de carbone et en dihydrogène, ouvrant la voie à une conversion en hydrocarbures par procédé Fischer-Tropsch [36, 37].

Le catalogue de réactions de catalyse hétérogène dont l'on dispose aujourd'hui est principalement adapté aux réactions en phase gaz, or la chimie de la biomasse impose de travailler en conditions aqueuses. En effet, les points d'ébullition et les températures de décomposition des composés issus de la biomasse sont trop basses pour travailler en phase gaz.

Les catalyseurs hétérogènes utilisés en phase gaz peuvent ne pas être adaptés à une utilisation en phase liquide. De manière générale, ces catalyseurs se présentent

sous la forme de particules métalliques, pouvant être supportées. Il existe une grande variété de particules métalliques, de métaux purs : platine, ruthénium, palladium, nickel, fer ..., ou d'alliages : platine/nickel, palladium/or, rhodium/fer... Il en va de même pour les supports : charbon, alumine, dioxyde de titane, silice, ou bien encore les zéolithes (pouvant être elles mêmes le catalyseur).

Bien que les catalyseurs puissent conduire vers les réactions souhaitées, ils peuvent être rapidement désactivés, ne menant que quelques cycles catalytiques [38-40]. Les raisons à cela sont multiples, la présence de l'eau peut empêcher l'accès à la surface du catalyseur, le catalyseur et le support peuvent être sujets à dissolution par l'eau. D'autre part, des réactions en phase liquide peuvent avoir lieu sans intervention du catalyseur, pouvant rentrer en compétition avec les réactions de surface [41]. Une meilleure compréhension est la clé d'un développement rapide de catalyseur efficace.

1.3 Modélisation

1.3.1 Rôle de la chimie théorique

Les nombreuses études expérimentales concernant la conversion de la biomasse, posent de nouvelles questions concernant les mécanismes réactionnels. La modélisation peut se placer à l'intérieur d'un cycle reliant les observations expérimentales et la modélisation à travers des prédictions.

La chimie théorique est un outil performant pour l'étude et la conception de catalyseurs, elle peut permettre d'orienter les recherches en sélectionnant de bons candidats,

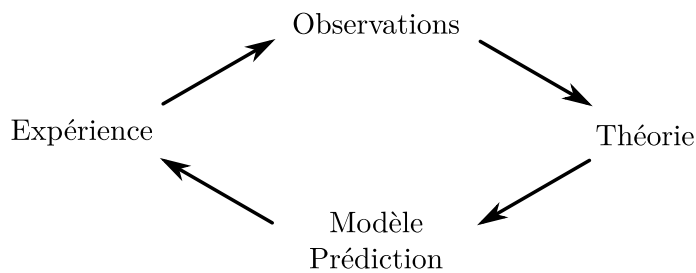


FIGURE 1.9 – Relation théorie expérience

ouvrant la voie à l’élaboration de nouveaux catalyseurs performants [42], permettant de sortir du cycle en figure 1.9 en aboutissant vers un catalyseur fonctionnel.

L’une des caractéristiques de la biomasse, est la présence d’eau, qu’elle soit contenue dans la matière première ou bien utilisée en tant que solvant. L’eau utilisée en tant que solvant peut également être réactive avec certains composés. Cela implique d’en tenir compte dans la modélisation de ces systèmes. Nous verrons dans le chapitre consacré à la méthodologie qu’il existe plusieurs méthodes et modèles pour rendre compte d’effets de solvants, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients en terme de précision et de coût de calcul.

Une autre caractéristique, mais non des moindres, est la complexité et la taille des réseaux réactionnels auxquels la modélisation doit faire face. Si l’on considère une molécule comme le sorbitol, figure 1.10, qui serait un bon modèle d’étude pour enrichir les connaissances sur la réactivité des polyols, le nombre d’intermédiaires réactionnels possibles serait de l’ordre de 5000, et ce rien que pour sa décomposition. Il faudrait ajouter à cela les états de transition correspondants à chaque réaction, et dans tout cela, la recherche de la meilleure conformation pour chaque structure.

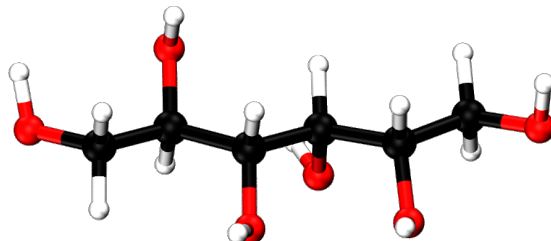


FIGURE 1.10 – Sorbitol

La modélisation est donc face à un problème dont les deux paramètres clés sont le rôle du solvant, et le grand nombre de possibilités. Ces deux problèmes sont complémentaires, étant donné que la prise en compte des effets de solvant doit pouvoir se faire pour un très grand nombre de structures. Il nous faut donc des méthodes adaptées, permettant la prise en compte de ces deux paramètres, ce qui constitue l'objectif principal de cette thèse.

1.4 Stratégie

1.4.1 Problème du nombre

La stratégie que nous proposons d'employer peut être décrite comme *multi-échelle*. L'idée est de traiter un très grand nombre d'échantillons avec des méthodes peu précises, mais adaptées au traitement de plusieurs milliers de possibilités, puis d'utiliser des méthodes de plus en plus fines et précises au fur et à mesure que le nombre de possibilités diminue.

Nous allons donc utiliser des méthodes comme l’additivité par groupes [43, 44], pour estimer les énergies de réactions et des relations linéaires de type BEP [45-47] pour estimer les énergies d’activation de ces réactions. Ces résultats peuvent ensuite être utilisés comme entrées pour une simulation en micro cinétique [48, 49], ce qui permet l’identification des étapes clés des chemins réactionnels. À ce stade, le nombre de possibilités est drastiquement réduit et le traitement par des méthodes de calculs plus fines et précises devient possible.

Le problème qui se pose avant d’appliquer cette méthode de travail, est qu’il faut tenir compte des effets de solvant, et donc les intégrer dans les prédictions faites en amont pour les énergies de réaction et d’activation. Il faut également échantillonner les conformations d’adsorption à la surface, ce que nous avons fait avec la méthode décrite dans le chapitre 2.

1.4.2 Effets de solvant

La prise en compte des effets de solvant peut se faire par deux grandes familles de méthodes, à savoir les méthodes implicites, dans lesquelles le solvant est par exemple considéré comme un continuum, et les méthodes où les molécules de solvant sont explicitement présentes.

Les méthodes implicites comme la solvation *Polarizable Continuum Model* (PCM) ont déjà été largement utilisées pour les systèmes moléculaires [50, 51], et plus récemment pour les systèmes périodiques [52-54]. Nous montrerons dans le chapitre 5, que le solvant PCM peut avoir un impact non négligeable sur les ruptures C-H

et O-H de polyols en catalyse hétérogène sur platine (111). Cependant l’impact de la microsolvatation, c’est-à-dire celui de quelques molécules de solvant explicites, sur les chemins réactionnels en catalyse hétérogène est connu pour être important[55-57]. C’est ce que nous montrerons dans le chapitre 6, pour les énergies de réaction et les états de transition d’alcool en catalyse hétérogène sur platine (111).

Pour la solvation explicite, il faudrait tenir compte de la dynamique du système, mais des calculs de dynamique *ab initio* pour des systèmes en catalyse hétérogène sont extrêmement coûteux [58-60]. Une des approches pour contourner ce problème est de considérer le solvant au niveau mécanique moléculaire, avec des approches comme la perturbation d’énergie libre [61] ou l’intégration thermodynamique, méthodes qui sont détaillées dans le chapitre 2

Nous allons dans un premier temps commencer par détailler les méthodes utilisées pour modéliser la catalyse hétérogène ainsi que les outils informatiques adaptées à de grands réseaux réactionnels. Puis nous nous intéresserons à l’influence de l’espace des fonctions alcools et du solvant sur la réactivité du butanediol, avant d’explorer une méthode de solvation explicite. Ensuite sera détaillé le développement d’une méthode d’estimation de propriétés thermodynamiques de polyols sur une surface de platine (111) en phase aqueuse, et enfin l’influence de la solvation implicite et de la microsolvatation sur les énergies de réactions et d’activation d’alcools sur platine (111).

Références

- [1] D. G. for ENERGY, *EU energy in figures, Statistical pocketbook 2017*, **2017**.
- [2] 2018 Outlook for Energy : A View to 2040, Exxon Mobil, **2018**.
- [3] BP Energy Outlook 2018, British Petroleum, **2018**.
- [4] M. NAQVI, J. YAN, *First-Generation Biofuels*, John Wiley et Sons, Ltd, **2015**.
- [5] H. ZABED, J. SAHU, A. BOYCE, G. FARUQ, “Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass : An overview on feedstocks and technological approaches”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 66, 751-774.
- [6] R. BISWAS, H. UELLEND AHL, B. K. AHRING, “Wet Explosion : a Universal and Efficient Pretreatment Process for Lignocellulosic Biorefineries”, *BioEnergy Research* **2015**, 8, 1101-1116.
- [7] A. TOLBERT, H. AKINOSH O, R. KHUNSUPAT, A. K. NASKAR, A. J. RAGAUSKAS, “Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for bio-refining studies”, *Biofuels Bioproducts and Biorefining* **2014**, 8, 836-856.
- [8] H. CHEN in *Biotechnology of Lignocellulose : Theory and Practice*, Springer, Dordrecht, **2014**, p. 25-71.
- [9] B. C. SAHA, “Hemicellulose bioconversion”, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* **2003**, 30, 279-291.
- [10] C. F. DAHL, US Patent 296935A, **1884**.

-
- [11] N. MOSIER, C. WYMAN, B. DALE, R. ELANDER, Y. LEE, M. HOLTZAPPLE, M. LADISCH, “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass”, *Bioresource Technology* **2005**, *96*, 673-686.
- [12] D. M. ALONSO, S. H. HAKIM, S. ZHOU, W. WON, O. HOSSEINAEI, J. TAO, V. GARCIA-NEGRON, A. H. MOTAGAMWALA, M. A. MELLMER, K. HUANG, C. J. HOUTMAN, N. LABBÉ, D. P. HARPER, C. T. MARAVELIAS, T. RUNGE, J. A. DUMESIC, “Increasing the revenue from lignocellulosic biomass : Maximizing feedstock utilization”, *Science Advances* **2017**, *3*.
- [13] X. LIU, X. WANG, S. YAO, Y. JIANG, J. GUAN, X. MU, “Recent advances in the production of polyols from lignocellulosic biomass and biomass-derived compounds”, *RSC Advances* **2014**, *4*, 49501-49520.
- [14] A. FUKUOKA, P. L. DHEPE, “Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols”, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5161-5163.
- [15] M. BESSON, P. GALLEZOT, C. PINEL, “Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts”, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 1827-1870.
- [16] J. K. SAINI, R. SAINI, L. TEWARI, “Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production : concepts and recent developments”, *3 Biotech* **2015**, *5*, 337-353.
- [17] B.-Z. LI, V. BALAN, Y.-J. YUAN, B. E. DALE, “Process optimization to convert forage and sweet sorghum bagasse to ethanol based on ammonia fiber expansion (AFEX) pretreatment”, *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 1285-1292.
-

-
- [18] T. STEDILE, L. ENDER, H. MEIER, E. SIMIONATTO, V. WIGGERS, “Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *50*, 92-108.
- [19] V. KIRUBAKARAN, V. SIVARAMAKRISHNAN, R. NALINI, T. SEKAR, M. PREMALATHA, P. SUBRAMANIAN, “A review on gasification of biomass”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 179-186.
- [20] V. B. AGBOR, N. CICEK, R. SPARLING, A. BERLIN, D. B. LEVIN, “Biomass pretreatment : Fundamentals toward application”, *Biotechnology Advances* **2011**, *29*, 675-685.
- [21] A. GEORGE, A. BRANDT, K. TRAN, S. M. S. N. S. ZAHARI, D. KLEIN-MARCUSCHAMER, N. SUN, N. SATHITSUKSANO, J. SHI, V. STAVILA, R. PARTHASARATHI, S. SINGH, B. M. HOLMES, T. WELTON, B. A. SIMMONS, J. P. HALLETT, “Design of low-cost ionic liquids for lignocellulosic biomass pretreatment”, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1728-1734.
- [22] C. MARIE, L. SIMON, S. GERLIND, C. LUISA, F. MATHIEU, M. CÉLINE, V. ANA, C. BERNARD, C. FLORENCE, F. K. E, L. AURORE, H.-G. ISABELLE, G. SACHA, H. MIREILLE, L. NICOLAS, R. HÉLÈNE, R. DAVID, D. G. J, R. MARIE-NOËLLE, W. P. H, H. B. B. JEAN-GUY, “Lytic xylan oxidases from wood-decay fungi unlock biomass degradation”, *Nature Chemical Biology* **2018**, *14*, 306.
-

-
- [23] B. G. HARVEY, W. W. MERRIMAN, R. L. QUINTANA, "Renewable Gasoline, Solvents, and Fuel Additives from 2,3-Butanediol", *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1814-1819.
- [24] H. DUAN, Y. YAMADA, S. SATO, "Efficient production of 1,3-butadiene in the catalytic dehydration of 2,3-butanediol", *Applied Catalysis A : General* **2015**, *491*, 163-169.
- [25] E. R. SACIA, M. BALAKRISHNAN, M. H. DEANER, K. A. GOULAS, F. D. TOSTE, A. T. BELL, "Highly Selective Condensation of Biomass-Derived Methyl Ketones as a Source of Aviation Fuel", *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1726-1736.
- [26] Q. ZHENG, M. D. WALES, M. G. HEIDLAGE, M. REZAC, H. WANG, S. H. BOSSMANN, K. L. HOHN, "Conversion of 2,3-butanediol to butenes over bifunctional catalysts in a single reactor", *Journal of Catalysis* **2015**, *330*, 222-237.
- [27] X. MENG, Q. SUN, M. KOSA, F. HUANG, Y. PU, A. J. RAGAUSSKAS, "Physicochemical Structural Changes of Poplar and Switchgrass during Biomass Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 4563-4572.
- [28] T. YANG, Z. RAO, X. ZHANG, Q. LIN, H. XIA, Z. XU, S. YANG, "Production of 2,3-butanediol from glucose by GRAS microorganism *Bacillus amyloliquefaciens*", *Journal of Basic Microbiology* **2011**, *51*, 650-658.
- [29] M.-J. SYU, "Biological production of 2,3-butanediol", *Applied Microbiology and Biotechnology* **2001**, *55*, 10-18.
-

-
- [30] G. FIORENTINO, M. RIPA, S. ULGIATI, “Chemicals from biomass : technological versus environmental feasibility. A review”, *Biofuels Bioproducts and Biorefining* **2017**, *11*, 195-214.
- [31] X. LI, P. JIA, T. WANG, “Furfural : A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals”, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7621-7640.
- [32] K. YAN, G. WU, T. LAFLEUR, C. JARVIS, “Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *38*, 663-676.
- [33] M. ROSE, R. PALKOVITS, “Isosorbide as a Renewable Platform chemical for Versatile Applications—Quo Vadis?”, *ChemSusChem* **2011**, *5*, 167-176.
- [34] Z. MA, F. ZAERA in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, American Cancer Society, **2006**.
- [35] D. Y. MURZIN, I. L. SIMAKOVA, “Catalysis in biomass processing”, *Catalysis in Industry* **2011**, *3*.
- [36] F. FISCHER, H. TROPSCH, “Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. (Erste Mitteilung)”, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1926**, *59*, 830-831.
- [37] M. E. DRY, “The Fischer–Tropsch process : 1950–2000”, *Catalysis Today* **2002**, *71*, 227-241.
-

-
- [38] D. PADOVAN, S. TOLBORG, L. BOTTI, E. TAARNING, I. SADABA, C. HAMMOND, “Overcoming catalyst deactivation during the continuous conversion of sugars to chemicals : maximising the performance of Sn-Beta with a little drop of water”, *Reaction Chemistry & Engineering* **2018**.
- [39] G. M. LARI, P. Y. DAPSENS, D. SCHOLZ, S. MITCHELL, C. MONDELLI, J. PEREZ-RAMIREZ, “Deactivation mechanisms of tin-zeolites in biomass conversions”, *Green Chemistry* **2016**, *18*, 1249-1260.
- [40] S. G. ELLIOT, S. TOLBORG, I. SÁDABA, E. TAARNING, S. MEIER, “Quantitative NMR Approach to Optimize the Formation of Chemical Building Blocks from Abundant Carbohydrates”, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2990-2996.
- [41] R. RÉOCREUX, C. MICHEL, “Rational design of heterogeneous catalysts for biomass conversion – Inputs from computational chemistry”, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2018**, *10*, 51-59.
- [42] J. K. NØRSKOV, T. BLIGAARD, J. ROSSMEISL, C. H. CHRISTENSEN, “Towards the computational design of solid catalysts”, *Nature Chemistry* **2009**, *1*.
- [43] S. W. BENSON, J. H. BUSS, “Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties”, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, *29*, 546-572.
- [44] J. E. SUTTON, D. G. VLACHOS, “A Theoretical and Computational Analysis of Linear Free Energy Relations for the Estimation of Activation Energies”, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1624-1634.
-

-
- [45] R. P. BELL, "The theory of reactions involving proton transfers", **1936**, *154*, 414-429.
- [46] J. N. BRØNSTED, "Acid and Basic Catalysis.", *Chemical Reviews* **1928**, *5*, 231-338.
- [47] M. G. EVANS, M. POLANYI, "On the introduction of thermodynamic variables into reaction kinetics", *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 448-452.
- [48] B. LIU, J. GREELEY, "Decomposition Pathways of Glycerol via C–H, O–H, and C–C Bond Scission on Pt(111) : A Density Functional Theory Study", *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 19702-19709.
- [49] M. FAHEEM, M. SALEHEEN, J. LU, A. HEYDEN, "Ethylene glycol reforming on Pt(111) : first-principles microkinetic modeling in vapor and aqueous phases", *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 8242-8256.
- [50] J. TOMASI, B. MENNUCCI, R. CAMMI, "Quantum Mechanical Continuum Solvation Models", *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999-3094.
- [51] J. TOMASI, M. PERSICO, "Molecular Interactions in Solution : An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent", *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 2027-2094.
- [52] S. A. PETROSYAN, A. A. RIGOS, T. A. ARIAS, "Joint Density-Functional Theory : Ab Initio Study of Cr₂O₃ Surface Chemistry in Solution", *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 15436-15444.
-

-
- [53] O. ANDREUSSI, I. DABO, N. MARZARI, “Revised self-consistent continuum solvation in electronic-structure calculations”, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 064102.
- [54] S. RINGE, H. OBERHOFER, C. HILLE, S. MATERA, K. REUTER, “Function-Space-Based Solution Scheme for the Size-Modified Poisson–Boltzmann Equation in Full-Potential DFT”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, *12*, 4052-4066.
- [55] S. K. DESAI, V. PALLASSANA, M. NEUROCK, “A Periodic Density Functional Theory Analysis of the Effect of Water Molecules on Deprotonation of Acetic Acid over Pd(111)”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 9171-9182.
- [56] C. MICHEL, F. AUNEAU, F. DELBECQ, P. SAUTET, “C–H versus O–H Bond Dissociation for Alcohols on a Rh(111) Surface : A Strong Assistance from Hydrogen Bonded Neighbors”, *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 1430-1440.
- [57] L. ÁRNADÓTTIR, E. M. STUVE, H. JÓNSSON, “The effect of coadsorbed water on the stability, configuration and interconversion of formyl (HCO) and hydroxymethylidyne (COH) on platinum (111)”, *Chemical Physics Letters* **2012**, *541*, 32-38.
- [58] L. BELLAROSA, R. GARCÍA-MUELAS, G. REVILLA-LÓPEZ, N. LÓPEZ, “Diversity at the Water–Metal Interface : Metal, Water Thickness, and Confinement Effects”, *ACS Central Science* **2016**, *2*, 109-116.
-

-
- [59] R. F. de MORAIS, T. KERBER, F. CALLE-VALLEJO, P. SAUTET, D. LOF-FREDA, “Capturing Solvation Effects at a Liquid/Nanoparticle Interface by Ab Initio Molecular Dynamics : Pt201 Immersed in Water”, *Small* **2016**, *12*, 5312-5319.
- [60] T. CHENG, H. XIAO, W. A. GODDARD, “Full atomistic reaction mechanism with kinetics for CO reduction on Cu(100) from ab initio molecular dynamics free-energy calculations at 298 K”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**.
- [61] S. N. STEINMANN, P. SAUTET, C. MICHEL, “Solvation free energies for periodic surfaces : comparison of implicit and explicit solvation models”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 31850-31861.

Chapitre 2

Méthodologie de chimie théorique et outils de la chémoinformatique

2.1 Modèle de catalyseur hétérogène

Un catalyseur hétérogène se présente sous la forme d'un solide, qu'il soit un oxyde, un métal pur, un alliage etc. La taille de ces particules peut varier de quelques atomes, à plusieurs centaines de nanomètres. Ces catalyseurs, sont le plus souvent supportés par un autre matériau, comme l'alumine ou le charbon. Le système à modéliser peut donc rapidement dépasser plusieurs milliers d'atomes, rendant l'utilisation de la DFT inenvisageable, pour décrire la réactivité en catalyse par exemple. Si l'on ne prend en compte qu'une nanoparticule de faible taille, comme en figure 2.1, soit $\approx 2,5nm$, le nombre d'atomes, et d'autant plus, d'électrons, reste élevé. L'étude *ab initio* de nanoparticules supportées est cependant possible [1, 2], mais ne convient

pas à l'étendue et à la complexité des réseaux réactionnels étudiés lors de cette thèse. Il faut trouver un modèle adapté.

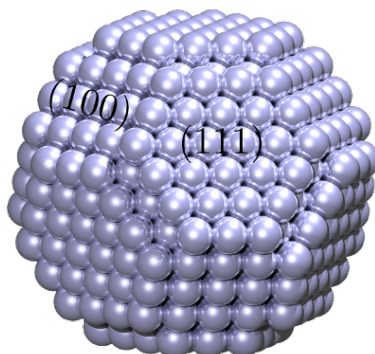


FIGURE 2.1 – Modèle d'une nanoparticule de platine (Pt_{675})

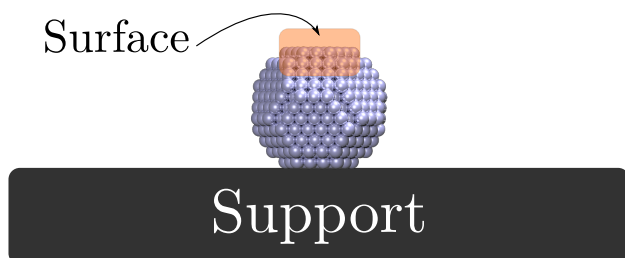


FIGURE 2.2 – Modèle simplifié

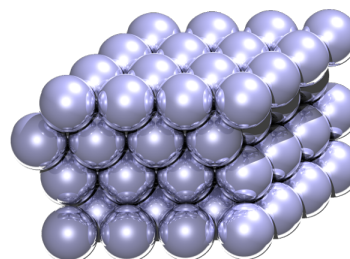


FIGURE 2.3 – Couche finie

On utilisera un modèle en *couche finie* (ou *slab*), consistant à ne prendre en compte que la surface de la particule. Le catalyseur étudié lors de cette thèse est le platine sous forme métallique, ayant une structure cristalline de type cubique face centrée, ou fcc (*face centered cubic*). Une nanoparticule présente différentes facettes, qui peuvent être qualifiées par les indices de Miller, illustrés en figure 2.1. On parlera par exemple de surface (100) ou (111). Dans le cas du platine, la surface la plus stable et la plus présente est la (111), figure 2.8.

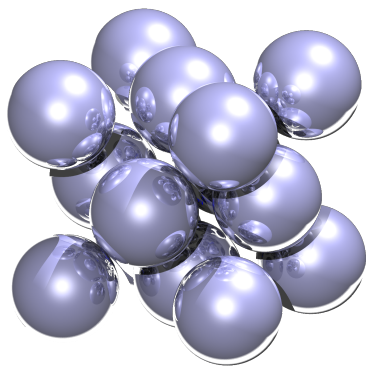


FIGURE 2.4 – Maille fcc

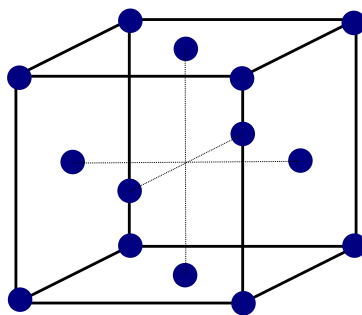


FIGURE 2.5 – Maille fcc

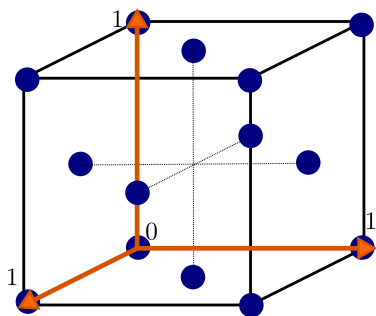


FIGURE 2.6 – plan 111

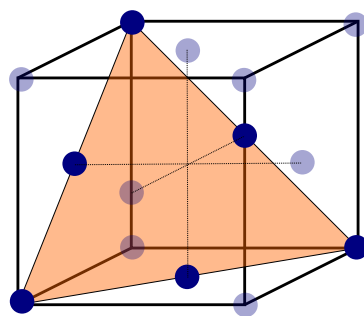


FIGURE 2.7 – plan de coupe de la surface
111

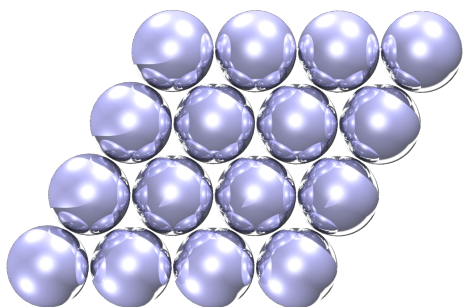


FIGURE 2.8 – Surface (111)

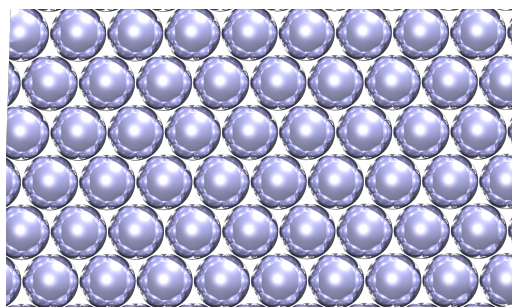


FIGURE 2.9 – Surface (111) étendue

Le plan de coupe de la maille élémentaire fcc représenté figures 2.6 et 2.7, permet d'obtenir la surface (111). Le modèle que nous utiliserons est périodique, c'est-à-dire qu'en pratique, la surface est étendue à l'infini (figure 2.9). La couche finie est caractérisé par le type de surface et par la dimension de la cellule primitive dans laquelle il est construit. La figure 2.10 représente la cellule d'un slab de 4 couches et de 4 atomes de côté. Ce modèle étant périodique, il est répliqué dans toutes les directions des vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ définissant la cellule (figure 2.11). Afin de modéliser au mieux les propriétés du catalyseur, il convient de choisir un nombre de couches suffisant, pour que les atomes de surface reproduisent le comportement qu'ils auraient sur une grande nanoparticule. On gèle les atomes éloignés de la surface dans la configuration du bulk, ce dernier étant optimisé au même niveau de calcul qu'utilisé par la suite. La norme du vecteur $\vec{c}$ doit être suffisamment grande pour laisser assez de vide entre la dernière couche et la première du slab voisin, afin de ne pas avoir d'interaction entre ces deux couches.

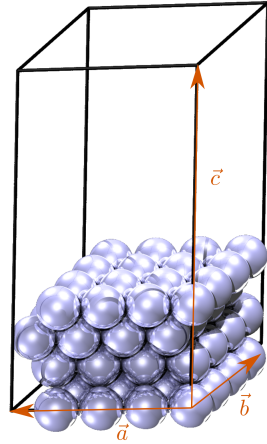


FIGURE 2.10 – Cellule p(4x4)

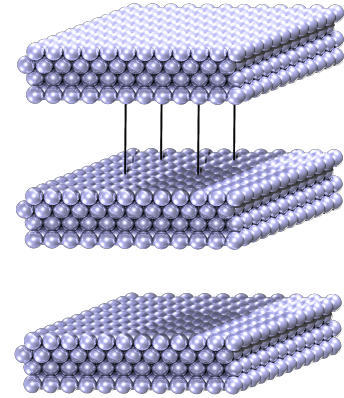


FIGURE 2.11 – Cellule répliquée

2.2 Théorie

2.2.1 Fonction d'onde (WFT)

Les méthodes de calcul de chimie quantique découlent de la mécanique quantique, et visent à résoudre l'équation de Schrödinger [3], avec E l'énergie, ψ la fonction d'onde et $\hat{H}$ l'hamiltonien 2.1

$$E|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \quad (2.1)$$

Sa résolution analytique n'est possible que pour des systèmes extrêmement simples : toute structure ne comportant qu'un seul électron. En effet, il n'existe pas de méthode de calcul exacte, et efficace, de la répulsion biélectronique. La description de la structure électronique de grands systèmes nécessite donc une approche de calcul numérique, dans laquelle des approximations successives vont rendre l'étude possible. L'hamiltonien complet, équation 2.2 est :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

Avec $\hat{T}_N$ l'énergie cinétique nucléaire, $\hat{T}_e$ l'énergie cinétique électronique, $\hat{V}_{NN}$ le potentiel de répulsion noyau-noyau, $\hat{V}_{Ne}$ le potentiel attractif noyaux-électron et $\hat{V}_{ee}$ la répulsion électron-électron.

L'approximation de Born-Oppenheimer [4], dans laquelle on suppose que la différence de masse entre les électrons et les noyaux implique une adaptation instantanée de la position des électrons par rapport au mouvement des noyaux. La position des

noyaux est supposée fixe par rapport à celle des électrons : l'énergie cinétique des noyaux est alors séparable du problème électronique, et la répulsion inter nucléaire est constante. L'hamiltonien complet (2.2) devient alors l'hamiltonien électronique (2.3) ne contenant plus que des contributions électroniques, dépendant paramétriquement de la position des noyaux.

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.3)$$

On en arrive donc à chercher à résoudre :

$$E|\psi\rangle = (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})|\psi\rangle \quad (\langle\psi|\psi\rangle = 1) \quad (2.4)$$

Soit pour l'état fondamental (E_0, ψ_0) :

$$E_0 = \min_{\psi} \langle\psi|\hat{H}_{elec}|\psi\rangle = \langle\psi_0|\hat{H}_{elec}|\psi_0\rangle \quad (2.5)$$

La WFT vise à résoudre l'équation de Schrödinger de manière approchée, comme c'est le cas avec la méthode Hartree-Fock (HF) dans laquelle la fonction d'onde est optimisée dans un champ moyen. Dans cette approche, la répulsion biélectronique est simplifiée. Chaque électron ne ressent qu'un champ moyen généré par l'ensemble des autres électrons. Cette simplification présente l'inconvénient majeur de surestimer cette répulsion, puisqu'un électron ne voit pas un autre électron comme une particule localisée mais comme une onde distribuée sur l'ensemble de son orbitale. Or, dans la réalité, ce second électron est localisé dans l'espace et le premier électron va voir sa probabilité de présence corrélée à celle du second électron. L'introduction de la

corrélation électronique dans le calcul permet de corriger cette erreur, mais implique un plus grand coût de calcul (méthodes *Configuration Interaction*, *MP2*, *CCSD(T)* ...).

2.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT quant à elle optimise la densité électronique du système jusqu'à obtenir un champ auto-cohérent. Cette méthode tient compte de la corrélation électronique et le coût de calcul est bien moindre qu'un calcul WFT avec corrélation électronique pour un même système.

Le théorème d'Hohenberg et Kohn [5] énonce qu'il est possible de calculer de manière exacte l'énergie de l'état fondamental électronique d'un système en ne connaissant que sa densité électronique. L'énergie s'exprime alors comme une fonctionnelle de la densité n :

$$E[n] = T[n] + V_{Ne}[n] + V_{ee}[n] \quad (2.6)$$

La DFT Kohn-Sham [6] consiste à considérer la structure électronique comme un ensemble de structures indépendantes, on en revient donc à résoudre des équations de Schrödinger mono-électroniques (ici les équations Kohn-Sham). Le terme cinétique renvoie une valeur numérique exacte (énergie cinétique des électrons non-interagissants $T_s[n]$ et du système réel $T[n]$). En théorie il existe donc une fonctionnelle échange corrélation de la densité 2.7.

$$E[n] = E_{xc}[n] + V_{Ne}[n] + T_s[n] + E_H[n] \quad (2.7)$$

Il reste encore à trouver une bonne approximation de cette fonctionnelle, $E_{xc}[n]$.

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - E_H[n]) \quad (2.8)$$

L'approche Kohn-Sham est exacte en théorie, mais ne l'est pas pratique, les fonctionnelles $E_{xc}[n]$ étant approximatives, car la fonctionnelle exacte n'ayant pas d'expression analytique connue.

Dispersion

Les approximations usuelles en DFT ne prennent pas suffisamment en compte les interactions faibles et à longue distance comme les forces de dispersion de London [7, 8]. Pour les molécules issues de la biomasse, ces dernières peuvent avoir une contribution non négligeables dans les réactions de catalyse hétérogène, il est donc important de les prendre en compte [9, 10]. Pour ce faire, il existent différentes méthodes telles que celles de Grimme [11, 12], Tkatchenko-Scheffler [13], Many-body dispersion energy [14], ou encore celle qui a été utilisée durant cette thèse, la dDsC (*density dependant dispersion corrections*) [15, 16]. Elle a été paramétrée pour les fonctionnelles GGA, de manière à ce que les forces de dispersion soient dépendantes de la structure électronique, et non pas uniquement sur des coefficients C_6 empiriques. Ainsi, l'expression originale 2.9 des forces de dispersion (amorties) additives par paires de London devient dépendante de la structure électronique.

$$E_{disp}[n] = \sum_{i=2}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{i-1} f(R_{ij}; n; i; j) \frac{C_6^{ij}[n]}{R_{ij}^6} \quad (2.9)$$

2.2.3 Calculs en conditions périodiques

DFT en ondes planes

Les calculs DFT pour des systèmes périodiques sont en tout point similaires à ceux que l'on peut mener pour des systèmes moléculaires. Le fait de se placer dans des conditions aux limites périodiques, fait que l'on a une répétition de la structure, il en va de même pour la structure électronique. Le théorème de Bloch [17] postule que les fonctions d'onde mono électroniques peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\psi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{k,G} e^{ikr} e^{iGr} \quad (2.10)$$

avec k l'index pour les “points k ”. Ces points correspondent à des vecteurs dans l'espace réciproque, dans lequel est définie la zone de Brillouin [18]. Cette zone correspond à la maille cristalline du solide dans l'espace réciproque. La méthode de Monkhorst Pack [19] permet de placer un nombre de points k de manière idéale, dans une zone de Brillouin réduite par symétrie. Le terme G , équation 2.10, correspond au nombre d'ondes planes, défini par l'énergie de coupure, ce qui revient à la taille de base. Cette méthode nécessite l'utilisation de pseudos-potentiels pour décrire les électrons de coeur, leur description par des ondes planes serait trop coûteuse, étant donné qu'il faudrait une très grande taille de base (une très grande énergie de coupure). Les calculs de DFT menés durant cette thèse l'ont été avec la fonctionnelle PBE [20-22], et des pseudos-potentiels PAW : *Projector Augmented Wave* [23, 24].

2.2.4 Mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire (MM) décrit les systèmes chimiques par des champs de force, on utilise alors des termes de mécanique classique, pour décrire des interactions à l'échelle moléculaire. Ceci a l'avantage de permettre la simulation de grands systèmes en terme de nombres d'atomes, comme des systèmes d'intérêt biologiques (enzymes, protéines, ADN [25, 26]). De nombreux codes existent, et ont été développés pour cet usage (AMBER [27], NAMD [28], CHARMM [29]). Le coût de calcul de l'énergie totale est minime comparé à son équivalent DFT, l'énergie MM étant calculée de manière analytique, équations 2.11 et 2.12, typiquement, comme une somme de participations d'énergies potentielles, exprimés comme harmoniques pour les interactions covalentes et angulaires, comme une série de Fourier pour les dièdres et les interactions non liées comme une double somme comprenant les interactions de Van der Waals et un terme électrostatique.

$$E_{total} = V_{liaisons} + V_{angulaire} + V_{dièdres} + V_{électrostatique} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} E_{total} = & \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_{\Theta} (\Theta - \Theta_{eq})^2 \\ & + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

$K, r_{eq}, \Theta_{eq}, V_n, \gamma, A, B, q$ sont des paramètres, et r, Θ, ϕ, R des variables, ϵ la constante de permittivité du vide.

2.3 Solvation

L’objet de cette thèse étant l’étude de réactions en milieu aqueux, il convient de modéliser l’effet de la solvation, cependant au niveau DFT la description explicite d’un solvant est extrêmement coûteuse du fait du grand nombre de molécules de solvant nécessaires, et du nombre de configurations possibles. Pour la taille et le nombres de systèmes étudiés durant cette thèse, des calculs de dynamique *ab initio* ne sont pas envisageables. Il faut donc employer une autre approche.

2.3.1 Solvation implicite

Les interactions avec le solvant ont été décrites par un modèle de solvant PCM (*Polarizable Continuum Model*) pour les calculs DFT. Cette méthode est largement répandue pour les calculs moléculaires [30, 31] et a été développée pour le code VASP [32-35] sous le nom de VASPSol [36, 37]. Il s’agit de décrire implicitement le solvant, en le considérant non pas comme un ensemble de molécules propres interagissant avec le système, mais comme un continuum pourvu d’une constante diélectrique. Ce sont donc les interactions électrostatiques entre ce milieu et le soluté qui sont décrites. Le modèle prend également en compte la cavitation, soit l’énergie libre nécessaire à créer une cavité dans le solvant pour y placer le soluté.

$$\Delta_s G_{inter}^{PCM} = - \int dr e(\vec{r}) \frac{|\nabla \phi(\vec{r})|^2}{8\pi} + \tau \int dr |\nabla S(\vec{r})| \quad (2.13)$$

$$S(r) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{\ln(\rho(r))/\rho_c}{\sigma\sqrt{2}} \right\} \quad (2.14)$$

2.3.2 Solvation explicite

En dynamique moléculaire, il est possible de calculer une différence d'énergie libre, comme par exemple celle de solvation, par des méthodes dite *d'alchimie*. Le principe étant de passer par une réaction physiquement impossible, mais ayant un sens d'un point de vu thermodynamique. Si l'on prend une réaction $A \rightarrow B$, on peut écrire le cycle de Born-Haber suivant :

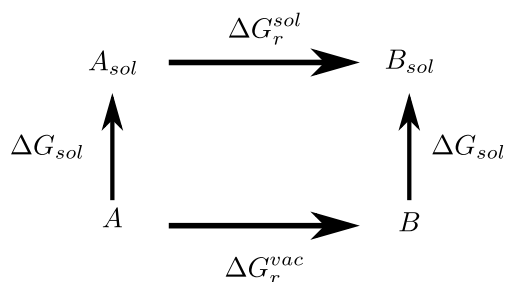


FIGURE 2.12 – Cycle de Born-Haber

On introduit une coordonnée de réaction fictive λ entre A et B , permettant de coupler ces deux états. Lors de la simulation, l'énergie totale prise en compte pour résoudre les équations dynamiques dépend alors d'un potentiel *effectif* $V(\lambda) = \lambda V_A + (1 - \lambda)V_B$. En pratique, plusieurs simulations sont effectuées avec des valeurs de λ réparties entre 0 et 1. La différence d'énergie libre entre les deux états peut ensuite être calculée par intégration thermodynamique (*TI*) [38], ou encore par perturbation d'énergie libre (*FEP*) [39].

2.3.3 Intégration thermodynamique

La différence d'énergie libre est calculée comme suit en intégration thermodynamique [38] :

$$\Delta G_{TI} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \quad (2.15)$$

Cela revient à intégrer le gradient du potentiel, sur le nombre de fenêtres, c'est-à-dire le nombre de valeurs de λ utilisées lors de la simulation. Il y donc autant de potentiels effectifs (et de simulations) que de valeurs de λ , et la précision sera d'autant plus grande que le nombre de fenêtre important.

2.3.4 FEP

Dans le cas de la FEP, la différence d'énergie libre entre les états A et B est donnée par l'expression [39] :

$$\Delta G_{FEP} = -k_B T \sum_i \ln \left\langle \exp \left[- \frac{V(\lambda_{i+1}) - V(\lambda_i)}{k_B T} \right] \right\rangle_{\lambda_i} \quad (2.16)$$

L'énergie libre de solvation est ici évaluée entre chaque fenêtres λ_i et λ_{i+1} .

2.4 Interface SolvHybrid

La prise en compte de termes de solvation explicite permet de mieux décrire les interactions solvant/soluté. Des approches en mécanique moléculaire comme l'in-

tégration thermodynamique ou bien la perturbation d'énergie libre permettent de décrire ces interactions explicites dans le cadre de la catalyse hétérogène [40]. On souhaite ici utiliser le code VASP pour mener un calcul DFT en conditions limites périodiques, puis le code AMBER pour calculer un terme de solvation en mécanique moléculaire par intégration thermodynamique. La géométrie utilisée pour le calcul de mécanique moléculaire provient de la DFT. Une fois le calcul DFT terminé, il faut générer les nombreux fichiers d'entrées nécessaires pour la simulation en mécanique moléculaire. Afin de cibler des réseaux réactionnels étendus comme ceux issus de la biomasse que nous avons vu dans l'introduction, il faut une méthode de travail systématique et automatisée. En effet pour chaque espèce il faut prendre en compte plusieurs conformations. C'est dans cet optique qu'a été développé l'interface SolvHybrid.

2.4.1 Préparation des fichiers AMBER *via* LEaP

LEaP est un programme annexe à AMBER, permettant la manipulation et la génération de fichiers d'entrée pour ce dernier. Les géométries optimisées au niveau DFT avec VASP sont récupérées au format CONTCAR par l'interface, converties au format PDB, puis répliquées 3 fois dans le plan de la surface, pour les espèces adsorbées. La cellule est ainsi répliquée afin que la distance de coupure ($\approx 8\text{\AA}$) soit inférieure à la moitié de la taille de la cellule.

Ces géométries sont ensuite importées dans LEaP avec les paramètres des champs de force UFF [41], TIP3P [42] et GAL17 [43, 44]. Deux jeux différents de fichiers

prmtop (topologie) et inpcrd (coordonnées de départ) sont générés pour une même structure. Le premier ne modifiant pas la structure, afin d’avoir une référence en phase gaz, et le second se voit ajouter d’une boîte d’eau de 30 Å de côté de part et d’autre de la surface, de 15 Å dans les 3 directions autour de la molécule seule. Le second jeu est donc le système solvato.

D’autres informations doivent encore être extraites des résultats DFT, à savoir les charges de Hirschfeld contenues dans le fichier de sortie au format OUTCAR. Ces charges sont ensuite retraitées par le programme cm5 [45] et multipliées par 1.27, en accord avec la méthode de Jorgensen [46]. Ces charges sont ensuite incluses dans les fichiers prmtop.

2.4.2 Préparation des systèmes pour l’intégration thermodynamique

Les calculs d’énergie en phase gaz sont effectués avec tout le système gelé. Les énergies potentielles totales sont alors évaluées pour l’adsorbat, la surface d’arrivée et pour la molécule. Pour les systèmes solvatés, la première étape consiste en la minimisation de la boîte d’eau.

Une fois la boîte d’eau minimisée, elle est copiée sans la molécule, soit seule dans le cas d’un calcul moléculaire en phase aqueuse, soit avec la surface mais sans l’adsorbat. Il est indispensable d’avoir ces paires de systèmes dont les coordonnées des atomes en commun, ici ceux des molécules d’eau, sont strictement identiques, pour

les calculs alchimiques dans AMBER. Les boîtes périodiques et les charges atomiques correspondantes sont adaptées dans les fichiers `inpcrd` et `prmtop` respectifs.

2.4.3 Minimisation, thermalisation et pressurisation

Des cas précédents, deux groupes sont considérés. Le premier étant le groupe *adsorbé*, constitué de l'adsorbat et de la surface d'arrivée, permettant le calcul de la transformation alchimique d'une molécule adsorbée à une surface nue. Le second est constitué de la molécule et de la boîte d'eau correspondante (sans la molécule), permettant de calculer la transformation alchimique d'une molécule solvatée à une boîte d'eau seule.

Les structures de ces deux groupes ont été conditionnées par une minimisation, une thermalisation à 300 K, puis une pressurisation à 1 bar. Cela a été fait dans un état alchimique correspondant à une valeur de λ de 0.1, soit dans un état proche de celui de départ, donc avec la molécule. Pour toutes ces simulations, les atomes n'appartenant pas à une molécule d'eau sont gelés. La valeur de λ est choisie proche de 0, car la situation de départ présente la région alchimique, soit les atomes n'appartenant pas à une molécule d'eau, la plus volumineuse. Et cela pour éviter que des molécules d'eau n'entrent en collision avec des atomes de la région alchimique au cours du conditionnement du système.

La minimisation est suivie d'une thermalisation, puis d'une pressurisation. Un thermostat de Langevin [47] et un barostat de Berendsen [48] (uniquement selon la direction perpendiculaire à la surface) sont utilisés. Dans les deux cas, l'algorithme

SHAKE [49, 50] est utilisé pour les liaisons hydrogènes de l'eau.

2.4.4 Intégration thermodynamique

Les étapes d'intégration thermodynamique (TI) sont au nombre de 3. La première étant la phase de *décharge*, où les charges de la région alchimique sont annihilées. La deuxième étape consiste à faire la transformation des potentiels de Lennard-Jones, de l'état de départ vers celui d'arrivée. Les méthodes *softcore* [51, 52] sont utilisées durant cette phase. Enfin la dernière étape est la *recharge*, étant l'inverse de la première étape. Ces trois étapes permettent un passage progressif de l'état de départ à celui d'arrivée.

Chacune de ces étapes est divisées en fenêtres, chacune correspondant à une valeur de λ , et donc à un état alchimique différent. Les valeurs de λ sont comprises entre 0.005, soit quasiment l'état de départ, et 0.995, quasiment l'état d'arrivée.

Les conditions de calcul sont les mêmes que pour la pressurisation. Chaque fenêtre correspond à un calcul de 200 ps, les 50 premières étant considérées comme la phase d'équilibration.

Calcul de l'énergie libre de solvation

Les résultats de ces simulations sont ensuite rassemblés afin de calculer une variation d'énergie libre, comme décrite en 2.3.3. On peut alors approximer cette valeur avec un nombre restreint de fenêtres λ [53]. Un script python [54] permet de calculer la variation d'énergie libre pour chacune des trois étapes, donnant ainsi accès

à la variation d'énergie libre pour les transformations complètes. En formalisant les transformations simulées, et avec μ les potentiels extraits de ces simulations on peut écrire :

$$\Delta_{alchimique}G_{molécule\ seule} = \mu_{molécule\ solvatée} - \mu_{boite\ d'eau} \quad (2.17)$$

et

$$\Delta_{alchimique}G_{adsorbée} = \mu_{molécule\ adsorbée\ solvatée} - \mu_{surface\ solvatée} \quad (2.18)$$

Le calcul de la phase gaz est nécessaire pour avoir une référence commune. On peut ensuite extraire la composante de solvation de la variation d'énergie libre causée par la désorption de la molécule. Les équations d'énergie libre deviennent donc :

$$\begin{aligned} \Delta_{solvation}G(molécule) &= \mu_{molecule\ solvatée} - \mu_{molécule\ gaz} - \mu_{boite\ d'eau} \\ &= \Delta_{alchimique}G_{molécule\ seule} - \mu_{molécule\ gaz} \end{aligned} \quad (2.19)$$

et

$$\begin{aligned} \Delta_{solvation}G(molécule\ adsorbée) &= \mu_{molécule\ adsorbée\ solvatée} - \mu_{surface\ solvatée} \\ &\quad - \mu_{moléculeadsorbée\ gaz} + \mu_{surface\ gaz} \\ &= \Delta_{alchimique}G_{adsorbée} - \mu_{molécule\ adsorbée\ gaz} + \mu_{surface\ gaz} \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{désorption}\Delta_{solvation}G(molécule) &= \\ \Delta_{solvation}G(molécule) - \Delta_{solvation}G(molécule\ adsorbée) \\ &= -\Delta_{alchimique}G_{molécule\ seule} - \mu_{molécule\ gaz} + \Delta_{alchimique}G_{adsorbée} \\ &\quad + \mu_{molécule\ adsorbée\ gaz} - \mu_{surface\ gaz} \end{aligned} \quad (2.21)$$

2.5 Thermodynamique

2.5.1 Énergie d'adsorption et de réaction

L'énergie d'adsorption E_{ads} d'une molécule A sur une surface (en couche finie) sera définie comme :

$$E_{ads} = E_A^{adsorbé} - (E_{slab} + E_A^{gaz}) \quad (2.22)$$

Avec $E_A^{adsorbé}$ l'énergie du système adsorbé, E_{slab} l'énergie de la surface nue non perturbée, et E_A^{gaz} l'énergie de la molécule en phase gaz. Les énergies DFT calculées durant cette thèse peuvent être décomposées pour les calculs sans modèle de solvation :

$$E_{DFT}^{totale} = E_{DFT}^{électronique} + E_{DFT}^{dispersion} \quad (2.23)$$

Et pour les calculs avec le modèle PCM :

$$E_{DFT}^{totale} = E_{DFT}^{électronique} + E_{DFT}^{dispersion} + \Delta G_{sol}^{PCM} \quad (2.24)$$

2.5.2 Incréments de Benson

L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs a permis de rendre accessible la résolution de problèmes mathématiques de plus en plus complexes. C'est le cas pour la chimie théorique, où cette puissance permet par exemple de diagonaliser numériquement de très grandes matrices, rendant possible l'utilisation d'un plus haut niveau de théorie sur des systèmes plus étendus. Dans un autre domaine, l'apprentissage automatique, machine ou encore *machine learning*, consiste à utiliser

un grand nombre de données associant au moins une entrée à au moins une sortie, pour créer une intelligence artificielle capable de prédire une/des sortie(s) en fonction d'entrée(s) non contenue(s) dans les données d'apprentissage.

Additivité par groupes

Les règles empiriques et les régressions n'ont pas attendu l'apparition d'ordinateurs puissants, des tables permettant l'estimation de propriétés thermodynamiques peuvent être établies en se basant sur des données mesurées. La théorie des incréments de Benson [55], énonce que les propriétés thermodynamique semblent suivre une loi d'additivité en fonction de groupes constituant une molécule. Si l'on peut déduire une loi empirique à partir de mesures physiques, on peut aussi le faire à partir de résultats théoriques, comme des résultats de calcul DFT par exemple.

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N_{groupes}} n_i \varphi_i \quad (2.25)$$

Ainsi, on peut estimer une propriété thermodynamique Φ comme étant la somme des participations φ à cette dernière des N groupes présents, n étant le nombre d'occurrences du groupe considéré. Il convient alors de définir des groupes, et de régresser les φ_i . Ceci est détaillé dans le chapitre 5.

Validation Lors d'un apprentissage automatique, le jeu de données de départ est divisé en k parties, avec $k - 1$ jeux d'entraînements et un jeu de validation. Le modèle est régressé sur les jeux d'entraînements puis testé sur le jeu de validation. On peut imaginer répéter ce mécanisme plusieurs fois en sélectionnant des données au hasard

pour générer les jeux. C'est alors une validation croisée, *k-fold cross validation* [56].

2.6 Énergie d'activation

Les états de transitions correspondent à un point de selle de la surface d'énergie potentielle. Lors d'une réaction, le passage d'un produit vers un réactif, soit le passage d'un minimum à un autre, se fait par un état de transition.

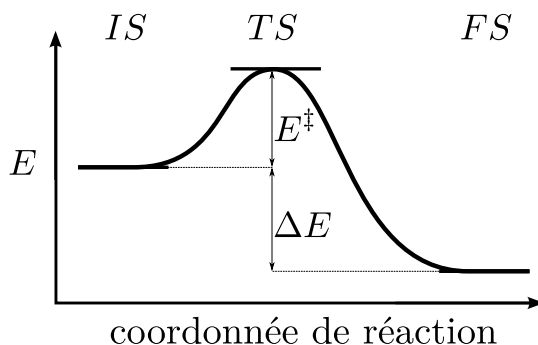


FIGURE 2.13 – Energie de réaction d'un réactif IS vers un produit FS par un état de transition TS

L'énergie d'un état de transition (TS) et celle de l'état final, pour une étape élémentaire, seront définies relativement à l'énergie de l'état initial (IS), avec ΔE l'énergie de réaction et $E^\ddagger$ l'énergie d'activation.

$$\Delta E = E_{FS} - E_{IS} \quad (2.26)$$

$$E^\ddagger = E_{TS} - E_{IS} \quad (2.27)$$

2.6.1 NEB

La méthode NEB [57], ou *Nudged Elastic Band*, permet la recherche de point de selle par la construction d'un réseau de structures reliant le réactif et le produit. Ces structures sont *connectées* entre elles, avec une certaine constante de force. Chacune de ces structures est optimisée, avec pour contrainte, cette constante de force. Les différentes structures sont au départ uniformément réparties sur la surface d'énergie potentielle entre le réactif et le produit. Une fois toutes les structures optimisées, la structure ayant la plus haute énergie sera la plus proche de l'état de transition recherché.

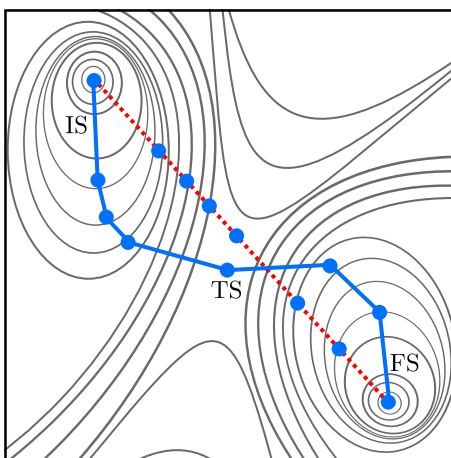


FIGURE 2.14 – Réaction de IS vers FS avant optimisation NEB en ligne pointillée rouge et après en trait plein bleu

Deux minimas d'énergies se situent aux extrémités du segment en ligne pointillée sur la figure 2.14, les points entre ces minimas sont des interpolations représentant chacun une structure intermédiaire. Les points sur la ligne pleine sont les positions

de ces structures après optimisation, suivant le chemin d'énergie minimum (MEP : *Minimum Energy Path*).

2.6.2 Dimer

La recherche par *dimer* [58] peut être complémentaire au NEB, ou bien suffisante si la structure de départ est proche de l'état de transition. En pratique, il faut deux structures de départ, qui peuvent être définies par un mode de déplacement vibratoire. La recherche du point de selle se fait alors dans la direction de ce déplacement, en minimisant l'énergie. Cette méthode est très efficace pour calculer un état de transition à partir d'une structure de départ que l'on sait proche de l'état recherché.

Validation Pour confirmer qu'une structure représente bien un état de transition, un calcul des modes normaux de vibration est nécessaire. En effet, une caractéristique d'une structure se situant sur un point de selle de la surface d'énergie potentielle, est que les modes normaux de vibration comportent une seule fréquence imaginaire. Ces fréquences sont obtenues à partir de la matrice Hessienne (2.28), qui est calculée à partir des dérivées secondes de l'énergie par rapport à la position des atomes.

$$H(E) = \begin{bmatrix} \frac{\partial E}{\partial^2 x_1} & \frac{\partial E}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial E}{\partial x_1 \partial x_3} \\ \frac{\partial E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial E}{\partial^2 x_2} & \frac{\partial E}{\partial x_2 \partial x_3} \\ \frac{\partial E}{\partial x_3 \partial x_1} & \frac{\partial E}{\partial x_3 \partial x_2} & \frac{\partial E}{\partial^2 x_3} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

2.7 Boîte à outils chémo-informatique

La simulation numérique de propriétés chimiques implique de communiquer à un ordinateur, des paramètres définissant une molécule, ou un système. On peut le faire à différents niveaux, le plus simple et le moins abstrait étant un système de coordonnées spatiales, contenant ou non des informations topologiques. Il est également possible de représenter une molécule par une simple chaîne de caractères, comme dans les formats SMILES [59], son extension SMARTS ou encore InChI [60]. Dans ce cas, l'utilisation de la théorie des graphes permet de construire une structure bi-dimensionnelle. Cette structure peut ensuite être traitée à un bas niveau de théorie pour obtenir une structure tridimensionnelle raisonnable.

À ce stade, aucune propriété chimique n'est encore définie, mais cette suite d'événements permet de générer rapidement et facilement, des systèmes utilisables pour des simulations numériques à un plus haut niveau de théorie. Le choix d'un format dépend de l'utilisation que l'on souhaite en faire, mais il convient de pouvoir passer d'une manière de faire à une autre, de façon systématique et, le cas échéant, pour un très grand nombre de fichiers.

Tout cela nécessite une connaissance des principaux langages informatiques utilisés, afin de pouvoir utiliser au mieux les multiples outils développés par la communauté scientifiques. La plupart des outils et programmes rencontrés durant cette thèse sont interfacés en *Python*, et dans une moindre mesure en *Bash*.

2.7.1 Illustration : génération de conformères

Une partie de cette thèse s'intéresse à l'hydrodeoxygenation des isomères du butanediol catalysée par le platine, en phase aqueuse. On souhaite se placer au niveau DFT, en utilisant le code VASP. Il faut donc construire les structures pour les 4 isomères, en veillant à décrire l'espace des phases de manière raisonnable. Ceci pourrait être fait par un échantillonnage conformationnel au niveau mécanique moléculaire, en utilisant un code comme AMBER par exemple. Mais il n'existe pas encore de champ de force apte à décrire les interactions diol/platine à l'interface avec l'eau, ceci est d'ailleurs l'objet d'une autre partie du projet dans lequel s'inscrit cette thèse.

Pour ces besoins, un programme a été développé dans le langage python, permettant la génération automatique et très rapide de conformères, minimisant le nombre de structures retenues. Ce programme fait notamment appel au paquets python RDKit [61], et Kmeans [62], et ASE [63, 64]. Ce code prend comme entrée une chaîne SMILES, et génère des fichiers d'entrée compatibles avec le code VASP pour les molécules en phase gaz. Pour les systèmes adsorbés, le fichier compatible VASP produit, contient le système complet (couche finie et adsorbat loin de la surface), la conformation d'adsorption doit être définie manuellement.

Fonctionnement

La première étape consiste à générer une structure à 2 dimensions à partir d'une chaîne SMILES, pour le 1,2-butanediol le SMILES sera CCC(O)C(O).

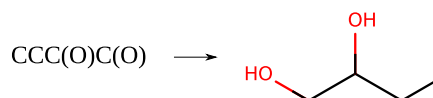


FIGURE 2.15 – SMILES

La deuxième étape consiste à produire des conformations, en utilisant le paquet python RDKit de la manière suivante :

- création du graphe correspondant au SMILES
- complétion des hydrogènes
- génération d'un jeu aléatoire de coordonnées 3D (dans un volume dépendant du nombre d'atomes)
- optimisation de chaque géométrie par champ de force (MMFF94 [65] ou UFF [41])
- écriture d'un fichier contenant toutes les structures (sdf, pdb)

Pour cette première étape, les seuls paramètres à fournir sont le nombre de conformations à générer, et la chaîne SMILES d'entrée. Pour des raisons pratiques et de taille de fichier, les structures sont converties depuis le format sdf en xyz avec la bibliothèque openBabel [66, 67]. Le format sdf contient des informations inutiles pour la suite du traitement comme la charge et la connectivité.

Il faut maintenant une intervention de l'utilisateur pour définir 3 paramètres géométriques à calculer. Ces paramètres sont calculés avec le paquet python ASE, dans cet exemple, on définira 3 angles dièdres. La définition de ces angles se fait par rapport aux labels des atomes. L'angle dièdre en rouge sur la figure 2.16 sera alors défini comme $[1,2,3,5]$. On peut représenter les données dans un espace en 3 dimensions, comme en figure 2.17.

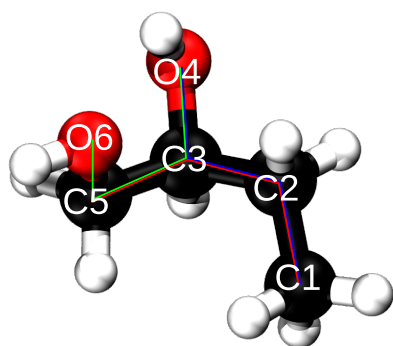


FIGURE 2.16 – Dièdres

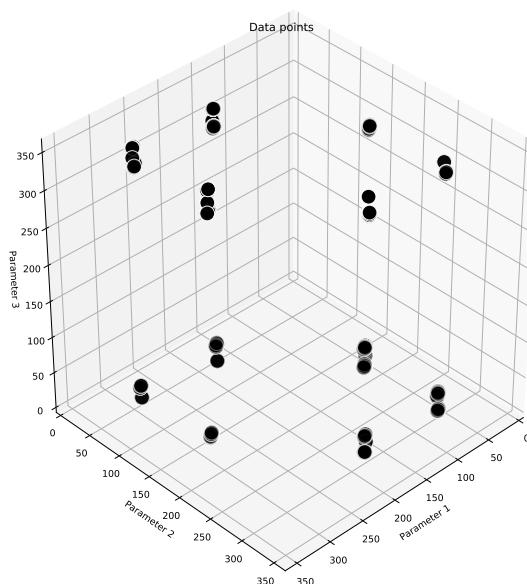


FIGURE 2.17 – Données brutes

Le graphique en figure 2.17 représente les 3 angles dièdres sélectionnés comme sur la figure 2.16. Il y a ici 10 000 points, localisés dans 12 régions de cet espace. Chacune de ces régions correspond à un groupe de conformères. L'idée est ici de ne prendre qu'un seul conformère représentatif de chacun de ces groupes, en utilisant la méthode des *K-moyennes*

K-moyennes La méthode des K-moyennes [68] (ou K-means) est utilisée entre autre en chémoinformatique pour diviser des nuages de points en sous-groupes, en fonction des distances entre les points d'un même sous-groupe. On appellera ces sous-groupes des *clusters*. Le principe est de minimiser la distance entre la moyenne des points d'un cluster, et chaque point de ce même cluster. Le paramètre que l'on peut faire varier est donc le nombre de clusters que l'on souhaite obtenir.

Comme notre problème est à 3 dimensions et que les groupes de points sont clairement identifiables, il est trivial de déterminer le nombre de clusters optimal, à savoir 12. On ne se sert pas ici de la méthode des K-moyennes pour déterminer les clusters, mais pour obtenir la position d'un conformère moyen dans cet espace, afin de pouvoir sélectionner une structure la plus proche de cette moyenne. On peut envisager un usage plus poussé de cette méthode, soit pour séparer des nuages de points plus compacts, ou encore augmenter le nombre de dimensions de l'espace (pour avoir plus de 3 paramètres).

Il apparaît une symétrie sur la figure 2.16, deux plans formés par 6 clusters. On peut alors diviser par deux le nombre de clusters à garder, voir par 4, en prenant garde de vérifier que les conformères sont effectivement équivalents.

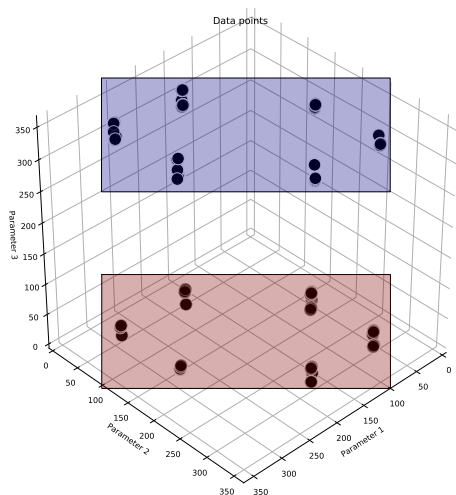


FIGURE 2.18 – Données brutes et plans

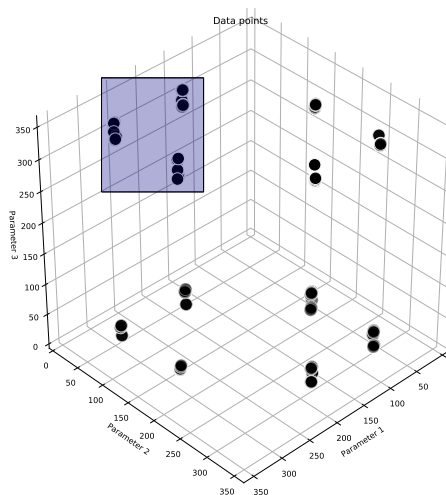


FIGURE 2.19 – Données retenues

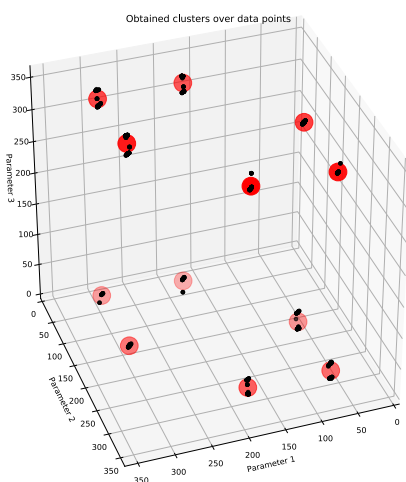


FIGURE 2.20 – Clusters

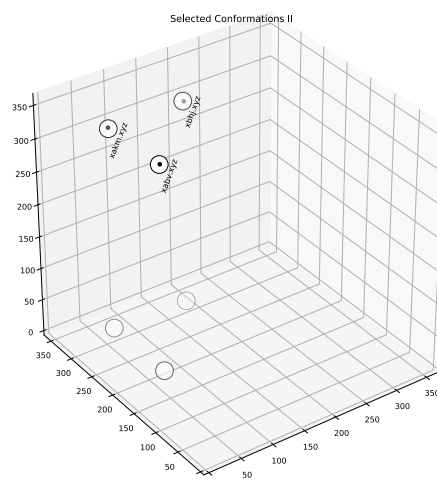


FIGURE 2.21 – Clusters retenus

Ce mécanisme d'élimination est géré semi-automatiquement, l'utilisateur devant spécifier les critères selon lesquels les clusters sont éliminés ou non. Ensuite, une recherche d'un conformère suffisamment proche du centre du cluster sélectionne un

fichier de structure et le converti en fichier d'entrée compatible avec le code VASP : format POSCAR.

Conversion en POSCAR Le format de fichier utilisé jusqu'ici est le xyz, pour VASP nous avons besoin de spécifier une cellule, et de le convertir en format POSCAR. Le paquet python ASE permet cette conversion plus complexe que le passage du sdf au xyz, pour laquelle openBabel est suffisant. Pour les molécules en phase gaz, il suffit de spécifier la taille de la cellule et de centrer la molécule dans cette dernière. Pour les adsorbats, il faut disposer d'un fichier POSCAR existant contenant les coordonnées d'un slab, la molécule est ensuite intégrée dans ce fichier, dans la cellule, éloignée de la surface. On se retrouve donc avec différentes conformations, qui devront être placées manuellement sur la surface, il y aura donc plusieurs configurations d'adsorption pour chaque conformation.

Une autre méthode pourrait être utilisée pour obtenir un jeu de conformères, comme la comparaison des RMSD (*Root Mean Square Deviation*) entre les structures obtenues avec RDKit. Cependant la taille des systèmes étudiés et les variations de RMSD entre les structures rend cette méthode peu efficace. Un des avantages de la méthode utilisée ici, est que l'on contrôle les critères de comparaison.

Références

- [1] C. MAGER-MAURY, G. BONNARD, C. CHIZALLET, P. SAUTET, P. RAYBAUD, “H₂-Induced Reconstruction of Supported Pt Clusters : Metal–Support Interaction versus Surface Hydride”, *ChemCatChem*, **3**, 200-207.
- [2] M. IACHELLA, A. WILSON, A. NAITABDI, R. BERNARD, G. PREVOT, D. LOF-FREDA, “Promoter effect of hydration on the nucleation of nanoparticles : direct observation for gold and copper on rutile TiO₂ (110)”, *Nanoscale* **2016**, **8**, 16475-16485.
- [3] E. SCHRÖDINGER, “An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules”, *Phys. Rev.* **1926**, **28**, 1049-1070.
- [4] M. BORN, R. OPPENHEIMER, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Annalen der Physik*, **389**, 457-484.
- [5] P. HOHENBERG, W. KOHN, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* **1964**, **136**, B864-B871.
- [6] W. KOHN, L. J. SHAM, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* **1965**, **140**, A1133-A1138.
- [7] F. LONDON, H. LONDON, “The electromagnetic equations of the supraconductor”, *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1935**, **149**, 71-88.
- [8] F. EISENSCHITZ, R. and London, “Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften”, *Zeitschrift für Physik* **1930**, **60**, 491-527.

-
- [9] S. GAUTIER, S. N. STEINMANN, C. MICHEL, P. FLEURAT-LESSARD, P. SAUTET, “Molecular adsorption at Pt(111). How accurate are DFT functionals?”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 28921-28930.
- [10] J. KLIMEŠ, A. MICHAELIDES, “Perspective : Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory”, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 120901.
- [11] S. GRIMME, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction”, *Journal of Computational Chemistry*, *27*, 1787-1799.
- [12] S. GRIMME, J. ANTONY, S. EHRLICH, H. KRIEG, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- [13] A. TKATCHENKO, M. SCHEFFLER, “Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data”, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073005.
- [14] A. AMBROSETTI, A. M. REILLY, R. A. D. JR., A. TKATCHENKO, “Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions”, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 18A508.
- [15] S. N. STEINMANN, C. CORMINBOEUF, “A generalized-gradient approximation exchange hole model for dispersion coefficients”, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 044117.
-

-
- [16] S. N. STEINMANN, C. CORMINBOEUF, “Comprehensive Benchmarking of a Density-Dependent Dispersion Correction”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, 7, 3567-3577.
- [17] F. BLOCH, “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern”, *Zeitschrift für Physik* **1929**, 52, 555-600.
- [18] BRILLOUIN, L., “Les électrons libres dans les métaux et le rôle des réflexions de Bragg”, *J. Phys. Radium* **1930**, 1, 377-400.
- [19] H. J. MONKHORST, J. D. PACK, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Physical Review B* **1976**, 13, 5188-5192.
- [20] J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865-3868.
- [21] J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
- [22] J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, “Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]”, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396-1396.
- [23] P. E. BLÖCHL, “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953-17979.
- [24] G. KRESSE, D. JOUBERT, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758-1775.

-
- [25] J. GARREC, C. PATEL, U. ROTHLSBERGER, E. DUMONT, “Insights into Intrastrand Cross-Link Lesions of DNA from QM/MM Molecular Dynamics Simulations”, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2111-2119.
- [26] A. PÉREZ, F. J. LUQUE, M. OROZCO, “Frontiers in Molecular Dynamics Simulations of DNA”, *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 196-205.
- [27] D. A. CASE, T. E. CHEATHAM, T. DARDEN, H. GOHLKE, R. LUO, K. M. MERZ, A. ONUFRIEV, C. SIMMERLING, B. WANG, R. J. WOODS, “The Amber biomolecular simulation programs”, *Journal of Computational Chemistry* **2005**, *26*, 1668-1688.
- [28] J. C. PHILLIPS, R. BRAUN, W. WANG, J. GUMBART, E. TAJKHORSHID, E. VILLA, C. CHIPOT, R. D. SKEEL, L. KALÉ, K. SCHULTEN, “Scalable molecular dynamics with NAMD”, *Journal of Computational Chemistry*, *26*, 1781-1802.
- [29] B. R. BROOKS, C. L. BROOKS, A. D. MACKERELL, L. NILSSON, R. J. PETRELLA, B. ROUX, Y. WON, G. ARCHONTIS, C. BARTELS, S. BORESCH, A. CAFLISCH, L. CAVES, Q. CUI, A. R. DINNER, M. FEIG, S. FISCHER, J. GAO, M. HODOSCEK, W. IM, K. KUCZERA, T. LAZARIDIS, J. MA, V. OVCHINNIKOV, E. PACI, R. W. PASTOR, C. B. POST, J. Z. PU, M. SCHAEFER, B. TIDOR, R. M. VENABLE, H. L. WOODCOCK, X. WU, W. YANG, D. M. YORK, M. KARPLUS, “CHARMM : The biomolecular simulation program”, *Journal of Computational Chemistry*, *30*, 1545-1614.
- [30] J. TOMASI, B. MENNUCCI, R. CAMMI, “Quantum Mechanical Continuum Solvation Models”, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999-3094.
-

-
- [31] J. TOMASI, “Thirty years of continuum solvation chemistry : a review, and prospects for the near future”, *Theoretical Chemistry Accounts* **2004**, *112*, 184-203.
- [32] G. KRESSE, J. HAFNER, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558-561.
- [33] G. KRESSE, J. HAFNER, “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium”, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251-14269.
- [34] G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15-50.
- [35] G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169-11186.
- [36] K. MATHEW, R. SUNDARARAMAN, K. LETCHWORTH-WEAVER, T. A. ARIAS, R. G. HENNIG, “Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways”, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 084106.
- [37] M. FISHMAN, H. L. ZHUANG, K. MATHEW, W. DIRSCHKA, R. G. HENNIG, “Accuracy of exchange-correlation functionals and effect of solvation on the surface energy of copper”, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 245402.
-

-
- [38] J. G. KIRKWOOD, “Statistical Mechanics of Fluid Mixtures”, *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 300-313.
- [39] R. W. ZWANZIG, “High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases”, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 1420-1426.
- [40] S. N. STEINMANN, P. SAUTET, C. MICHEL, “Solvation free energies for periodic surfaces : comparison of implicit and explicit solvation models”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31850-31861.
- [41] A. K. RAPPE, C. J. CASEWIT, K. S. COLWELL, W. A. GODDARD, W. M. SKIFF, “UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations”, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10024-10035.
- [42] W. L. JORGENSEN, J. CHANDRASEKHAR, J. D. MADURA, R. W. IMPEY, M. L. KLEIN, “Comparison of simple potential functions for simulating liquid water”, *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 926-935.
- [43] S. N. STEINMANN, P. FLEURAT-LESSARD, A. W. GÖTZ, C. MICHEL, R. FERREIRA, P. SAUTET, “Molecular Mechanics Models for the Image Charge, A Comment on ”Including Image Charge Effects in the Molecular Dynamics Simulations of Molecules on Metal Surfaces””, *Journal of Computational Chemistry*.
- [44] S. N. STEINMANN, R. FERREIRA DE MORAIS, A. W. GÖTZ, P. FLEURAT-LESSARD, M. IANNUZZI, P. SAUTET, C. MICHEL, “A Force Field for Water over
-

-
- Pt(111) : Development, Assessment and Comparison”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2018**, just accepted.
- [45] A. V. MARENICH, S. V. JEROME, C. J. CRAMER, D. G. TRUHLAR, “Charge Model 5 : An Extension of Hirshfeld Population Analysis for the Accurate Description of Molecular Interactions in Gaseous and Condensed Phases”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 527-541.
- [46] J. Z. VILSECK, J. TIRADO-RIVES, W. L. JORGENSEN, “Evaluation of CM5 Charges for Condensed-Phase Modeling”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 2802-2812.
- [47] T. SCHLICK, *Molecular Modeling and Simulation : An Interdisciplinary Guide : An Interdisciplinary Guide*, 2^e éd., Springer-Verlag, New York, **2010**.
- [48] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. van GUNSTEREN, A. DINOLA, J. R. HAAK, “Molecular dynamics with coupling to an external bath”, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 3684-3690.
- [49] J.-P. RYCKAERT, G. CICCOTTI, H. J. BERENDSEN, “Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes”, *Journal of Computational Physics* **1977**, *23*, 327-341.
- [50] J. RYCKAERT, “Special geometrical constraints in the molecular dynamics of chain molecules”, *Molecular Physics* **1985**, *55*, 549-556.
- [51] T. C. BEUTLER, A. E. MARK, R. C. van SCHAIK, P. R. GERBER, W. F. van GUNSTEREN, “Avoiding singularities and numerical instabilities in free energy
-

-
- calculations based on molecular simulations”, *Chemical Physics Letters* **1994**, *222*, 529-539.
- [52] M. ZACHARIAS, T. P. STRAATSMA, J. A. MCCAMMON, “Separation-shifted scaling, a new scaling method for Lennard-Jones interactions in thermodynamic integration”, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 9025-9031.
- [53] S. A. MARTINS, S. F. SOUSA, M. J. RAMOS, P. A. FERNANDES, “Prediction of Solvation Free Energies with Thermodynamic Integration Using the General Amber Force Field”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 3570-3577.
- [54] T. STEINBRECHER, D. L. MOBLEY, D. A. CASE, “Nonlinear scaling schemes for Lennard-Jones interactions in free energy calculations”, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 214108.
- [55] S. W. BENSON, J. H. BUSS, “Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties”, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, *29*, 546-572.
- [56] P. A. DEVIJVER, J. KITTLER, *Pattern Recognition : A Statistical Approach*, Prentice Hall, **1982**.
- [57] H. JÓNSSON, G. MILLS, K. JACOBSEN, *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*, chap. 16, p. 385-404.
- [58] G. HENKELMAN, H. JÓNSSON, “A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives”, *J. Chem. Phys* **1999**, *111*.
-

-
- [59] D. WEININGER, “SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules”, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **1988**, *28*, 31-36.
- [60] S. HELLER, A. MCNAUGHT, S. STEIN, D. TCHEKHOVSKOI, I. PLETNEV, “InChI - the worldwide chemical structure identifier standard”, *Journal of Cheminformatics* **2013**, *5*, 7.
- [61] RDKit : Open-source cheminformatics, <http://www.rdkit.org>.
- [62] F. PEDREGOSA, G. VAROQUAUX, A. GRAMFORT, V. MICHEL, B. THIRION, O. GRISEL, M. BLONDEL, P. PRETTENHOFER, R. WEISS, V. DUBOURG, J. VANDERPLAS, A. PASSOS, D. COUNAPEAU, M. BRUCHER, M. PERROT, E. DUCHESNAY, “Scikit-learn : Machine Learning in Python”, *Journal of Machine Learning Research* **2011**, *12*, 2825-2830.
- [63] A. H. LARSEN, J. J. MORTENSEN, J. BLOMQUIST, I. E. CASTELLI, R. CHRISTENSEN, M. DULAK, J. FRIIS, M. N. GROVES, B. HAMMER, C. HARGUS, E. D. HERMES, P. C. JENNINGS, P. B. JENSEN, J. KERMODE, J. R. KITCHIN, E. L. KOLSBJERG, J. KUBAL, K. KAASBJERG, S. LYSGAARD, J. B. MARONSSON, T. MAXSON, T. OLSEN, L. PASTEWKA, A. PETERSON, C. ROSTGAARD, J. SCHIØTZ, O. SCHÜTT, M. STRANGE, K. S. THYGESEN, T. VEGGE, L. VILHELMSSEN, M. WALTER, Z. ZENG, K. W. JACOBSEN, “The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms”, *Journal of Physics : Condensed Matter* **2017**, *29*, 273002.
-

-
- [64] S. R. BAHN, K. W. JACOBSEN, “An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code”, *Comput. Sci. Eng.* **2002**, 4, 56-66.
- [65] T. A. HALGREN, “Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94”, *Journal of Computational Chemistry*, 17, 490-519.
- [66] N. M. O’BOYLE, M. BANCK, C. A. JAMES, C. MORLEY, T. VANDERMEERSCH, G. R. HUTCHISON, “Open Babel : An open chemical toolbox”, *Journal of Cheminformatics* **2011**, 3, 33.
- [67] The Open Babel Package, <http://openbabel.org>.
- [68] J. MACQUEEN in Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, Volume 1 : Statistics, University of California Press, Berkeley, Calif., **1967**, p. 281-297.

Chapitre 3

Réactivité des butanediols

3.1 Introduction

Les molécules issues du traitement de la biomasse lignocellulosique sont en majeure partie des polyols. La réactivité de ce type de molécules en catalyse hétérogène n'est pas encore bien connue. Nous allons ici nous intéresser à l'influence de l'espacement et de la nature primaire ou secondaire des fonctions alcools de polyols, sur leur réactivité en catalyse hétérogène, sur platine (111). Comme il a été montré [1, 2], la première étape à considérer est soit une rupture d'une liaison O-H, soit d'une C-H_α. Il nous faut donc une molécule modèle, comportant des hydroxyls primaires et secondaires, et permettant de modéliser le rôle de l'espacement entre les hydroxyls.

C'est ici qu'entre en jeu le butanediol, qui possède 4 isomères de positions, présentant chacun une disposition de fonctions alcools différente. Une étude expérimentale sur la réactivité de polyols, dont le butanediol, en catalyse hétérogène a été menée à

l'IRCELYON dans le cadre du stage de master d'Aurélien Herbinski, sous la direction de Catherine Pinel et de Louis Corbel-Demaiilly. Une partie de ces travaux porte sur les isomères du butanediol, dans le but de comprendre l'effet de l'espacement des fonctions alcools sur la réactivité. Pour cela les taux de conversion des 4 isomères du butanediol ont été mesurés, dans un réacteur *batch*, à 210 ° C et avec une pression d'hélium de 30 bar, dans l'eau, en présence d'un catalyseur au platine sur zircone. Ces résultats ne permettent pas de conclure sur la sélectivité des réactions, pour les isomères 1,2- 2,3- et 1,3-, mais nous avons une première information sur la réactivité des quatre isomères du butanediol, en figure 3.1. Avec les 2,3 et 1,3 ayant les vitesses de conversion les plus élevées, puis le 1,2 et le 1,4. En ce qui concerne le 1,4-butanediol, la formation de γ -butyrolactone (GBL) et d'acide succinique a été observée. Pour les autres isomères, il y a formation de produits de rupture C-C comme de l'acide acétique, formique, de l'éthanol, de l'acétone ou encore de propanol. Abréviations pour les isomères du butanediol : 2,3-butanediol 23BDO, 1,2-butanediol 12BDO, 1,3-butanediol 13BDO, 1,4-butanediol 14BDO.

Nous avons étudié les chemins réactionnels menant aux cétones et aux aldéhydes correspondants à deux déshydrogénations successives des fonctions alcools, ainsi que d'autres réactions en fonction des intermédiaires rencontrés. Les conformations de départ des isomères du butanediol ont été obtenus par la méthode décrite dans le chapitre *Méthodologie de chimie théorique et outils de la chemoinformatique*. Pour rappel, les conformations sont générées aléatoirement, toutes les configurations sont donc présentes. Seules les conformations les plus stables ou présentant un intérêt particulier (comme la présence d'une liaison hydrogène interne par exemple) seront

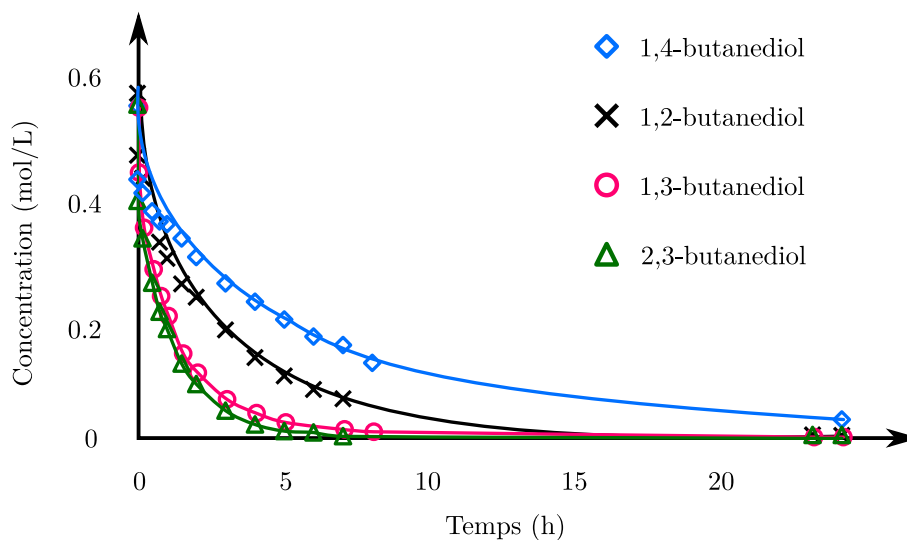


FIGURE 3.1 – Concentrations respectives des isomères du butanediol, dans l’eau, en fonction du temps dans un autoclave : 30 bar He, 210°C, 0.8% Pt/ZrO₂ (réactif/Pt = 5000), 5 pds % en réactif, NaOH/réactif = 1.5 Ces résultats proviennent du rapport de stage de master d’Aurélien Herbinski, effectué à l’IRCELYON

discutées. Les énergies qui seront discutées proviendront par défaut de calculs DFT incluant la dispersion et une interaction de solvant (eau) implicite PCM, dans le cas contraire la distinction sera précisée. Après une description des résultats obtenus pour chaque isomère nous discuterons de l’influence de l’espacement des fonctions hydroxyls sur la réactivité du butanediol ainsi que des perspectives que ces travaux ont ouvert.

Rappel des conditions de calcul

- modèle de surface de platine : *slab* 111, cellule 4x4, 4 couches
- code : VASP 5.3.6 [3-6]
- fonctionnelle : PBE [7, 8]
- forces de dispersion :dDsC [9, 10]
- solvant implicite : VASPsol PCM [11, 12]
- grille de points K : 3x3x1 pour les adsorbats, au point Γ pour les espèces en phase gaz
- énergie de coupure pour la base d'ondes planes : 400 eV
- optimisation géométrique : forces au maximum de 0.02 eV/Å
- optimisation électronique : 10^{-6} eV

Lors des réactions de déshydrogénation, les hydrogènes partants sont comptabilisés dans les énergies de réactions comme adsorbés sur des slabs de platine isolés. On définit l'énergie d'adsorption E_{ads} d'une espèce en phase gaz A comme :

$$E_{ads} = E_{A^*} - (E_A + E_{slab}) \quad (3.1)$$

avec A^* l'espèce adsorbée. Les énergies des états de transitions sont obtenues à partir de relations linéaires BEP [13].

3.2 2,3-butanediol

Nous commencerons par le 23BDO, cet isomère ne possède que des alcools secondaires et est symétrique, certains points seront donc plus détaillés que pour les autres isomères.

3.2.1 Adsorption

La conformation la plus stable du 23BDO en phase gaz est sa forme notée *A* présentant une liaison hydrogène interne entre les deux hydroxyles. La seconde conformation, notée *B* sans liaison hydrogène intramoléculaire est légèrement moins stable, de 0.08 eV. Ces deux conformères, montrés figure 3.2, proviennent d'un jeu de 12 conformations. Pour la suite de l'analyse nous garderons les notations *A* et *B* pour décrire aussi bien les structures en phase gaz que celle adsorbées, ainsi que les produits correspondants.

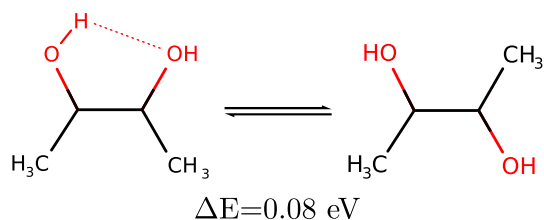


FIGURE 3.2 – 23BDO *A* à gauche, & *B* à droite, en phase gaz

Les modes d'adsorption de ces deux conformères sont également très proches en énergie, si l'on compare les énergies d'adsorption calculées avec et sans la solvation implicite de la figure 3.3, la tendance est conservée, mais le solvant PCM réduit

l'écart entre les deux conformations adsorbées de 0.07 eV dans le vide, à 0.03 eV avec le PCM. Il en va de même pour les conformères non adsorbés, l'écart de 0.13 eV dans le vide est réduit à 0.08 en PCM.

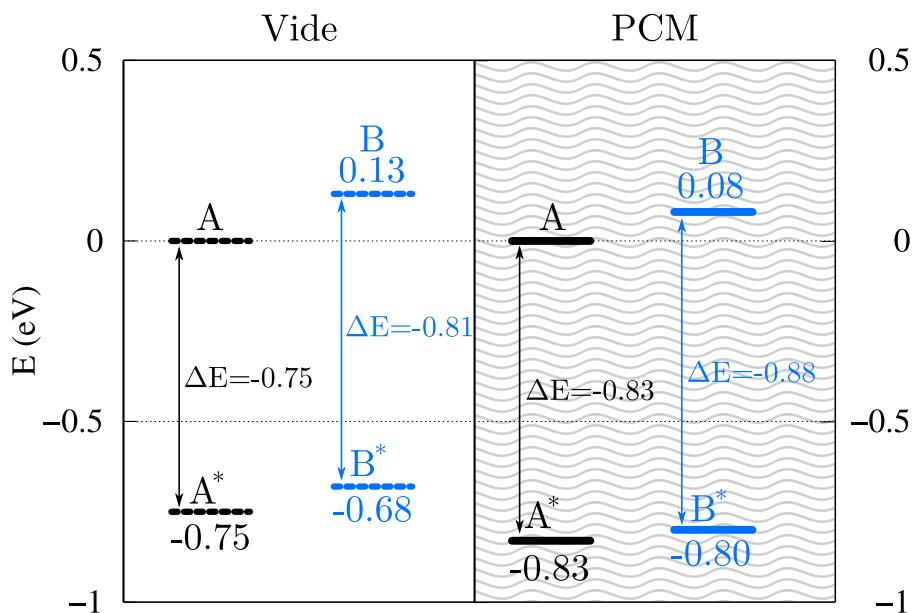


FIGURE 3.3 – Énergies d'adsorption des conformations *A* & *B* dans le vide à gauche, et avec la solvation implicite PCM à droite, la référence étant l'énergie de *A* non adsorbé respectivement dans le vide et avec le solvant PCM

*B** est alors moins défavorisée en présence de solvant implicite par rapport à *A** que dans le vide. L'hydroxyl non chimisorbé de *B** est orienté en direction du solvant PCM, comme montré à droite sur la figure 3.4, permettant ainsi une plus grande interaction solvant/soluté, compensant en partie la différence de stabilité entre *A** et *B**.

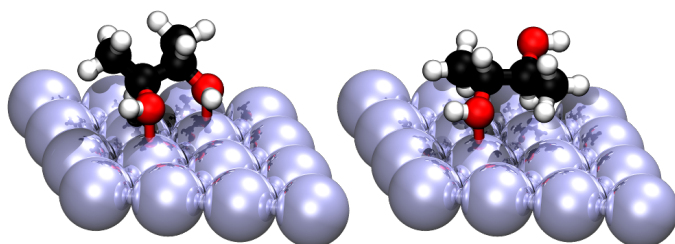


FIGURE 3.4 – 2,3-butanediol A^* à gauche & B^* à droite

Les écarts énergétiques étant très faibles, on peut considérer que les deux conformations A et B coexistent en phase gaz ainsi que leurs équivalents A^* et B^* sur la surface. Nous partirons donc de ces deux conformères comme réactifs pour la première déshydrogénation.

3.2.2 Première & seconde déshydrogénation

Le 23BDO possédant 2 fonctions alcools équivalentes, le seul produit que nous allons considérer sera l'acétoïne, les deux routes étudiées sont représentées en figure 3.5.

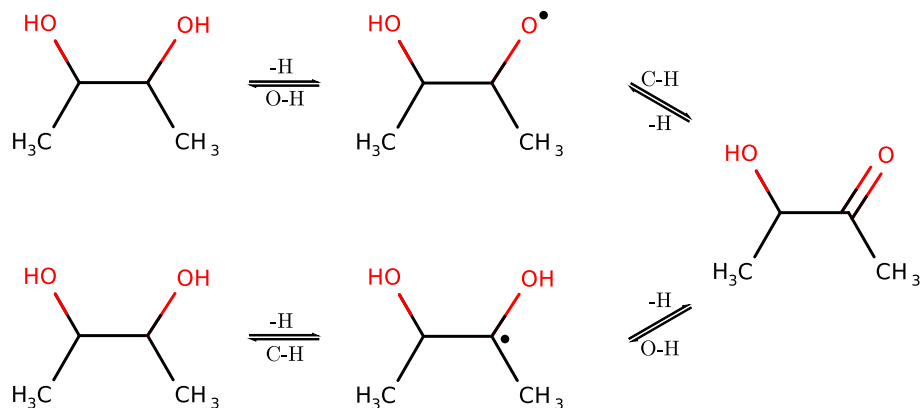


FIGURE 3.5 – 23BDO vers acétoïne

3.2.3 Première déhydrogénation

Les structures de 27 intermédiaires ont été optimisées, provenant des 12 conformations des 23BDO adsorbés, chacun de ces intermédiaires provient de la rupture d'une liaison O-H ou C-H $_{\alpha}$ (en α d'un hydroxyl). Les énergies relatives de ces intermédiaires sont représentées sur le graphique de la figure 3.6, avec comme point de référence l'intermédiaire le plus stable. Les ruptures O-H et C-H $_{\alpha}$ ont été représentées séparément sur ce graphique, ce qui permet de voir une très nette séparation entre les deux groupes de points. L'écart entre le *meilleur* intermédiaire O-H, soit le plus stable, et le *moins bon* intermédiaire C-H $_{\alpha}$ est de ≈ 0.3 eV.

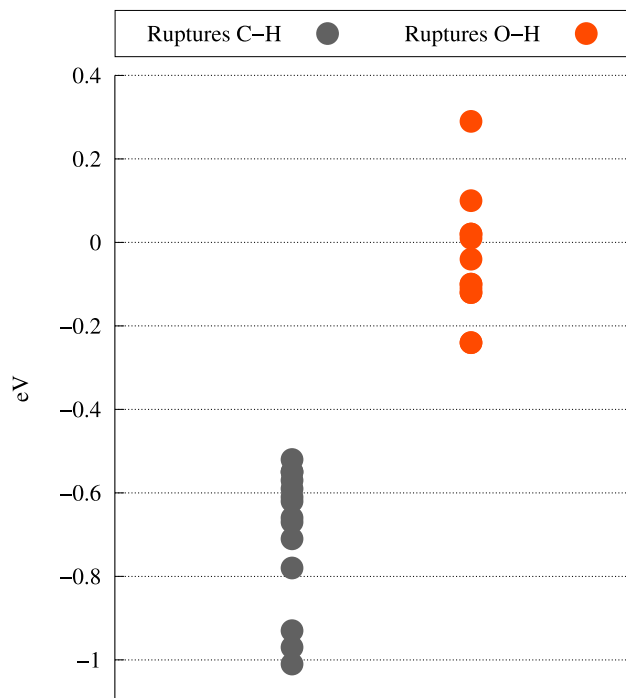


FIGURE 3.6 – Stabilités relatives au 23BDO non adsorbé A des intermédiaires du 23BDO ayant subi une rupture C-H $_{\alpha}$ /O-H

Les trois intermédiaires les plus stables, issus de ruptures C-H en position α d'un hydroxyl (C-H_α), sont très proches en énergie (≈ 0.08 eV), avec une conformation d'adsorption correspondant à celle du 23BDO A^* pour le plus stable, et de B^* pour les deux suivants (figure 3.7). La figure 3.8 représente les profils énergétiques des adsorptions suivies d'une rupture C-H_α des conformères A et B , et d'une rupture O-H pour A . Les énergies présentes sur ces profils sont référencées par rapport à A , soit le conformère le plus stable en phase gaz. Les énergies des états de transition (TS) entre le 23BDO adsorbé et les intermédiaire formés par une rupture C-H_α ou O-H, sont estimées par une relation BEP [13].

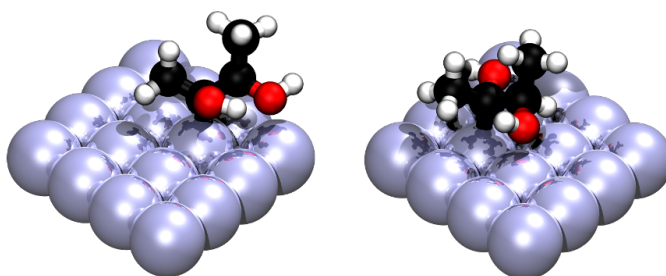


FIGURE 3.7 – Intermédiaires les plus stables après une rupture C-H_α sur A^* à gauche et B^* à droite
(seuls les deux plus stables sont représentés)

Pour les étapes d'adsorption, et pour la première rupture, la conformation A reste favorisée pour former un intermédiaire issu d'une rupture C-H_α , la rupture d'une liaison O-H en première déshydrogénation est quant à elle clairement défavorisée. Par la suite, nous ne considérerons donc plus les chemins réactionnels commençant par une rupture O-H. Une des étapes suivantes possibles est la rupture de liaison O-H de l'hydroxyl ayant subi la première déshydrogénation.

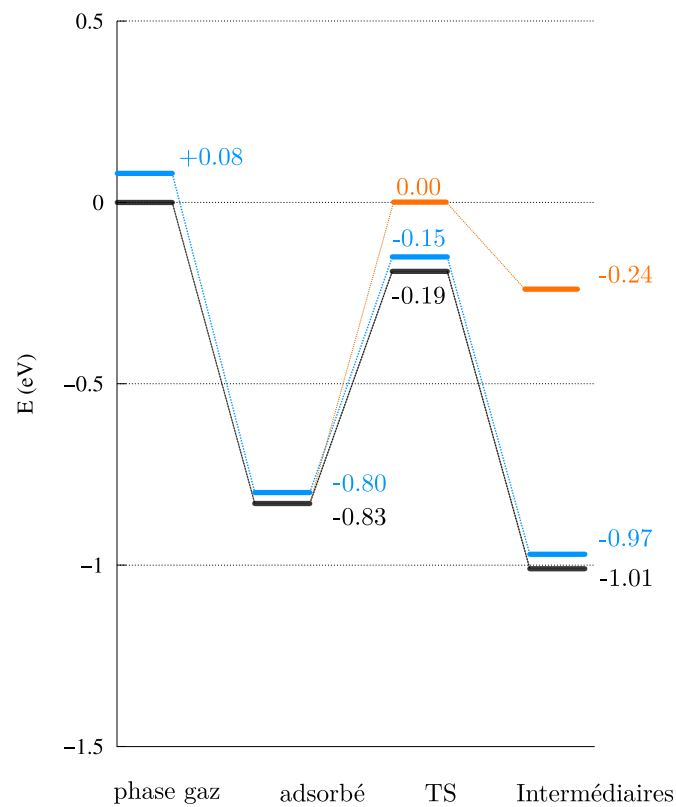


FIGURE 3.8 – Profil énergétique d’adsorption et de première rupture C-H $_{\alpha}$ de *A* en gris, de *B* en bleu, et d’une première rupture O-H sur *A* en orange

3.2.4 Seconde déshydrogénation

La rupture de la liaison O-H de l'hydroxyl conduit à la formation de la 3-hydroxybutanone (ou acétoïne), figure 3.9.

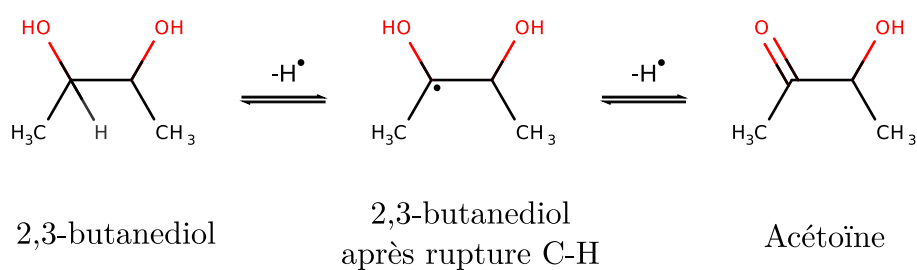


FIGURE 3.9 – Réaction de surface du 2,3-butanediol vers l'acétoïne (seule la conformation *A* est représentée ici)

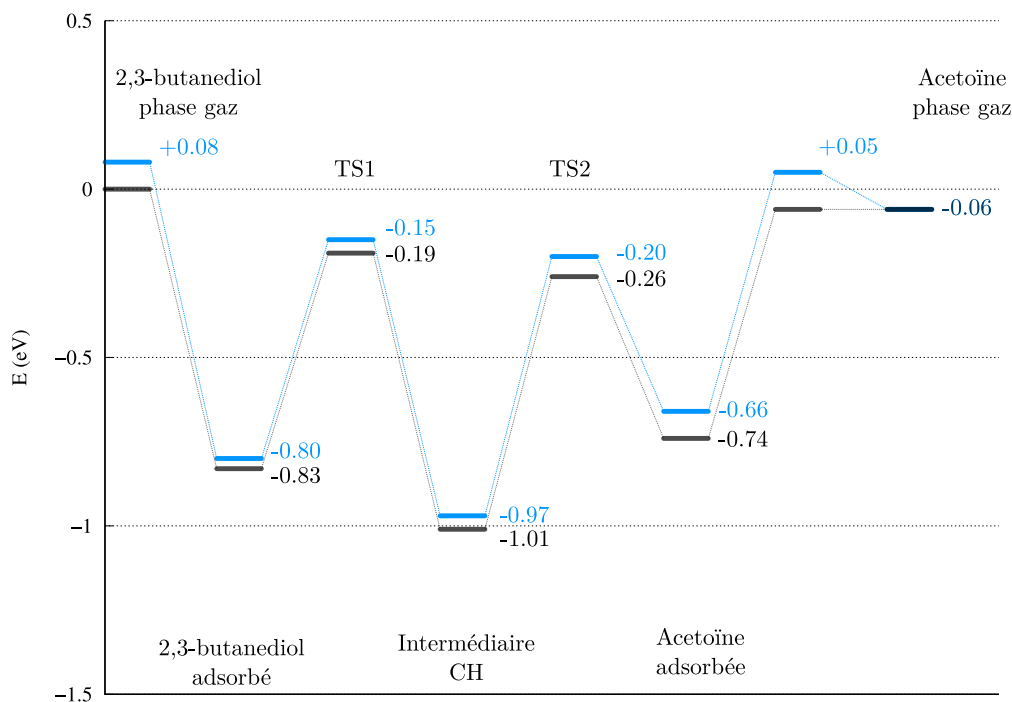


FIGURE 3.10 – Profils énergétique des réactions du 2,3-butanediol sur Pt(111) *A* en gris, et *B* en bleu, vers l'acétoïne

Au cours de la réaction du 23BDO vers l'acétoïne, figure 3.10, le chemin correspondant à la conformation A reste plus favorable, avec des différences d'énergie entre les conformations A^* et B^* contenues en dessous de 0.1 eV. À ce stade nous n'avons étudié que la formation de l'acétoïne, produit de la déshydrogénation par des ruptures de liaisons C-H suivies d'une rupture O-H, nous allons par la suite discuter d'autres possibilités.

3.2.5 Décomposition

Nous avons déterminé que la réaction du 23BDO sur une surface de Pt(111) conduisant à l'espèce intermédiaire la plus stable est une rupture C-H en position α d'un hydroxyl. Il importe maintenant de déterminer quelle serait la seconde étape, le scénario d'une rupture O-H a été étudiée en 3.2.4. Plutôt que de rompre une liaison O-H, l'on peut considérer la rupture de la deuxième C-H $_{\alpha}$, soit celle de l'hydroxyl voisin, figure 3.11. Nous avons également considéré d'autres possibilités comme des ruptures C-H en position β d'un hydroxyl, ainsi qu'une rupture C-C entre les carbones 2 et 3, les intermédiaires correspondants sont représentés en figure 3.12. On ne s'intéressera ici qu'aux structures correspondant au conformère A .

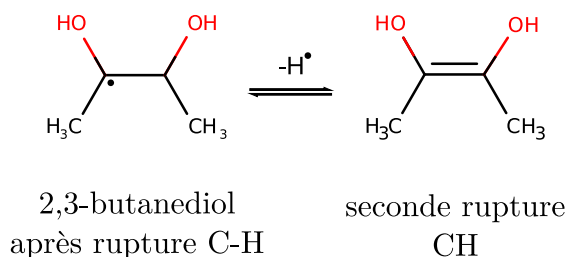


FIGURE 3.11 – Seconde rupture C-H $_{\alpha}$ vers un l'intermédiaire *bis-CH* à droite

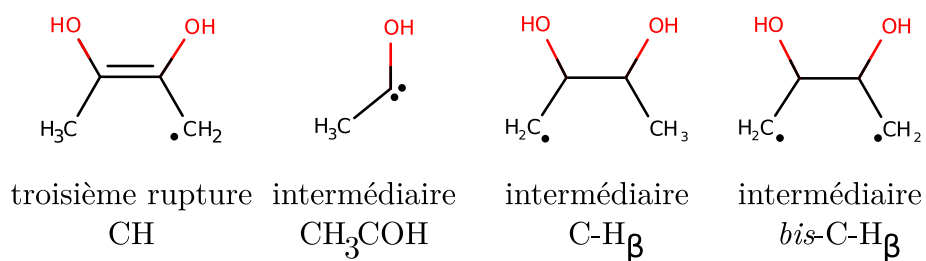


FIGURE 3.12 – Intermédiaires *ter*-CH, CH₃COH, C-H_β et *bis*-C-H_β

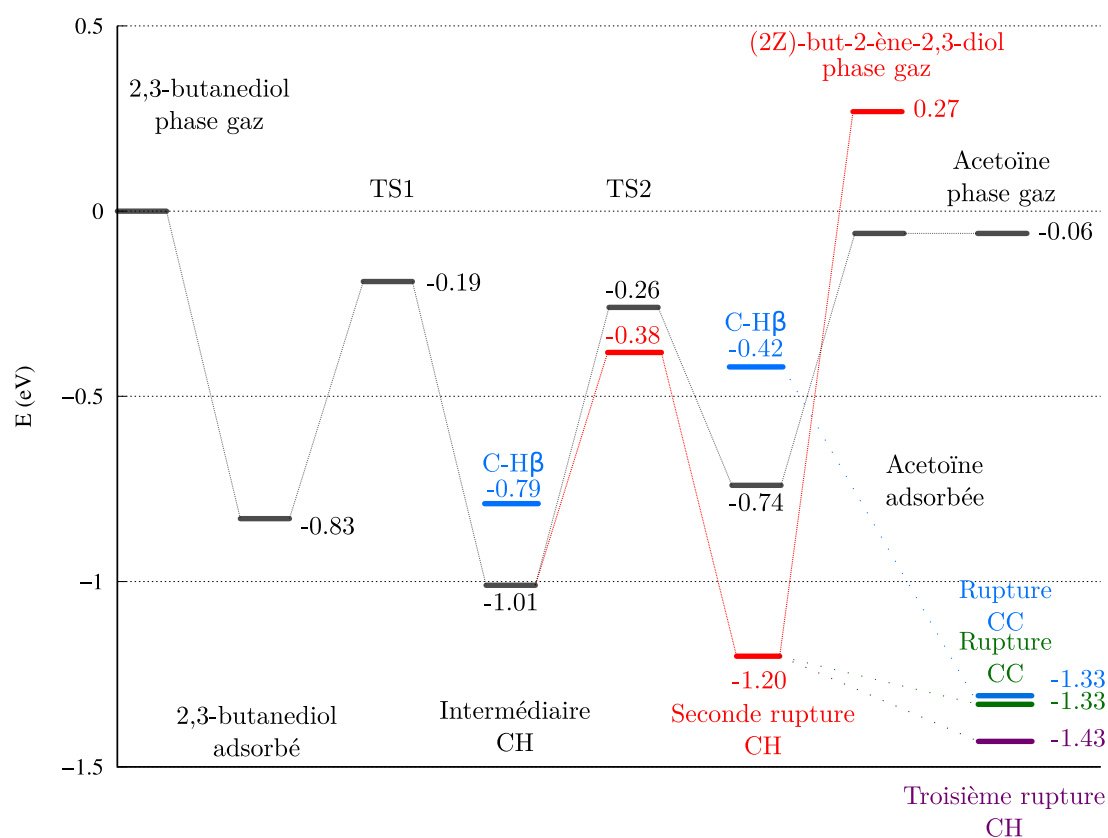


FIGURE 3.13 – Profil énergétique des réactions du 23BDO sur Pt(111) menant vers la formation de l'acétoïne en gris, du (2Z)-but-2-ène-2,3-diol en rouge, de deux intermédiaires *CH*₃COH en vert, et de l'intermédiaire *ter*-CH en violet. Les intermédiaires C-H_β et *bis*-C-H_β ainsi que les deux éthenols formés sont représentés en bleu

L'intermédiaire *bis-CH*, figure 3.11, est fortement adsorbé à la surface et peut conduire à la formation d'un intermédiaire encore plus stable après la rupture d'une liaison C-H $_{\beta}$ (figure 3.12), la rupture de la liaison C-C entre les deux alcools est également favorable d'un point de vue thermodynamique. Les chemins réactionnels de la figure 3.13 montre les stabilités relatives de ces intermédiaires. Ceci oriente la réaction vers une décomposition du 23BDO.

Le 23BDO peut conduire à la formation de deux éthenols. Un intermédiaire correspondant à l'étape précédant la rupture C-C, ayant subi deux ruptures C-H $_{\beta}$, voir figure 3.12 *bis-C-H $_{\beta}$* est moins stable de 0.78 eV que le *bis-CH*. La formation de deux énols est aussi favorable d'un point de vue thermodynamique que la rupture C-C consécutive à deux ruptures C-H $_{\alpha}$ représentée figure 3.13, à -1.33 eV. Le chemin réactionnel passant par les deux intermédiaires C-H $_{\beta}$ n'est pas favorable thermodynamiquement, cependant les produits (éthenols adsorbés) sont stables (-1.33 eV), il serait donc intéressant de déterminer les états de transitions des ruptures C-H $_{\beta}$ et C-C de cette réaction. Dans tous les cas, les intermédiaires de surface formés sont trop fortement adsorbés, et finiraient donc par décomposer entièrement le 23BDO.

Le 23BDO est similaire à l'éthylène glycol à deux groupements méthyl près. Des travaux complets réalisés par M. Faheem *et al.* [2] sur l'éthylène glycol ont montré que d'un point de vue énergétique, les intermédiaires réactionnels issus d'une première rupture C-H $_{\alpha}$ étaient plus stables, ce qui est en accord avec nos résultats sur le 23BDO. La différence d'énergie entre les intermédiaires O-H et C-H $_{\alpha}$ que nous obtenons, est de 0.77 eV pour le 23BDO, et de 0.78 eV pour l'éthylène glycol [2]. En

ce qui concerne l'état de transition de la première rupture, la rupture d'une liaison O-H de l'éthylène glycol est plus favorable de 0.05 eV, alors que pour le 23BDO c'est la barrière de la rupture C-H $_{\alpha}$ qui est plus basse de 0.19 eV (estimée par une relation BEP [13]). À la différence de l'éthylène glycol, la rupture C-H $_{\alpha}$ sur le 23BDO conduit à la formation d'un radical secondaire, plus stable qu'un primaire, notre résultat paraît donc raisonnable. Les énergies mentionnées provenant des travaux de Faheem *et al.* [2] proviennent de simulations DFT, incluant une correction au point zéro et un modèle de solvant implicite.

Des études sur la décomposition de l'éthanol [14] et du glycerol [15], montrent que l'énergie d'activation de la rupture d'une liaison C-C entre en compétition avec les ruptures O-H et C-H seulement après plusieurs déshydrogénations successives, et lorsque l'un des produits de la réaction est le monoxyde de carbone. Bien qu'ici la réaction semble se diriger vers une décomposition complète, il serait intéressant de déterminer si la tendance est la même pour le 23BDO, il faudrait donc étudier l'ensemble des intermédiaires possibles ainsi que les états de transition correspondants.

3.3 1,2-butanediol

De la même manière que pour le 23BDO, les conformations en phase gaz du 1,2-butanediol (12BDO) avec et sans liaison hydrogène intramoléculaire sont proches en énergie (≈ 0.07 eV). L'influence sur les profils énergétiques est également du même ordre de grandeur, pour des raisons de simplicité nous ne considérerons donc que les structures comportant une liaison hydrogène interne lorsque cela s'applique.

Contrairement au 23BDO, le 12BDO comporte deux fonction alcools non équivalentes, il convient ici de déterminer laquelle des deux, primaire ou secondaire, est la plus réactive. Deux déshydrogénation successives ciblées sur les fonctions alcools nous orientent vers la formation soit du 2-hydroxybutanal (HBA), soit de la 1-hydroxybutan-2-one (HBO). Nous avons considéré quatre chemins réactionnels conduisant vers l'aldéhyde HBA et la cétone HBO. La figure 3.14 montre les deux possibilités étudiées pour la formation de l'aldéhyde HBA, en passant soit par une rupture O-H puis C-H $_{\alpha}$, ou bien C-H $_{\alpha}$ puis O-H sur l'hydroxyl primaire. Les mêmes scénarios pour l'hydroxyl secondaire sont représentés en figure 3.15.

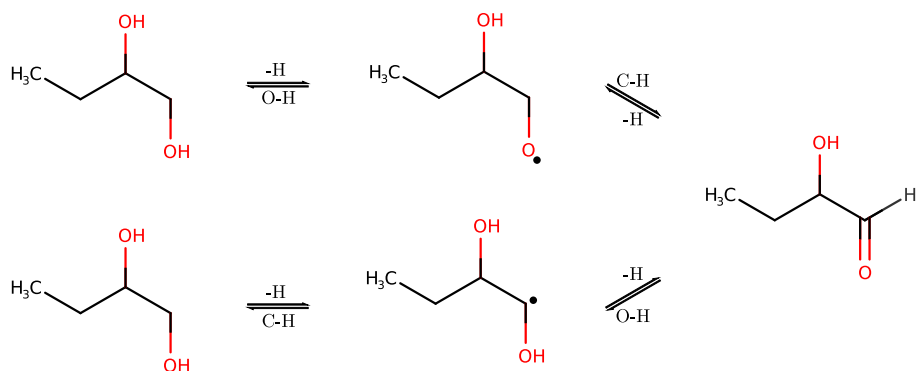


FIGURE 3.14 – 12BDO vers HBA

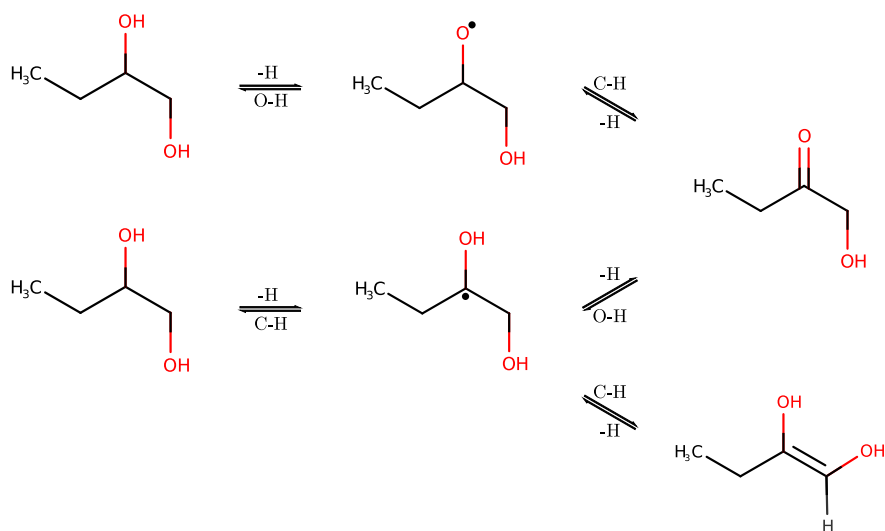


FIGURE 3.15 – 12BDO vers HBO et le (1Z)-prop-1-ène-1,2-diol

3.3.1 Réactivité primaire et secondaire

La figure 3.16 représente les stabilités relatives des 4 intermédiaires de surface du 12BDO par rapport à la référence du 12BDO en phase gaz. Ces quatre structures résultent d'une rupture C-H_α ou O-H, soit sur l'hydroxyl primaire soit sur le secondaire. Comme pour le 2,3-butanediol, les intermédiaires C-H_α sont largement favorisés par

rapport aux O-H, ≈ 0.8 eV, avec un intermédiaire alkyl primaire légèrement plus favorable que l'alkyl secondaire (de 0.05 eV). Ces résultats ne permettent pas de déterminer lequel des deux hydroxyls, primaire ou secondaire, est le plus réactif.

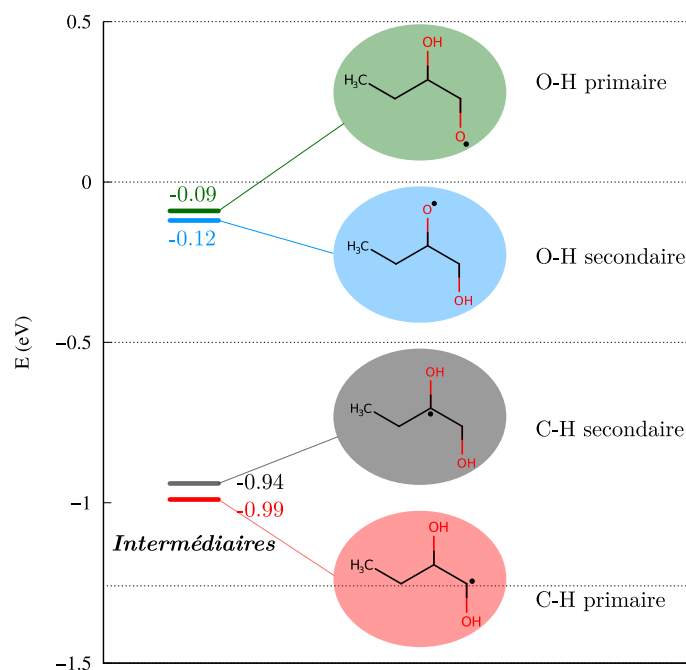


FIGURE 3.16 – Énergies relatives des intermédiaires de surface du 12BDO par rapport au 12BDO en phase gaz

Le profil réactionnel en figure 3.17 représente les quatre scénarios évoqués précédemment de l'adsorption du 12BDO jusqu'à la désorption, soit du HBA, soit de la HBO. Le produit vers lequel se dirige la réaction est déterminé par la nature de la première déshydrogénation ; hydroxyl primaire vers aldéhyde, secondaire vers cétone.

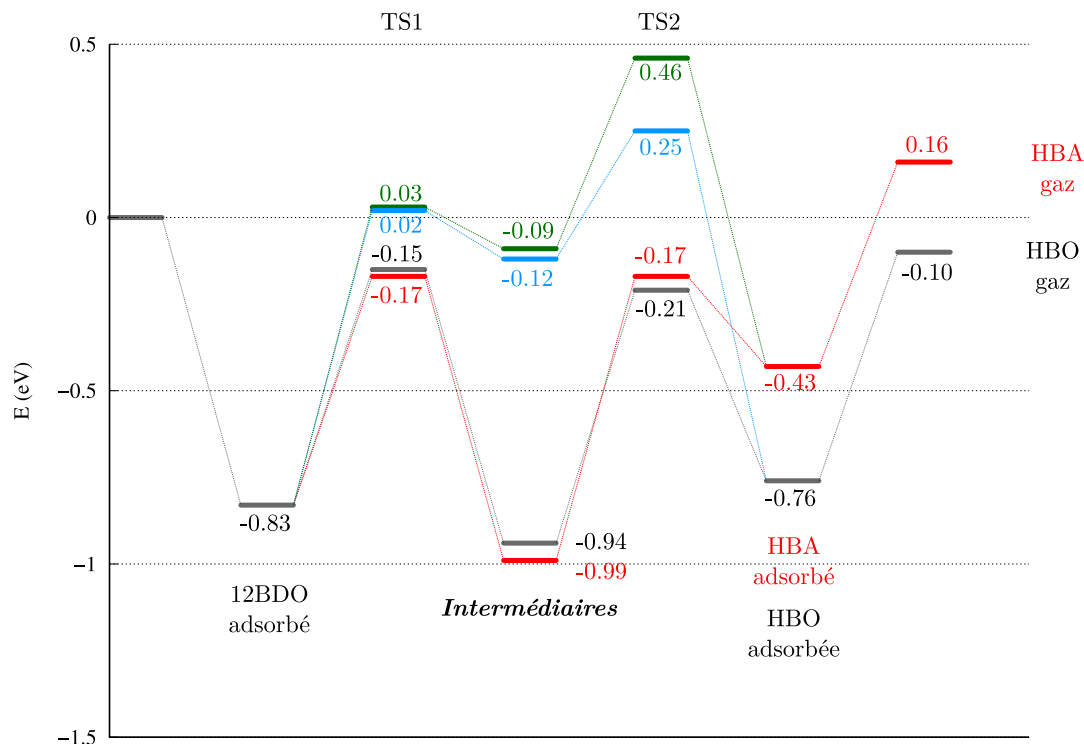


FIGURE 3.17 – Réactions de surface du 12BDO vers HBO ou HBA
 $C-H_{\alpha}$ secondaire puis O-H secondaire en gris, $C-H_{\alpha}$ primaire puis O-H primaire en rouge, O-H secondaire puis $C-H_{\alpha}$ secondaire en bleu, O-H primaire puis $C-H_{\alpha}$ primaire en vert

Le produit thermodynamique est ici la cétone. Cependant l'intermédiaire le plus stable conduit à la formation de l'aldéhyde. Les deux états de transitions correspondant sont très proches (0.02 eV), nous pouvons donc considérer que les deux produits sont en compétition. Comme pour le 23BDO, les chemins passant par un alkoxy en premier intermédiaire sont défavorables, nous ne nous intéresserons donc plus à ces chemins par la suite.

3.3.2 Décomposition du 1,2-butanediol

En partant des mêmes intermédiaires, ceux issus d'une première rupture C-H $_{\alpha}$ ou O-H, peuvent conduire à la formation du (1Z)-prop-1-ène-1,2-diol sur la surface, en rompant successivement les deux liaisons C-H $_{\alpha}$. L'énergie de désorption est indiquée sur la figure 3.18 à titre indicatif. En effet, une fois cette espèce de surface formée, il est très probable que l'adsorbat continue de se décomposer, l'énergie de désorption étant très élevée (1.43 eV).

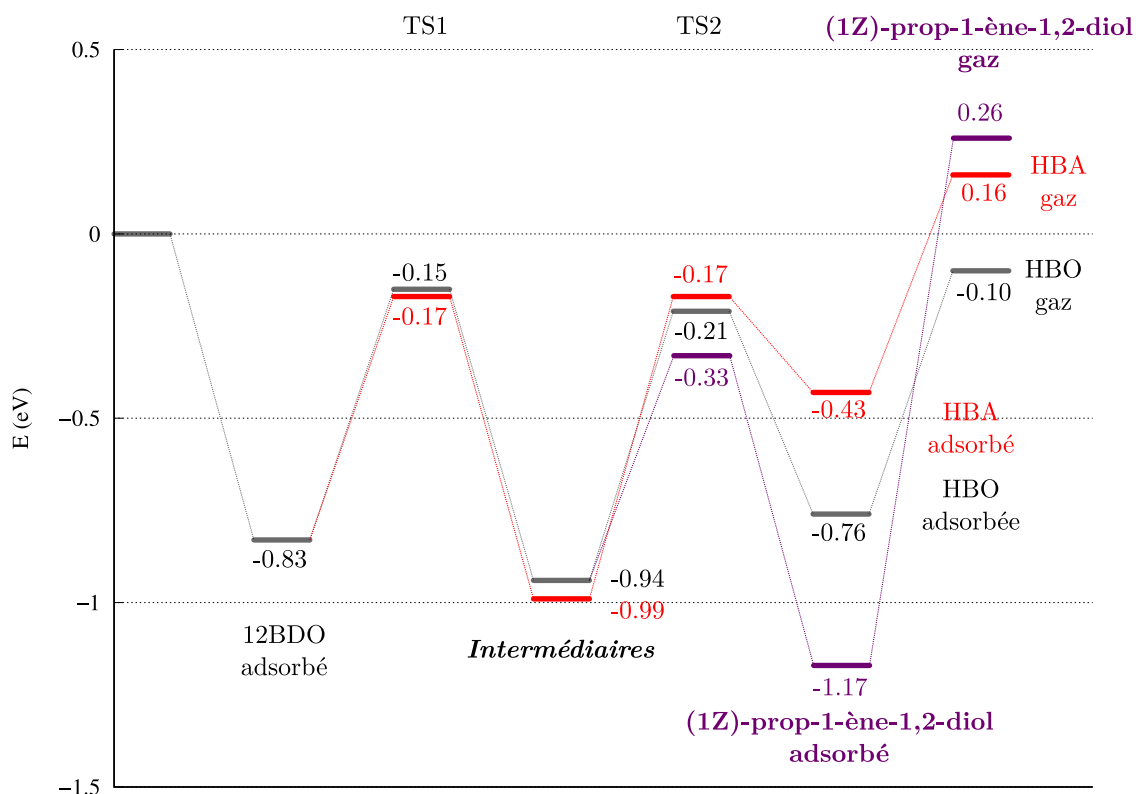


FIGURE 3.18 – Réactions de surface du 12BDO vers HBO ou HBA
C-H $_{\alpha}$ secondaire puis O-H secondaire en gris, C-H $_{\alpha}$ primaire puis O-H primaire en rouge puis deux C-H $_{\alpha}$ successives en violet

3.4 1,3-butanediol

3.4.1 Adsorption

La topologie du 1,3-butanediol (13BDO) permet la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire par un cycle à 6 membres. Par rapport aux 1,2 et au 2,3 butanediols, l'espacement entre les fonctions alcools change. La différence d'énergie pour la phase gaz est faible, soit 0.06 eV, mais l'écart se porte à 0.16 eV entre deux conformations d'adsorption A^* et B^* .

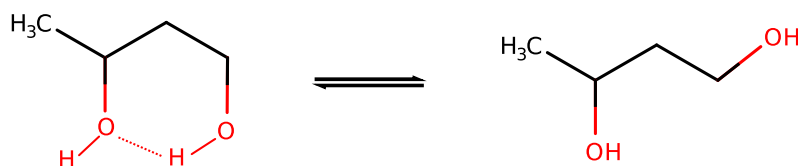


FIGURE 3.19 – 13BDO A & B

La conformation B adsorbée (sans liaison hydrogène intramoléculaire), ne présente qu'un seul oxygène chimisorbé, une conformation de type B avec deux oxygène chimisorbés est moins stable de 0.24 eV par rapport à A . La déstabilisation de B^* par rapport à A^* , sur la surface, ne provient donc pas de la perte d'une interaction O-Pt, mais bien de la formation de la liaison hydrogène intramoléculaire par un cycle à 6 membres. Le modèle de solvation que nous utilisons ici ne décrit pas les interactions

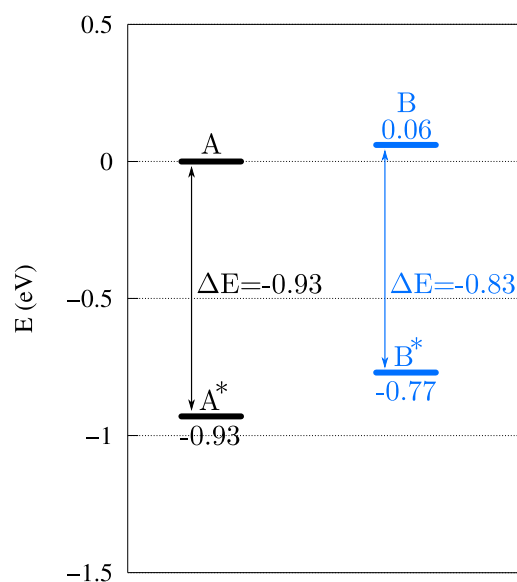


FIGURE 3.20 – Adsorption du 13BDO *A* & *B*

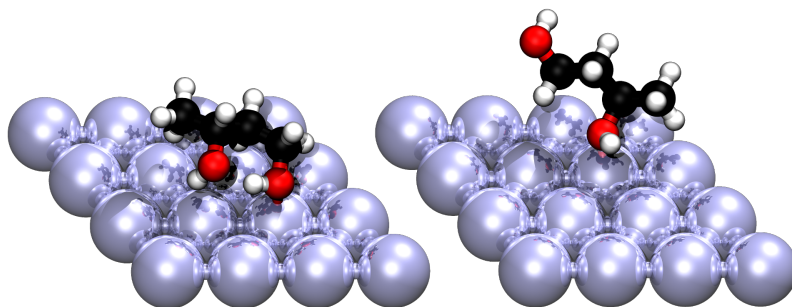


FIGURE 3.21 – Conformation *A** à gauche, et *B** à droite du 13BDO adsorbées

explicite eau / soluté, la compétition entre une liaison hydrogène intramoléculaire et avec l'eau n'est donc que partiellement décrite. L'utilisation de solvation explicite serait ici pertinente et permettrait de déterminer plus finement ces effets, et donc la différence de stabilité en solution des conformations *A** & *B** (et *A* & *B*).

3.4.2 Première & seconde déshydrogénation

Les mêmes types de réactions ont été étudiées que pour le 1,2-butanediol, par une première déshydrogénation C-H_α ou O-H, avec ici la formation soit du 3-hydroxybutanal (3HBA), figure 3.22, ou bien de la 4-hydroxybutan-2-one (4HBO) figure 3.23.

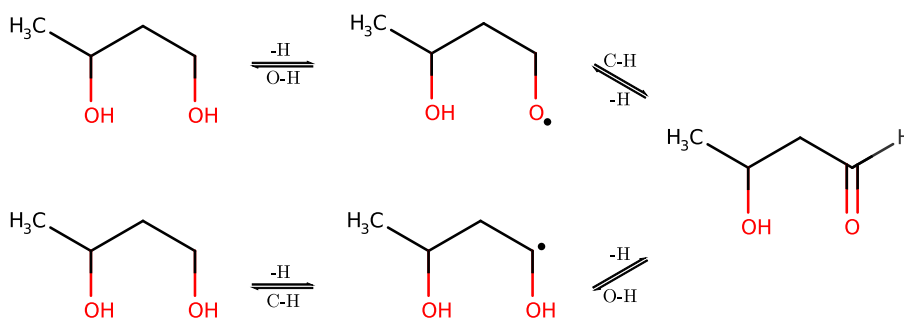


FIGURE 3.22 – 13BDO vers 3HBA

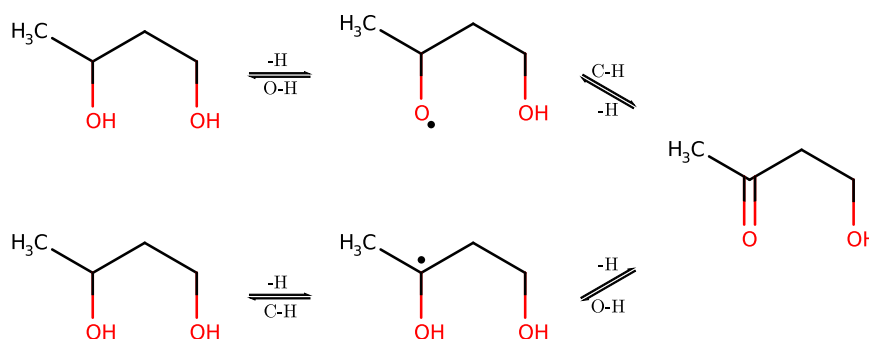


FIGURE 3.23 – 13BDO vers 4HBO

La figure 3.24 montre les stabilités relatives des intermédiaires du 13BDO après une première déshydrogénation en différentes positions. Comme pour les 2,3 & 1,2 BDO, les intermédiaires C-H $_{\alpha}$ sont plus stables que les intermédiaires O-H. Il n'y a cependant pas d'écarts significatifs entre les primaires et les secondaires.

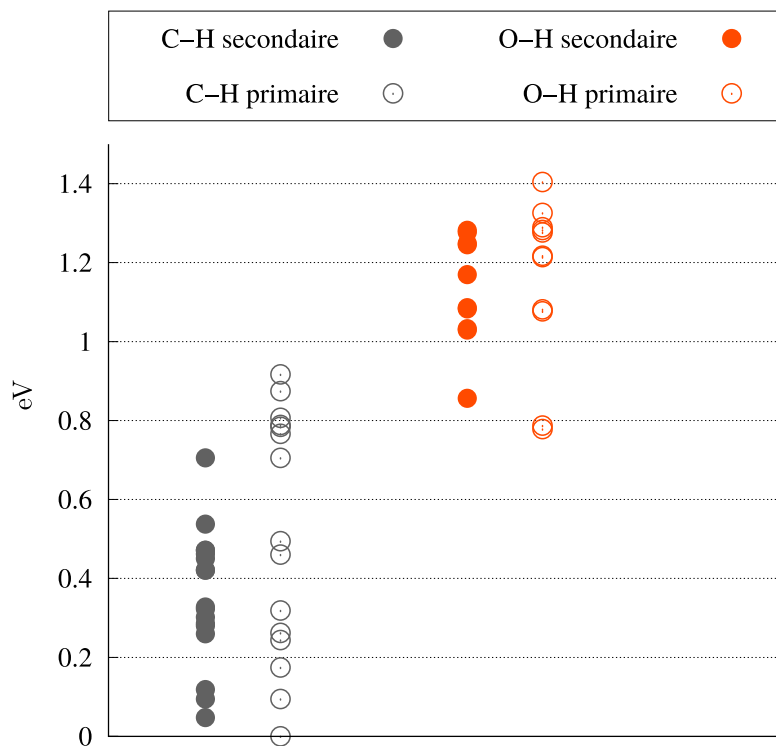


FIGURE 3.24 – Stabilités relatives des intermédiaires du 13BDO
C-H $_{\alpha}$ secondaire en gris plein, C-H $_{\alpha}$ primaire en gris vide, O-H secondaire en orange plein, O-H primaire en orange vide

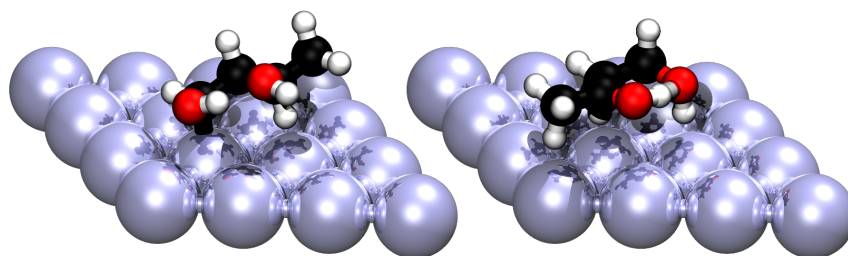


FIGURE 3.25 – Intermédiaires du 13BDO après une rupture C-H $_{\alpha}$ primaire à gauche, et secondaire à droite

Les deux intermédiaires issus d'une rupture C-H $_{\alpha}$, figure 3.25, les plus stables sont de conformation *A*, avec le primaire plus stable de 0.05 eV que le secondaire. Les intermédiaires issus de ruptures O-H sont plus hauts en énergies, comme représenté en figure 3.26.

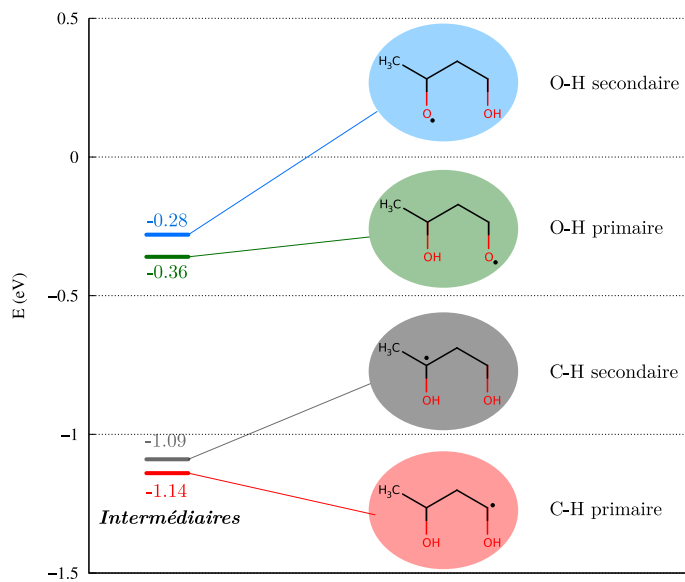


FIGURE 3.26 – Intermédiaires de surface du 13BDO

Les chemins réactionnels menant vers la formation du 3HBA et du 4HBO sont représentés sur la figure 3.27. De la même manière que pour les 2,3 et 1,2 butanediols, une première rupture C-H $_{\alpha}$ est plus favorable qu'une rupture O-H.

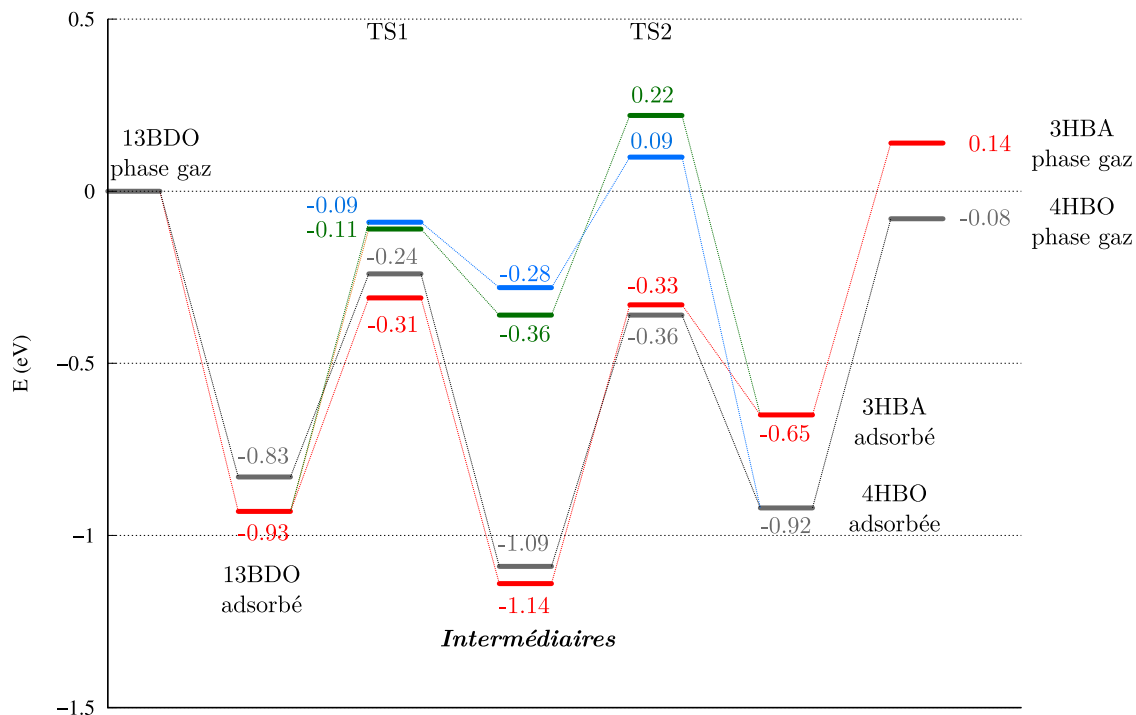


FIGURE 3.27 – Réactions de surface de 13BDO vers 3HBA ou 4HBO
C-H $_{\alpha}$ secondaire puis O-H secondaire en gris, C-H $_{\alpha}$ primaire puis O-H primaire en rouge, O-H secondaire puis C-H $_{\alpha}$ secondaire en bleu, O-H primaire puis C-H $_{\alpha}$ primaire en vert

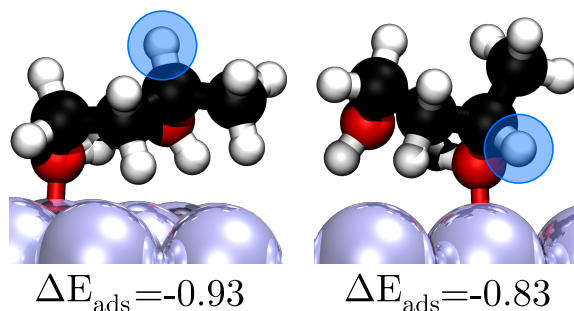


FIGURE 3.28 – Conformations d’adsorptions du 13BDO menant à une rupture $C - H_{\alpha}$ primaire à gauche et secondaire à droite, l’hydrogène en α de l’alcool secondaire est entouré en bleu

Deux énergies d’adsorption du 13BDO sont représentées en figure 3.27, la conformation la plus stable à -0.93 eV n’étant pas géométriquement compatible avec une rupture $C-H_{\alpha}$ secondaire, car l’hydrogène en α de l’alcool secondaire n’a pas accès à la surface, comme montré en figure 3.28. La conformation compatible avec une rupture $C - H_{\alpha}$ secondaire est moins stable de 0.10 eV, il y a donc une sélectivité en fonction du mode d’adsorption.

3.4.3 Décomposition du 1,3-butanediol

Pour les isomères précédents (23BDO et 12BDO), nous avons vu qu’une seconde rupture C-H conduisait à un intermédiaire très fortement adsorbé. Ici, une seconde rupture $C-H_{\alpha}$ sur l’alcool secondaire après la $C-H_{\alpha}$ sur l’alcool primaire forme un intermédiaire *bis-CH*, figure 3.29, à -1.37 eV de la référence en phase gaz, figure 3.30.

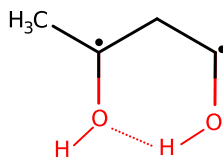


FIGURE 3.29 – Intermédiaire *bis-CH*

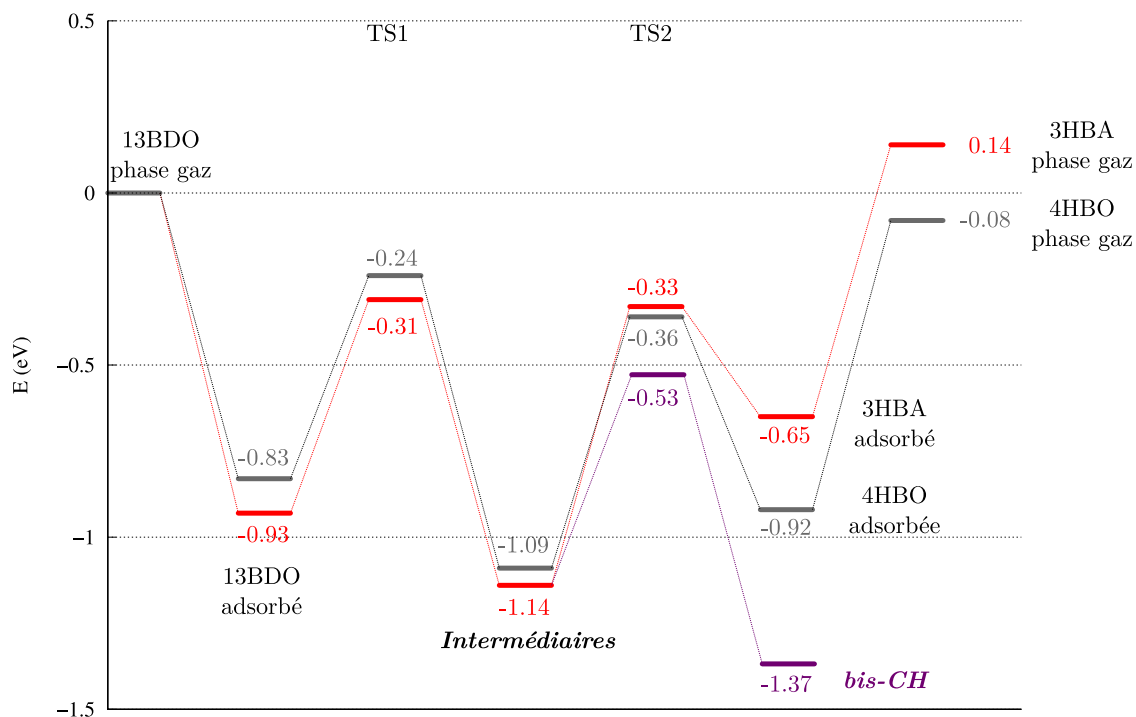


FIGURE 3.30 – Réactions de surface de 13BDO vers 3HBA ou 4HBO
 C-H_α secondaire puis O-H secondaire en gris, C-H_α primaire puis O-H primaire en rouge, C-H_α primaire puis C-H_α secondaire en violet

Comme pour le 23BDO et le 12BDO, la formation de l'aldéhyde ou de la cétone correspondante est largement défavorisée par rapport à celle d'un intermédiaire ayant subi deux ruptures C-H. Cet intermédiaire ne peut pas se désorber étant donné qu'il s'agit d'un radical, ce qui mène donc vers une décomposition du 13BDO.

3.5 1,4-butanediol

3.5.1 Adsorption

La conformation du 14BDO en phase gaz, et adsorbée, la plus stable présente une liaison hydrogène intramoléculaire, la différence d'énergie entre les deux conformères, figure 3.31, reste du même ordre de grandeur que pour les autres isomères, c'est à dire ici 0.10 eV en phase gaz et 0.17 eV adsorbée à la surface (figure 3.32).

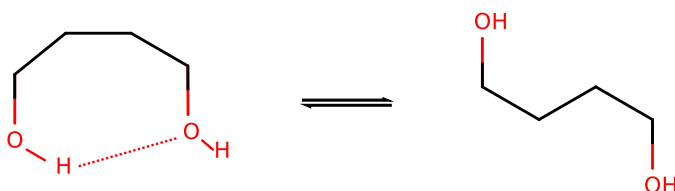


FIGURE 3.31 – Conformations A à gauche, et B à droite du 14BDO

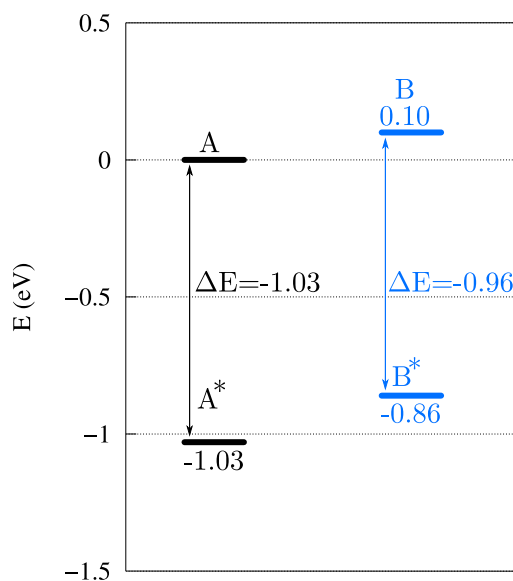


FIGURE 3.32 – Adsorption du 14BDO A & B

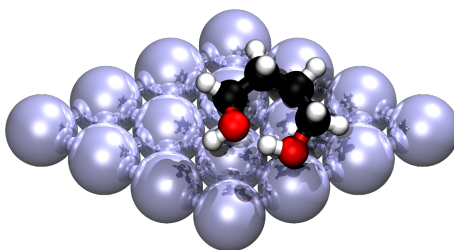


FIGURE 3.33 – 14BDO A^*

Si l'on regarde les mêmes réactions que pour les autres isomères, c'est-à-dire la formation de l'aldéhyde correspondant, soit le γ -hydroxybutanal (GHBA), par une première rupture O-H ou C-H $_{\alpha}$, comme illustré en figure 3.34, les tendances sont les mêmes que pour les autres isomères, avec une première rupture C-H $_{\alpha}$ fortement favorisée par rapport à une première rupture O-H, figure 3.35.

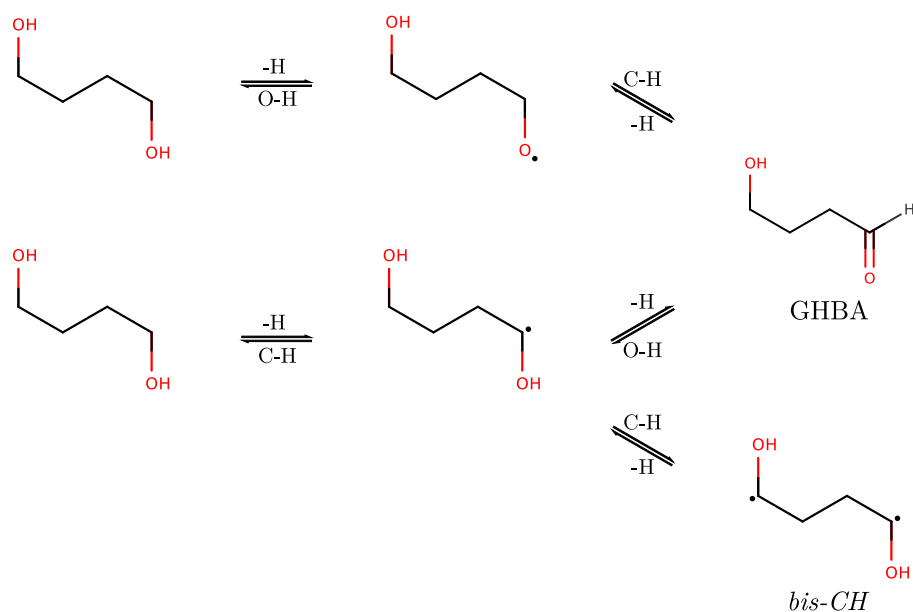


FIGURE 3.34 – 14BDO vers GHBA ou *bis-CH*

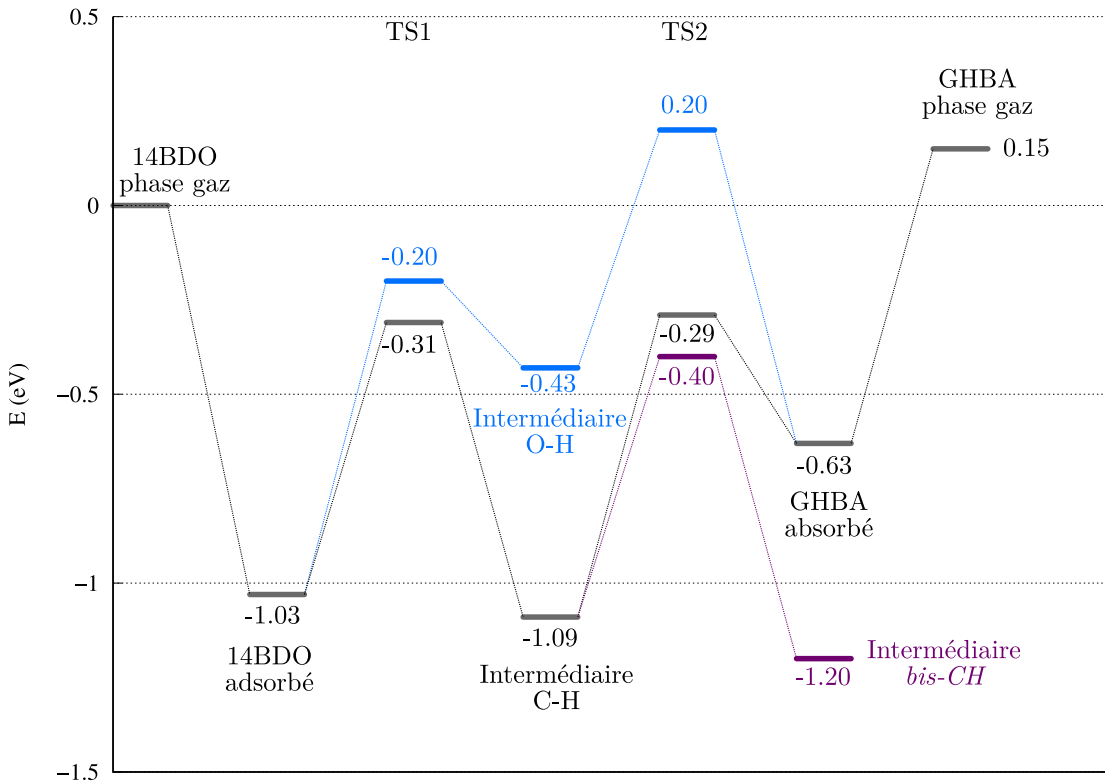


FIGURE 3.35 – Réactions de surface du 14BDO vers le GHBA par une première rupture C-H $_{\alpha}$ puis O-H en gris, par une première rupture O-H puis C-H $_{\alpha}$ en bleu, et vers l'intermédiaire *bis-CH* en violet

Une seconde rupture C-H $_{\alpha}$ conduit à la formation de l'intermédiaire *bis-CH* bien plus stable que le GHBA de 0.57 eV, ce qui n'oriente pas la réaction vers la formation de l'aldéhyde.

3.5.2 Vers la formation d'un cycle

La γ -butyrolactone (GBL) est produite industriellement par hydrogénation d'anhydride maléique ou succinique (figure 3.36) [16-18], ainsi qu'à partir 1,4-butanediol (14BDO), figure 3.37. Des méthodes en catalyse homogène [19] et hétérogène [20-22] sont utilisées.

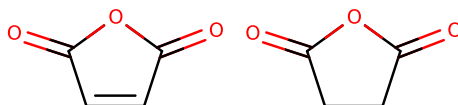


FIGURE 3.36 – Anhydride maléique à gauche et succinique à droite

Produire de la GBL à partir des anhydrides en figure 3.36 est moins intéressant d'un point de vue environnemental, car l'on consomme de l'hydrogène, alors qu'en utilisant le 14BDO, il y a production d'hydrogène.

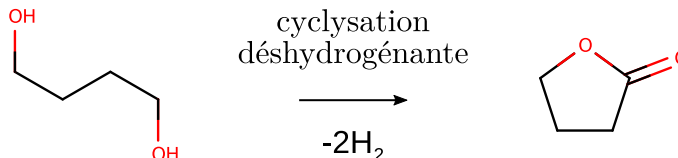


FIGURE 3.37 – Conversion du 14BDO en GBL

Le mécanisme de cyclisation déshydrogénante du 14BDO vers la GBL n'a pas été étudié en détail, la figure 3.38 représente la thermodynamique de la réaction d'adsorption du 14BDO, et de la désorption de la GBL, les hydrogènes sont pris en compte comme adsorbés sur des *slabs* séparés.

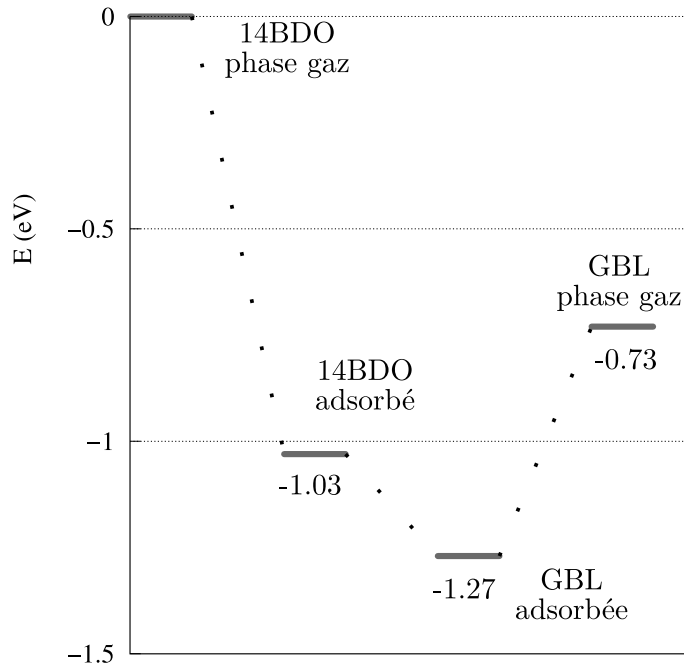


FIGURE 3.38 – Thermodynamique de la réaction directe du 14BDO vers la GBL (avec 4 hydrogènes de surface)

3.6 Discussion

Cette étude avait pour objectif de comprendre l'influence de l'espacement des fonctions alcools de polyols sur leur réactivité en catalyse hétérogène sur une surface de platine (111). Nous avons utilisé les 4 isomères de position du butanediol comme molécules modèles pour ce faire. Les résultats expérimentaux auxquels nous avons accès apportent une information concernant la vitesse de conversion de ces isomères en présence d'un catalyseur au platine (figure 3.1 section 3.1), avec dans l'ordre de vitesse de conversion croissante : $23\text{BDO} \approx 13\text{BDO} > 12\text{BDO} > 14\text{BDO}$.

La figure 3.39 représente les chemins réactionnels de 4 isomères considérés vers l'aldéhyde ou la cétone correspondante après deux déshydrogénations, pour chaque isomère le chemin le plus favorable a été représenté. En comparant ces chemins réactionnels, il apparaît que le 14BDO est plus fortement adsorbé à la surface que les autres isomères. Les deux isomères ayant l'énergie d'adsorption la plus faible sont les 12BDO et le 23BDO. Le conformère adsorbé le plus stable est systématiquement celui avec une liaison hydrogène interne. L'adsorption se voit renforcée pour le 13BDO et le 14BDO par la présence de cette liaison. Ces deux isomères ont le même espacement entre leurs fonctions alcools, alors le 13BDO et le 14BDO peuvent former des liaisons hydrogènes au sein, respectivement, d'un cycle à 6 et à 7 membres. Nous avons vu que pour le 12BDO et le 23BDO, que les différences d'énergie entre les conformations d'adsorption avec et sans liaison hydrogène intramoléculaire, restaient inférieures à 0.1 eV (0.07 eV pour le 12BDO et 0.03 eV pour le 23BDO). Au contraire, si les différences d'énergie restent faibles pour les conformations en phase gaz pour le 13BDO et

le 14BDO (0.06 eV et 0.10 eV respectivement), elles deviennent importantes pour les conformations d'adsorptions (0.16 eV et 0.17 eV). Un espacement entre les fonctions alcools de plus d'un rang sur une chaîne carbonée favorise donc l'adsorption de ces diols, ainsi qu'un renforcement des liaisons hydrogènes comme étudié sur le glycérol [1, 23, 24].

L'adsorption semble un paramètre clé pour comprendre l'influence de l'espacement des fonctions alcools sur la réactivité des isomères de position du butanediol, cependant cette information seule ne permet pas d'expliquer les différences de vitesse de conversion observées. Nous avons également vu que la conformation d'adsorption peut déterminer le produit de la réaction, comme c'est le cas pour le 13BDO qui en fonction de cette dernière peut favoriser la formation de la cétone ou de l'aldéhyde correspondant. Si l'on regarde maintenant les énergies d'activation de la première rupture, la plus grande barrière correspond à la rupture C-H $_{\alpha}$ du 14BDO, avec 0.72 eV, suivie de celle du 12BDO à 0.66 eV, et celles des 13BDO et 23BDO sont équivalentes à 0.62 et 0.64 eV. Cet ordre correspond assez bien à celui des vitesses de conversion expérimentales. Il reste encore à trouver quels sont les autres paramètres complémentaires pour conclure sur cette influence.

La tendance est la même concernant les intermédiaires après une première rupture C-H $_{\alpha}$, à la différence près que l'intermédiaire du 13BDO est ici plus stable que celui du 14BDO. Les intermédiaires primaires sont plus stables que les intermédiaires secondaires (à l'exception du 23BDO pour lequel il n'est pas possible de former un intermédiaire primaire). Les produits des réactions représentées en figure 3.39,

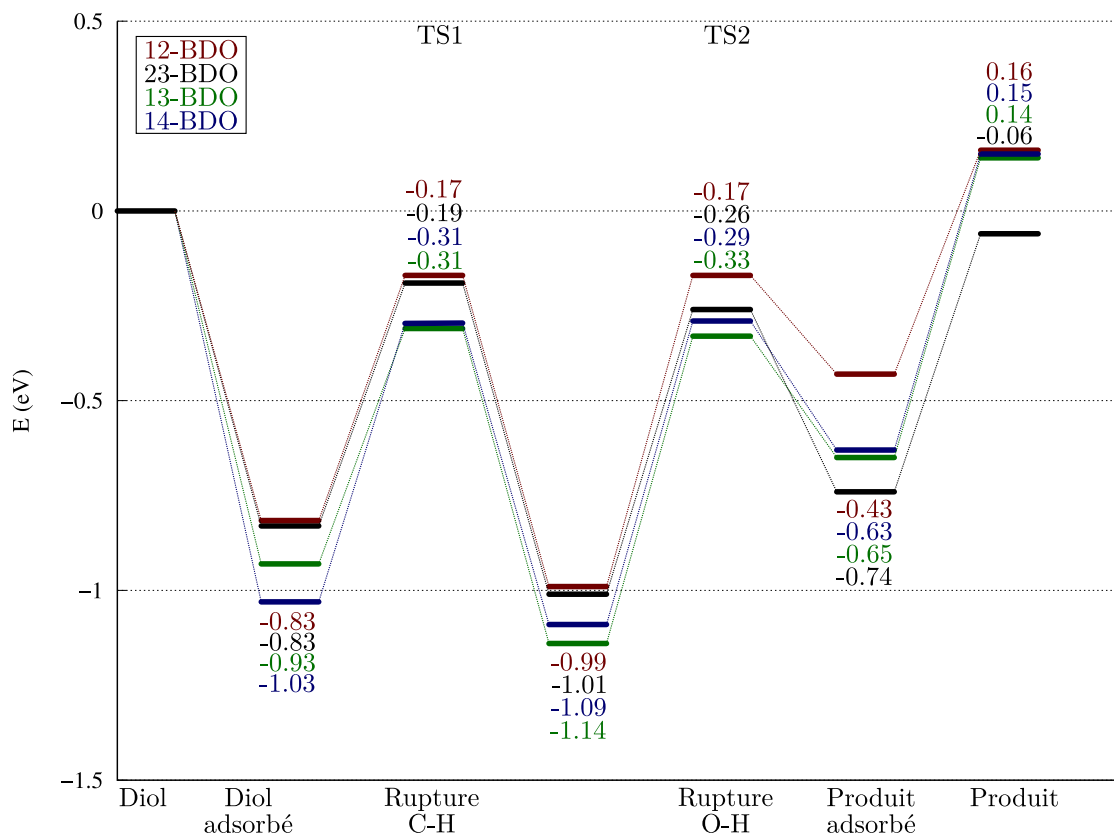


FIGURE 3.39 – Chemins réactionnels du 12BDO en rouge, du 23BDO en noir, du 13BDO en vert et du 14BDO en bleu, vers le l'aldéhyde ou la cétone correspondante la plus stable après une rupture C-H_α puis une rupture O-H. Les énergies sont relatives à la meilleure conformation non adsorbée de chaque isomère

sont les aldéhydes correspondants, ainsi que la cétone pour le 23BDO. Les produits cétones sont plus stables que les aldéhydes, l'ordre de stabilité des produits ne suit plus le même ordre, avec la cétone issue du 23BDO plus stables que les aldéhydes des autres isomères, le produit issu du 12BDO reste quant à lui moins stable que les autres, alors ceux des 13BDO et 14BDO sont équivalents.

En ce qui concerne les perspectives qu'ouvrent ces travaux, il serait en premier lieu intéressant de prendre en compte la solvation explicite des espèces de surface, afin de pouvoir conclure sur la compétition entre les liaisons hydrogènes avec l'eau, et dans le cycle intramoléculaire. Ensuite, comme les états de transitions des ruptures O-H et C-H $_{\alpha}$ sont moins éloignés que pour les autres isomères, un calcul d'état de transition avec assistance d'une molécule d'eau pourrait déterminer laquelle des deux ruptures est la plus facile d'un point de vue cinétique.

En ce qui concerne les produits après deux déshydrogénations, les cétones correspondantes sont plus stables sur la surface et en phase gaz que les aldéhydes. Dans tous les cas, la prise en compte explicite du solvant semble être indispensable, dans la mesure où les capacités des réactifs à s'adsorber et des produits à se désorber peuvent potentiellement changer drastiquement, comme nous le verrons par la suite dans le chapitre consacré à la solvation explicite.

Nous n'avons ici étudié que quelques possibilités, d'autres intermédiaires et produits tels que les énols, seraient intéressants, ces derniers ne faisant pas par exemple parti du réseau réactionnel de l'éthylène glycol, qui a déjà été largement couvert par d'autres études [2]. Cependant le grand nombre de possibilités auraient un coût de calcul très important, il nous faudrait donc des méthodes permettant de rationaliser et de sélectionner des étapes et intermédiaires clés. Cette étude ne permet pas de conclure sur la sélectivité et la réactivité des polyols en catalyse hétérogène, en phase aqueuse, sur platine, mais nous pouvons tirer des informations utiles pour poursuivre et réfléchir au développement de méthodes à plus grande échelle.

Ainsi, nous pouvons orienter les recherches vers les intermédiaires issus d'une première rupture C-H $_{\alpha}$ des fonctions alcools primaires, puis vers la formations d'énols et de ruptures C-C favorisées par la formation d'énols (de la même manière que la formation de CO favorise des ruptures C-C dans le réseau de l'éthylène glycol). Des calculs sont en cours pour déterminer quelles étapes sont les plus favorables pour y parvenir. Des calculs d'états de transition seraient également intéressants dans certains cas, comme dans l'exemple de la figure 3.40, où la formation de deux énols par une rupture C-C après une deux ruptures C-H $_{\beta}$ est susceptible d'être favorable, par analogie avec les ruptures C-C des réseaux de l'éthanol et l'éthylène glycol, où la formation de fragments CO est stabilisante. La détermination d'états de transitions semblables est également en cours. Par la suite, il serait intéressant d'évaluer la solvation explicite sur les étapes et intermédiaires clés.

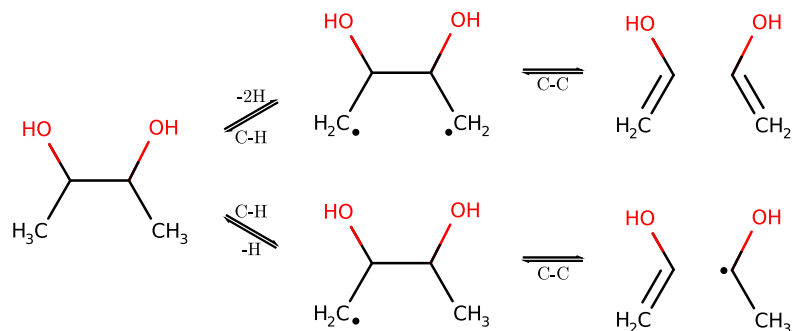


FIGURE 3.40 – Formation de deux énols après une double rupture C-H $_{\beta}$ puis une rupture C-C sur le 23BDO en haut, puis formation d'un énol et d'un intermédiaire CH_3CHOH après une rupture C-H $_{\beta}$ puis une rupture C-C en bas

Références

- [1] F. AUNEAU, C. MICHEL, F. DELBECQ, C. PINEL, P. SAUTET, “Unravelling the Mechanism of Glycerol Hydrogenolysis over Rhodium Catalyst through Combined Experimental–Theoretical Investigations”, *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 14288-14299.
- [2] M. FAHEEM, M. SALEHEEN, J. LU, A. HEYDEN, “Ethylene glycol reforming on Pt(111) : first-principles microkinetic modeling in vapor and aqueous phases”, *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 8242-8256.
- [3] G. KRESSE, J. HAFNER, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558-561.
- [4] G. KRESSE, J. HAFNER, “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium”, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251-14269.
- [5] G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15-50.
- [6] G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169-11186.
- [7] J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.

-
- [8] J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, “Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]”, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396-1396.
- [9] S. N. STEINMANN, C. CORMINBOEUF, “A generalized-gradient approximation exchange hole model for dispersion coefficients”, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 134, 044117.
- [10] S. N. STEINMANN, C. CORMINBOEUF, “Comprehensive Benchmarking of a Density-Dependent Dispersion Correction”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, 7, 3567-3577.
- [11] K. MATHEW, R. SUNDARARAMAN, K. LETCHWORTH-WEAVER, T. A. ARIAS, R. G. HENNIG, “Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways”, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 140, 084106.
- [12] M. FISHMAN, H. L. ZHUANG, K. MATHEW, W. DIRSCHKA, R. G. HENNIG, “Accuracy of exchange-correlation functionals and effect of solvation on the surface energy of copper”, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 245402.
- [13] J. ZAFFRAN, C. MICHEL, F. DELBECQ, P. SAUTET, “Towards more accurate prediction of activation energies for polyalcohol dehydrogenation on transition metal catalysts in water”, *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6, 6615-6624.
- [14] P. FERRIN, D. SIMONETTI, S. KANDOI, E. KUNKES, J. A. DUMESIC, J. K. NØRSKOV, M. MAVRIKAKIS, “Modeling Ethanol Decomposition on Transition
-

-
- Metals : A Combined Application of Scaling and Brønsted-Evans-Polanyi Relations”, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 5809-5815.
- [15] B. LIU, J. GREELEY, “Decomposition Pathways of Glycerol via C–H, O–H, and C–C Bond Scission on Pt(111) : A Density Functional Theory Study”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 19702-19709.
- [16] H. J. MERCKER, F. PAPE, J. SIMON, A. H. ans M. HESSE, U. KOHLER, R. DOSTALEK, C. F. ERDBRUGGER, D. KRATZ, BASF DE, US Patent US6093677A, **1997**.
- [17] E. M. MILLER, “Process for producing gamma-butyrolactone”, **1973**, General Electric Co., US Patent US05331530.
- [18] T. ICHIKI, K. MORI, S. SUZUKI, H. UENO, K. KOBAYASHI, “Process for the preparation of gamma-butyrolactone”, **1991**, Tonen Chemical Corporation, US Patent US5210229.
- [19] T. USHIKUBO, Y. HARA, K. WADA, “Catalytic activities of niobium oxide for the liquid-phase hydrogenation of maleic anhydride and hydration of succinonitrile”, *Catalysis Today* **1993**, *16*, 525-535.
- [20] N. ICHIKAWA, S. SATO, R. TAKAHASHI, T. SODESAWA, K. INUI, “Dehydrogenative cyclization of 1,4-butanediol over copper-based catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **2004**, *212*, 197-203.
- [21] G. L. CASTIGLIONI, M. FERRARI, A. GUERCIO, A. VACCARI, R. LANCIA, C. FUMAGALLI, “Chromium-free catalysts for selective vapor phase hydrogenation
-

-
- of maleic anhydride to gamma-butyrolactone”, *Catalysis Today* **1996**, *27*, 181-186.
- [22] X. LI, Y. CUI, X. YANG, W.-L. DAI, K. FAN, “Highly efficient and stable Au/Mn₂O₃ catalyst for oxidative cyclization of 1,4-butanediol to gamma-butyrolactone”, *Applied Catalysis A : General* **2013**, *458*, 63-70.
- [23] C. MICHEL, F. AUNEAU, F. DELBECQ, P. SAUTET, “C–H versus O–H Bond Dissociation for Alcohols on a Rh(111) Surface : A Strong Assistance from Hydrogen Bonded Neighbors”, *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 1430-1440.
- [24] C. MICHEL, F. GOLTL, P. SAUTET, “Early stages of water/hydroxyl phase generation at transition metal surfaces - synergetic adsorption and O-H bond dissociation assistance”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 15286-15290.

Chapitre 4

Exploration : solvation explicite

4.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 3 sur la réactivité des butanediols, que l'un des paramètres clés pour comprendre la réactivité de ce types de molécules sur une surface, est la formation de liaisons hydrogènes intramoléculaires. Nous n'avons pas encore traité les interactions intermoléculaires avec les molécules d'eau, c'est que nous allons voir dans ce chapitre. Les modèles de solvation implicite comme le solvant PCM ne donnent qu'une approximation des effets électrostatiques du solvant. Ce qui peut être suffisant dans certains cas où la formation d'interactions spécifiques avec le solvant n'est pas possible. Dans notre cas, le solvant est l'eau, et il peut donc y avoir des interactions de type liaison hydrogène intermoléculaires, où les molécules d'eau peuvent alors être immobilisées ce qui peut entraîner un changement non négligeable d'un point de vu électrostatique ou entropique. D'autre part, cela

peut potentiellement inverser les ordres de stabilités des conformations A et B vues en chapitre 3.

Il existe des méthodes comme l'intégration thermodynamique ou la perturbation d'énergie libre, en mécanique moléculaire, qui permettent de prendre en compte ces interactions [1]. La prise en compte du solvant explicite pour des systèmes périodiques présente de nombreuses difficultés techniques, il n'existe par exemple pas encore de champ de force permettant de décrire les interactions de polyols à l'interface platine/eau. Cependant un champ de force décrivant les interactions entre l'eau et la platine a été développé dans ce sens [2, 3].

4.1.1 Contexte

Cette thèse fait parti d'un projet financé conjointement par l'ANR et la NSF, son équivalent aux États-Unis. Un partenaire de ce projet, basé à l'Université de Californie, San Diego, fait partie de l'équipe de développement du logiciel AMBER [4]. L'un des aspects de ce projet est le développement d'un champ de force pour décrire les interactions de polyols à une interface platine/eau, pour le code AMBER. Le champ de force GLYCAM06 [5] est déjà paramétrisé dans ce code et permet déjà la description de grands polyols en solution.

La méthode de calcul que nous souhations utiliser est similaire à celle décrite par *Steinmann et al.* [1], et est détaillée dans la section 2.4 du chapitre 2. Il s'agit de calculer la géométrie du système adsorbé au niveau DFT, puis de calculer une différence d'énergie libre de solvation par mécanique moléculaire, avec les charges

atomiques provenant de la DFT. Les positions du système adsorbé sont ici gelées, et les molécules de solvant, ici l’eau, sont échantillonnées par dynamique moléculaire.

Le problème qui se pose, outre le développement du champ de force, est la mise en place des outils informatiques et la gestion du processus de calcul. La plus grande partie du problème se situe au niveau de la génération des fichiers d’entrées pour les calculs de mécanique moléculaire. Le but est ici de développer une interface entre un code de calcul DFT, ici VASP [6-9], et un code de mécanique moléculaire, soit AMBER.

4.2 Mise en place

Dans le cas d’un calcul de DFT avec VASP, la génération des fichiers d’entrées est relativement simple et rapide, dans le sens où les seules informations géométriques nécessaires sont les positions des atomes. Pour un calcul de mécanique moléculaire, il faut préciser la topologie du système ainsi que le type de chaque atome, et la géométrie de départ. Nous avons vu dans le chapitre de méthodologie qu’un calcul d’intégration thermodynamique se fait à plusieurs fenêtres alchimiques différentes, chacune de ces fenêtres est en soit un calcul de dynamique moléculaire. Le nombre de fenêtre est de l’ordre de 10. Il faut multiplier ce nombre de simulations par 3, car chaque fenêtre alchimique subit 3 étapes distinctes pour des raisons de stabilité numérique. Si l’on veut faire une seule transformation alchimique, il faut donc effectuer au minimum 30 simulations, et ce pour une seule conformation.

Le but est d'utiliser cette méthode sur un grand nombre de conformations afin par exemple, de capturer les différences d'énergie libre de solvation entre une structure avec une liaison hydrogène inter ou intramoléculaire. Il faut donc dans un premier temps rationaliser la génération des fichiers d'entrées afin de pouvoir au maximum l'automatiser. Mais en premier lieu il convient de se familiariser avec les outils et la manière de travailler pour générer ces fichiers. C'est dans cette optique que je suis allé travailler dans le groupe d'Andreas Götz, à San Diego. Cela m'a permis d'apprendre rapidement à mener des simulations de dynamique moléculaire complexes, d'en comprendre les subtilités, et donc, de savoir quels étaient les points clés pour le développement d'une interface entre VASP et AMBER.

Le développement de cette interface est l'objectif d'une collaboration scientifique avec Paul Clabaut, qui effectue son projet long de recherche au sein du laboratoire, dans le cadre de sa 4ème année à l'ENS de Lyon. C'est donc lui qui a pris en main le développement de l'interface *SolvHybrid*, figure 4.1, au cours duquel j'ai pu participer à son encadrement, entre VASP et AMBER.

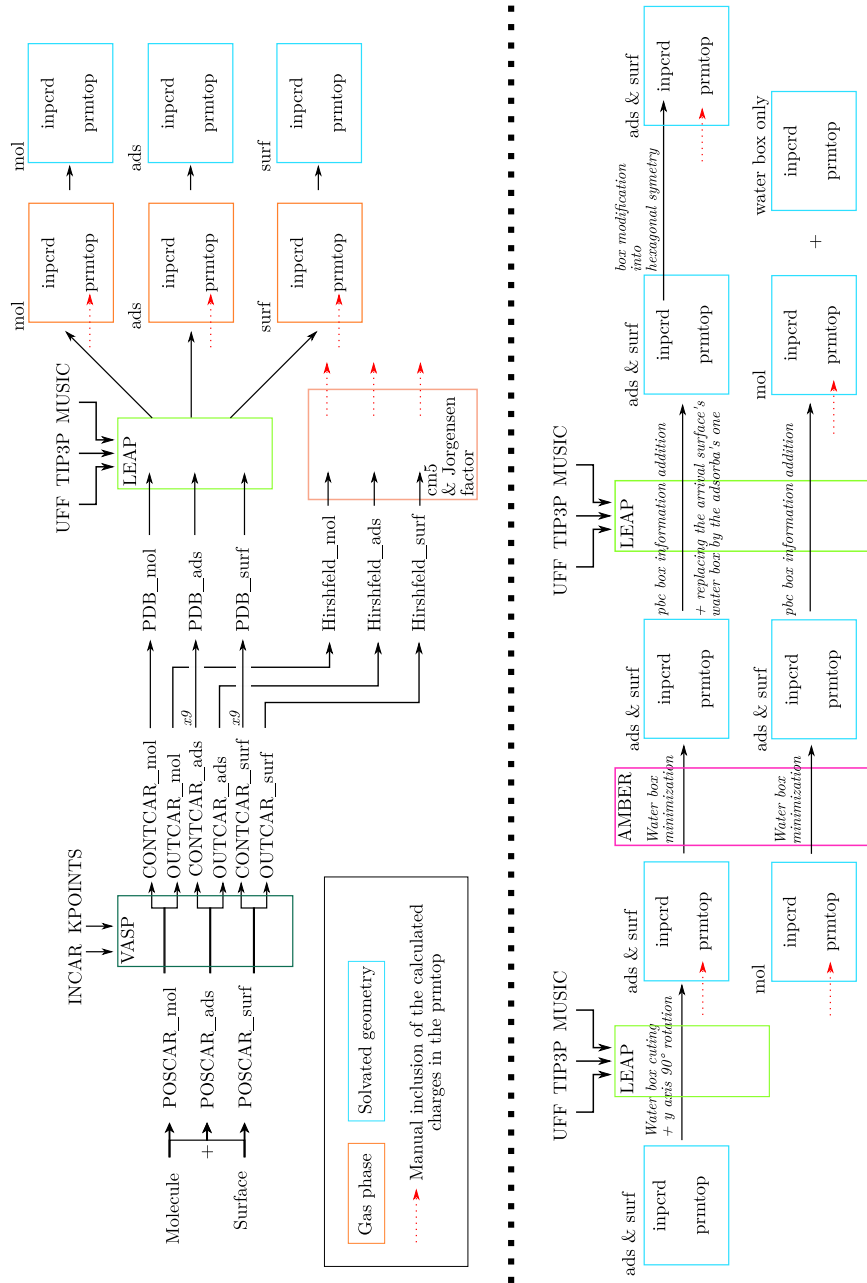


FIGURE 4.1 – Schéma de principe de l'interface SolvHybrid

4.3 Résultats

La figure 4.2 représente les différences d'énergies libres de désorption de différents conformères du 1,3-butanediol (13BDO), ainsi que des cétones et des aldéhydes correspondants après deux déshydrogénations. Les conformations prises en compte ont été sélectionnées sur plusieurs critères. Des critères énergétiques, à savoir les conformères les plus et les moins fortement adsorbés, et les plus et le moins fortement solvatés (par le modèle PCM), ainsi que des critères géométriques tels que la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire ou le mode d'adsorption (présence ou non d'une interaction O-Pt).

Les énergies en rouge sont obtenues par différences d'énergies en phase gaz, l'ajout de la contribution du solvant calculée (par intégration thermodynamique) avec Solv-Hybrid, permet d'obtenir les différences d'énergie en vert. Celles-ci représentent donc le ΔG de désorption de l'adsorbat correspondant, en présence d'eau. Les énergies en bleu correspondent aux résultats avec le modèle PCM.

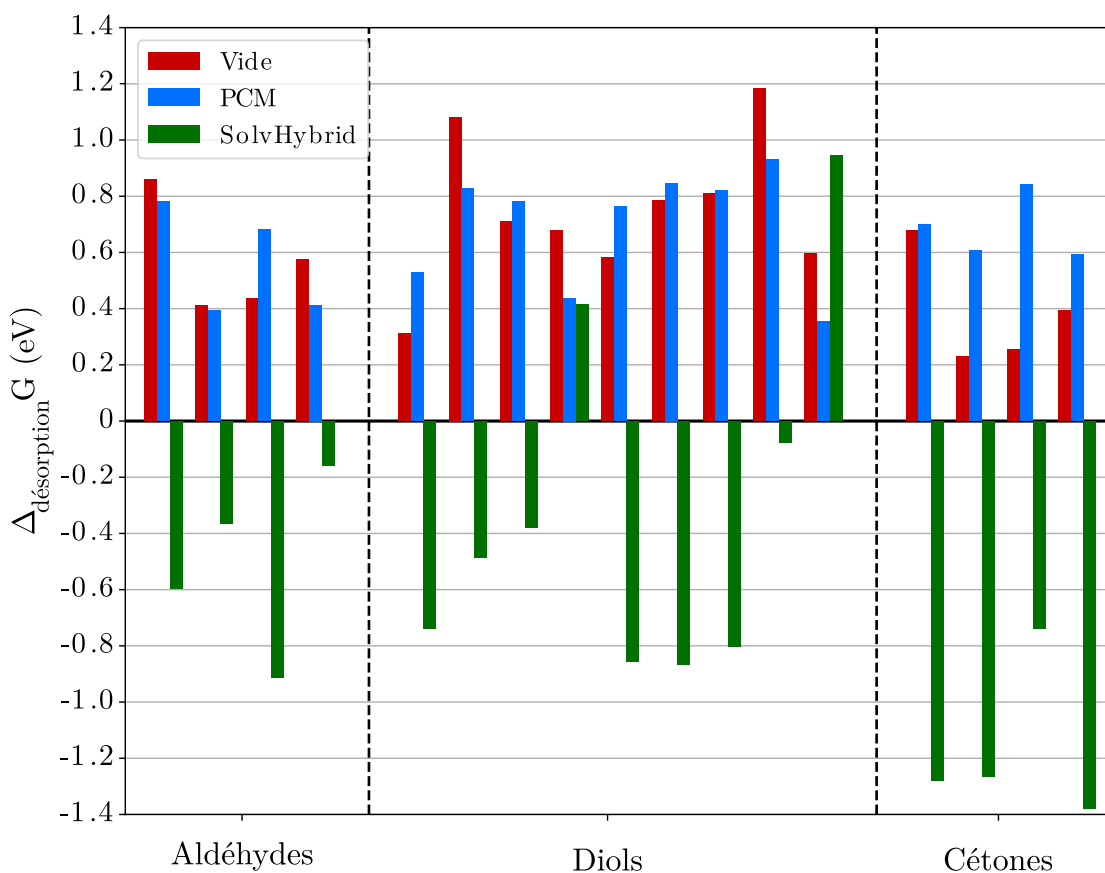


FIGURE 4.2 – Énergies de désorption de différentes conformations du 13BDO, et des cétones et aldéhydes correspondants, dans le vide en rouge, avec le modèle de solvant PCM en bleu, et avec la méthode SolvHybrid en vert

Une valeur de ΔG positive signifie que la désorption est défavorisée alors qu'une valeur négative la favorise. Toutes les conformations considérées pour les aldéhydes et les cétones voient leur désorptions favorisées par la solvation explicite, alors qu'elles sont favorisées par le modèle PCM. En ce qui concerne les diols, seules les adsorptions de deux conformations sur les 9 considérées sont favorisées par le modèle explicite. Il y a donc un effet important de la solvation explicite. Ces deux conformères sont les

seuls du jeu qui ne présentent pas d'interaction directe O-Pt, ils sont physisorbés par les hydrogènes, comme en figure 4.3. Une hypothèse pour expliquer cette tendance est que les adsorbats avec une interaction O-Pt polarisent plus la surface, et perturbent plus l'adsorption de molécules d'eau autour de l'adsorbat, ce qui rend la désorption plus favorable que dans le cas d'interactions H-Pt, moins polarisantes. Autrement dit, l'effet principal n'est pas l'évolution de l'interaction entre le polyols et l'eau lors de l'adsorption, mais la variation de ces interactions.

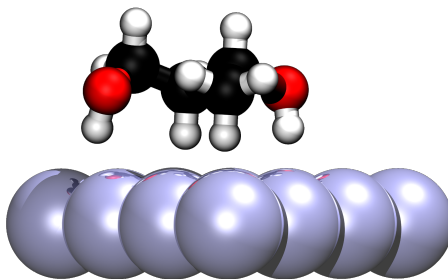


FIGURE 4.3 – 13BDO physisorbé sur platine (111)

4.4 Limites

Des vérifications ont été faites pour l'adsorption d'une molécule d'eau, en comparant la DFT et la mécanique moléculaire, par transformation alchimique d'une molécule d'eau provenant de la DFT, en une molécule d'eau de mécanique moléculaire. La différence d'énergie libre devrait idéalement être nulle dans ce cas, or c'est loin d'être le cas puisque elle est ici de ≈ 1 eV.

Une limite est intrinsèque au champ de force, dans lequel la polarisation est inexistante. Les charges utilisées sont calculées en DFT, lesquels contiennent de la

polarisation, alors que les molécules l'eau de mécanique moléculaire ne peuvent pas compenser cette polarisation. D'autre part le champ de force n'est pas polarisable, et nous utilisons des charges atomiques fixes. Lors de la paramétrisation du champ de force les interactions électrostatiques entre le platine et le solvant ont été ignorées. Dans le cas où un adsorbat entraîne une polarisation importante des atomes de surface, les interactions entre ces derniers et la première couche de solvant seront fortes, la charge de l'oxygène est de l'ordre de 0.8 e^- et celle d'un atome de platine polarisé de 0.1 e^- . Cela donne une attraction supplémentaire de $\approx 0.5\text{ eV}$ qui n'a pas d'origine physique, en effet à ces courtes distances, la chimisorption devrait être décrite uniquement par le champ de force dédié et non par l'électrostatique.

4.5 Conclusion

Nous avons mis en place une interface entre VASP et AMBER, permettant de mener de manière très automatisée des simulations de transformation alchimique en mécanique moléculaire, à partir de résultats DFT pour traiter ce type d'interface. Les résultats que nous avons obtenus pour le moment ne permettent pas d'extraire d'informations d'intérêt direct pour le développement de catalyseur. Cependant ils laissent à penser que les modèles comme le PCM ne rendent compte que d'une infime partie de l'information, compte tenu des écarts rencontrés en figure 4.2. L'analyse de ces résultats permet d'identifier les domaines qui nécessitent une meilleure description, comme ici le problème entre la polarisation issue de la DFT et les interactions électrostatiques de la mécanique moléculaire. Des modifications sont actuellement

en cours pour essayer de réduire ces interactions à faible distance, en rajoutant un terme électrostatique correctif dans le calcul de l'énergie pour que la différence, pour la transformation d'une molécule d'eau DFT en molécule d'eau de mécanique moléculaire tende vers 0. Ce terme est appliqué pour les molécules d'eau de mécanique moléculaire proches de la surface, avec donc une fonction de coupure.

Références

- [1] S. N. STEINMANN, P. SAUTET, C. MICHEL, “Solvation free energies for periodic surfaces : comparison of implicit and explicit solvation models”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 31850-31861.
- [2] S. N. STEINMANN, P. FLEURAT-LESSARD, A. W. GÖTZ, C. MICHEL, R. F. de MORAIS, P. SAUTET, “Molecular mechanics models for the image charge, a comment on “including image charge effects in the molecular dynamics simulations of molecules on metal surfaces””, *Journal of Computational Chemistry*, *38*, 2127-2129.
- [3] S. N. STEINMANN, R. FERREIRA DE MORAIS, A. W. GÖTZ, P. FLEURAT-LESSARD, M. IANNUZZI, P. SAUTET, C. MICHEL, “A Force Field for Water over Pt(111) : Development, Assessment and Comparison”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2018**.
- [4] D. A. CASE, T. E. CHEATHAM, T. DARDEN, H. GOHLKE, R. LUO, K. M. MERZ, A. ONUFRIEV, C. SIMMERLING, B. WANG, R. J. WOODS, “The Amber biomolecular simulation programs”, *Journal of Computational Chemistry* **2005**, *26*, 1668-1688.
- [5] K. N. KIRSCHNER, A. B. YONGYE, S. M. TSCHAMPEL, J. GONZÁLEZ-OUTEIRIÑO, C. R. DANIELS, B. L. FOLEY, R. J. WOODS, “GLYCAM06 : A generalizable biomolecular force field. Carbohydrates”, *Journal of Computational Chemistry*, *29*, 622-655.

-
- [6] G. KRESSE, J. HAFNER, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558-561.
- [7] G. KRESSE, J. HAFNER, “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium”, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251-14269.
- [8] G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15-50.
- [9] G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169-11186.

Chapitre 5

Additivité par groupes

Ce chapitre contient la publication des travaux effectués en collaboration avec le groupe de Dionisios Vlachos, de l'Université du Delaware. Au cours de ces travaux nous avons développé un modèle d'additivité par groupes pour la prédiction de propriétés thermodynamiques de polyols sur une surface de platine 111, en incluant des effets de solvant. L'intérêt d'un tel modèle réside dans sa capacité à traiter des très grands réseaux réactionnels, dans la mesure où il permet une estimation rapide et fiable de la thermodynamique d'un grand nombre de réactions, sans avoir à recourir à des méthodes de calcul *ab initio*. **Reprinted with permission from the American Chemical Society, *Group Additivity for Aqueous Phase Thermochemical Properties of Alcohols on Pt(111)*, Geun Ho Gu, Benjamin Schweitzer, Carine Michel, Stephan N. Steinmann, Philippe Sautet, and Dionisios G. Vlachos, *The Journal of Physical Chemistry C* 2017 121 (39), 21510-21519 DOI : 10.1021/acs.jpcc.7b07340 2017 American Chemical Society**

Group Additivity for Aqueous Phase Thermochemical Properties of Alcohols on Pt(111)

Geun Ho Gu[†], Benjamin Schweitzer[‡], Carine Michel[‡], Stephan N. Steinmann^{*‡}, Philippe Sautet^{*‡§&}, and Dionisios G. Vlachos^{*.†}

[†] Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Catalysis Center for Energy Innovation, University of Delaware, Newark, DE 19716, U.S.A.

[‡] Univ Lyon, ENS de Lyon, CNRS, Université Lyon 1, Laboratoire de Chimie UMR 5182, F-69342, Lyon, France

[§] Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of California, Los Angeles, Los Angeles, CA 90095, U.S.A.

[&] Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles, Los Angeles, CA 90095, U.S.A.

ABSTRACT

Despite progress in theoretical tools, the influence of solvation in heterogeneous catalysis remains poorly understood and predicted due to the large computational burden. In this work, we show that the inclusion of the solvation by water using a continuum model thermodynamically inhibits the OH bond scissions involved in the ethanol aqueous phase reforming reaction over Pt(111), while it tends to favor the CH, CC and CO scissions. Then, we present a novel group additivity scheme for the free energy of adsorbates at the Pt /water interface that is able to capture this solvent effect. The mean absolute error (MeanAE) for the Gibbs free energy of formation is 3.3 kcal/mol over the investigated set of 200 species at the interface and the MeanAE for the 151 reaction free energies of ethanol aqueous phase reforming is 2.8 kcal/mol. Regarding the effect of solvation, our scheme is able to predict it with a MeanAE of about 1 kcal/mol. Together, the scheme promises to be accurate enough for narrowing down the most important reaction pathways in complex reaction networks as encountered in biomass conversion.

INTRODUCTION

Biomass processing occurs often in water. Aqueous phase reforming is one of the processes and converts polyols and sugars in water to H_2 and CO_2 at relatively low temperatures under pressure, as popularized by Dumesic and co-workers.¹ An alternative large scale use of biomass conversion is bio-oil production via pyrolysis, which contains 15-30% water², and needs to be further upgraded via hydrodeoxygenation. Here solvation effects are important due to the deactivation of well-studied NiMo sulphides in aqueous environment.³ Another alternative is the selective transformation of sugar derivatives to largely used monomers such as acrylic or adipic acid.^{4,5} All of these processes involve hydrogenations, C-C and C-OH bond breakings in the presence of water, which imposes different conditions than for the current petro-chemistry. As demonstrated by several experimental studies, the presence of water is not innocent, even beyond catalyst stability, driving the need for new catalytic systems.⁶⁻⁹

The difference between chemistry in the gas- and solution-phase can be dissected into several distinct effects: (1) solubility influences the concentration of reactants, intermediates and products and hence impacts the kinetics even if the rate constants would not change compared to the gas-phase ; (2) the solvent can participate directly in the reaction, either as a reactant or as co-catalyst (e.g., in relay mechanisms of proton transfers); (3) the averaged interaction between the solvent and the solute changes the energetics compared to the gas-phase, stabilizing large dipole moments and charge-separations (heterolytic bond dissociations); (4) entropic contributions arise as the available phase-space can be significantly different in solution compared to the gas-phase, both in terms of translation/rotations and accessible configurations; and (5) the occurrence of homogeneous reactions in solvent phase such as dehydration and aldol condensation.¹⁰

Despite the wide use of solvent in biomass conversion, only a limited number of theoretical studies have explicitly addressed solvation effects.¹¹⁻¹⁹ This shortcoming is due to the methodology: there are no computationally affordable, broadly validated and general methods to include solvent effects in heterogeneous catalysis. The most rigorous way to describe reactivity in condensed phases is to perform thermodynamic integration at the *ab initio* molecular dynamics (AIMD) level.^{20,21} However, these computations are prohibitively expensive, as equilibration of the solid-liquid interface and convergence of the free energy would require more than 100 ps of simulations,²² but today's computing power only allows to obtain about 10 ps for metallic surfaces with a reasonable effort.²³ Therefore, different approximations have been proposed: inclusion of only a couple of solvent molecules (called micro-solvation)^{24,25}, adsorption of ice-like water layers on metallic surfaces^{26,27}, the use of a combination of optimization and AIMD,^{11,18,19} the classical treatment of solvent interactions^{16,28} or the application of implicit solvent models.²⁹⁻³¹ In terms of accessible and interpretable differences between gas-phase and solution-phase reactivity, the advantage of implicit solvents is that solvation energies are directly accessible, which is not the case for AIMD simulations. On the other hand, the main limitation of implicit solvents is that no direct participation of the solvent can be described, in contrast to micro-solvation approaches. As a compromise between efficiency and general accuracy, the combination of an implicit solvent with micro-solvation has been explored.^{25,32-35}

The main conclusions of the various theoretical studies are that adsorbate bindings are weaker in solution than in gas-phase given that the surface needs to be desolvated and only roughly half of the adsorbate is exposed to the solvent.¹³ Second, reaction barriers are minimally affected, except for proton transfers for which water can act as a relay or at least activates O-H bonds²⁵

and when hydroxyl groups get well-exposed to the solvent in the course of the elementary step.^{12,28} As a minor variant, elementary steps that drastically change the surface dipole moment are also influenced by the solvent.^{12,14} This phenomenon can, in the case of acidic protons, lead to heterolytic bond breakings at the water/metal interface.²⁴ Furthermore, solvent effects are critical when surfaces are partially charged, either in electrochemistry³⁶ or when assessing the influence of a base which promotes the reaction through co-adsorption.³⁷ Despite these progress, investigation of the effect of solvent on the entire reaction networks using density functional theory (DFT) remains challenging due to the tremendous computational burden, especially for large alcohols and polyols.³⁸

Previously, group contribution methods were pioneered by Benson to predict thermodynamic properties of molecules at a greatly reduced computational cost.³⁹ Those methods use molecular fragments to correlate thermodynamic properties. The simplest form is to estimate the property of a given component as the sum of its molecular fragments or groups and is simply called group additivity.³⁹ It is based on the observation that state properties of molecules can be expressed as simple sums over values assigned to the functional groups. As an example, elongating a linear alkane by one additional methylene (CH_2) group decreases the heat of formation of the alkane by ~ 5 kcal/mol. This simple picture can be refined by applying various corrections for neighboring groups. Nevertheless, the property evaluations are extremely simple compared to quantum mechanical computations. This method was initially developed for closed-shell gas molecules,³⁹⁻⁴¹ and has since been extended to open-shell radicals,⁴² transition states,^{43,44} and carbenium ions.⁴⁵ Additionally, group additivity has been applied to pure liquids and dilute solutes,⁴⁶ and it has been shown to accurately predict various state properties such as the volume, density, viscosity, boiling point, melting point, critical temperature, and pressure.⁴⁷⁻⁵⁰

The group additivity scheme accounts for intra-molecular interactions, whereas solution non-ideality requires inclusion of inter-molecular interactions, whose strength depends on the composition of the mixture. To address this issue, group contribution methods that include group interactions were developed. For instance, universal quasichemical functional-group activity coefficients (UNIFAC),^{51,52} computes the average interaction between groups using Flory-Huggins statistical-mechanics model. This method employs the surface area and volume of each group, in addition to the interactions between groups as descriptors, which are then correlated to activity coefficients. More recently, the group contribution method has been extended to equations of state, with the statistical associating fluid theory (SAFT) and conductor-like screening model-segment activity coefficient (COSMO-SAC) models demonstrating promising performance.^{53,54} These methods apply to bulk fluid mixtures but do not consider catalyst surfaces. The Delaware group has been developing group contribution methods⁵⁵ to predict adsorbate properties for hydrocarbons, oxygenates, furanics and aromatics,⁵⁶⁻⁵⁸ which, combined with linear scaling relationships, can predict thermochemistry on metal surfaces.^{59,60} However, such a group additivity method for the prediction of thermodynamic properties of adsorbates **in the presence of a solvent** has yet to be developed.

In this paper, we demonstrate that the introduction of an implicit solvent changes the reaction equilibrium constants of specific reaction types (e.g., C-H and O-H dissociations). Then, we build a group additivity method for Gibbs free energy of formation of linear alcohol adsorbates in vacuum and solvent using the polarizable continuum method (PCM) and the previous group additivity scheme.^{29,56} Cross-validation reveals that the mean absolute error (MeanAE) is 1.03 kcal/mol and 3.33 kcal/mol for the solvation free energy and the Gibbs free energy of formation,

respectively. We further assess our model by comparing DFT computed reaction energies to those predicted via group additivity.

METHODS

Density Functional Theory and Polarizable Continuum Model. The DFT computations are carried out with the Vienna Ab initio Simulation Package VASP 5.3.5⁶¹. The electronic structure is described within the generalized gradient approximation using the PBE⁶² exchange correlation functional. The dispersion correction is included using the dDsC approach.^{63,64} The projector augmented wave method (PAW) is used to describe the ion-electron interactions.^{65,66} The plane wave basis set is cut off at 400 eV. The electronic energy is converged to 10^{-6} eV and the forces to $0.02 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$. The solvation is described using an implicit solvation model as implemented in the package VASPsol.^{29,67} Dipole correction in the z direction is applied for adsorbates to avoid periodic summation of induced dipole and solvent model effect.¹⁶

The platinum surface is simulated as a p(4x4) slab consisting of four layers. The two bottom layers are kept fixed at the optimal bulk position in which the Pt-Pt distance is $2.80 \text{ \AA}$. The vacuum distance is large enough to avoid spurious interactions (the norm of the vector perpendicular to the surface is $22.86 \text{ \AA}$). The integration of the Brillouin zone is performed using a Monkhorst-Pack mesh of with $3 \times 3 \times 1$ k-points for surfaces. The gas phase calculations are done at the gamma point in a cubic box of $20 \text{ \AA}$ in length.

Thermodynamic Property Calculations of Molecules. The Gibbs free energy of formation of a species i in gas-phase, $\Delta G_{f,i(\text{gp})}^\circ$, is:

$$\Delta G_{f,i(\text{gp})} = \Delta H_{f,i(\text{gp})} - TS_{i(\text{gp})} \quad (1)$$

where $\Delta H_{f,i(\text{gp})}$ is the enthalpy of formation of the molecule i in gas-phase, and T is the temperature, and $S_{i(\text{gp})}$ is the entropy of the species i in gas-phase computed using statistical mechanics, atoms' coordinates and vibrational frequencies (See ref⁵⁷ for detail). We consider two type of species i : a gaseous molecule and an adsorbate. $\Delta H_{f,i(\text{gp})}$ is estimated as:

$$\Delta H_{f,i(\text{gp})} = \begin{cases} E_{i(\text{vac})} + H_{\text{rt},i(\text{gp})} + H_{\text{v},i(\text{gp})} + \Delta H_{\text{ref},i} & : i \text{ is gaseous molecule} \\ E_{i^*(\text{vac})} - E_{*(\text{vac})} + H_{\text{v},i(\text{gp})} + \Delta H_{\text{ref},i} & : i \text{ is adsorbate} \end{cases} \quad (2)$$

where $E_{i(\text{vac})}$ is the DFT electronic energy of the gaseous species i in vacuum, $E_{i^*(\text{vac})}$ is the DFT electronic energy of the adsorbate i and the slab, $E_{*(\text{vac})}$ is the DFT electronic energy of the empty slab, $H_{\text{rt},i(\text{gp})}$ and $H_{\text{v},i(\text{gp})}$ is the rotational (r), translational (t) and vibrational (v) contribution to the heat of formation for the species i computed in the gas-phase, respectively (See ref⁵⁷ for calculation detail). For a strongly bounded adsorbate, the rotational and translational degrees of freedom of atomic motion become vibrational upon binding, thus $H_{\text{rt},i(\text{gp})}^\circ$ does not exist for adsorbate. To change from DFT reference system (infinitely separated atoms and electrons) to conventional heat of formations, we introduce the adjustment $\Delta H_{\text{ref},i}$ (see ref^{57,60} for computational details and the supplementary materials for the structures and properties of reference molecules). For the computation of the Gibbs free energy of formation of a solute i in

water or an adsorbate i in water/metal interface ($\Delta G_{f,i(aq)}^\circ$), we assume that solvation does not depend on temperature (see SI for further discussion) and that the entropy of a species is the same in gas-phase and water. In particular the later approximation is rather severe for adsorption from the liquid phase on the catalyst: Although for ideal solutions the entropy of a solute is the same as the one in the corresponding gas-phase when appropriately taking into account the available volume,^{68,69} the entropy in aqueous solution for real solutes differs by roughly a factor two.^{10,70} Since an adsorbate competes with the solvent for adsorption sites, the entropy of the adsorbate is, in general, even more challenging to assess than the entropy in solution. Although the structure of the solid-liquid interface remains a matter of debate, it is well established that the solvent properties at the interface are different compared to the bulk liquid.⁷¹⁻⁷⁴ Determining the change in entropy upon adsorption requires large-scale molecular dynamics simulations, which are difficult to converge, both in terms of size and timescale.^{73,75-77} While AIMD would be ideal for such studies, the corresponding computational effort is tremendous.^{74,78-80} On the other hand, force field methods, which make such investigations affordable,^{81,82} suffer from low availability for general interfaces and very limited accuracy, best exemplified for the seemingly trivial water-metal interface, for which many potentials exist,^{21,78,83,84} but only for the case of Cu/H₂O there exists a well validated force field.⁷⁶ Due to all these considerations, the simplistic approximation taken herein makes our approach transparent and, once established, the corresponding entropy corrections can be trivially applied to our model. Hence, $\Delta G_{f,i(aq)}$ is:

$$\begin{aligned}\Delta G_{f,i(aq)} &= \Delta H_{f,i(aq)} - TS_{i(aq)} \\ S_{i(aq)} &\cong S_{i(gp)}\end{aligned}\tag{3}$$

where $\Delta H_{f,i(aq)}$ and $S_{i(aq)}$ are the enthalpy of formation and the entropy of species i in aqueous solvent, respectively. The effect of the implicit solvation is included in $\Delta H_{f,i(aq)}^\circ$ as the change in electronic energy:

$$\Delta H_{f,i(aq)} = \Delta H_{f,i(gp)} + E_{sol,i} + E_{cav,i}\tag{4}$$

$$E_{sol,i} = \begin{cases} E_{i(aq)} - E_{i(vac)} & : i \text{ is gaseous molecule or solute} \\ \left(E_{i^*(aq)} - E_{i^*(vac)} \right) - \left(E_{*(aq)} - E_{*(vac)} \right) & : i \text{ is adsorbate} \end{cases}\tag{5}$$

where $E_{sol,i}$ is the solvation electronic energy of a species i , $E_{i(aq)}$ is the DFT electronic energy of the solute i in implicit water, $E_{i^*(aq)}$ is the electronic energy of the solvated adsorbate i and the slab, $E_{*(aq)}$ is the electronic energy of solvated empty slab (all without cavitation energy). The cavitation energy approximates the energetic cost to insert a solute in a solvent, such as solvent reorganization and (Pauli) repulsion. Its energy is usually assumed to be proportional to the solvent accessible surface area. We introduce an empirical cavitation energy correction term, $E_{cav,i}$. The computation of cavitation energy using PCM is difficult for the adsorbates and the slab due to numerical instability. Instead, we compute cavitation energy for a small subset of our data, and regress the cavitation energy contribution for each element. The computation of $E_{cav,i}$ is discussed below in detail. The Gibbs free energy of solvation of a species i initially in gas-phase,

$\Delta G_{\text{sol},i}^{\circ}$ is the Gibbs free energy to transfer a species i from the gas-phase to the liquid bulk, which, using the equation above, is:

$$\Delta G_{\text{sol},i} = \Delta G_{f,i(\text{aq})} - \Delta G_{f,i(\text{vac})} = E_{\text{sol},i} + E_{\text{cav},i} \quad (6)$$

The accuracy of the PCM is further assessed in Figure S1 in SI, where the DFT-computed values of $\Delta G_{\text{sol},i}$ are in a good agreement with the experimental $\Delta G_{\text{sol},i}$ at 298 K, with a mean absolute deviation of 1.1 kcal/mol. Unfortunately, such data is not available for species at the interface. Hence, the accuracy of the herein applied PCM cannot be assessed. Furthermore, computationally feasible alternatives to implicit solvents to produce a consistent set of undoubtedly reliable solvation free energies at the interface are, to the best of our knowledge, not yet available. More reliable solvation free energies could be obtained with an accurate force field¹⁶ or with long-time-scale ab initio molecular dynamics simulations; in the first case, the force field is currently missing and in the second option is not yet computationally affordable. In addition to the heat of formation and entropy, we also compute the heat capacity at any temperature T for the species i , $C_{P,T,i(\text{gp})}$ ($C_{P,T,i(\text{aq})} \cong C_{P,T,i(\text{gp})}$; See ref⁵⁷ for calculation detail) for the group additivity regression in order to transfer properties to different temperatures. We surveyed $C_{P,T,i(\text{gp})}$ between 100 to 1500 K at 100 K intervals. Figure 1 summarizes the relationship between gaseous molecules, molecule in the bulk liquid, adsorbates, and solvated adsorbates in a thermodynamic cycle.

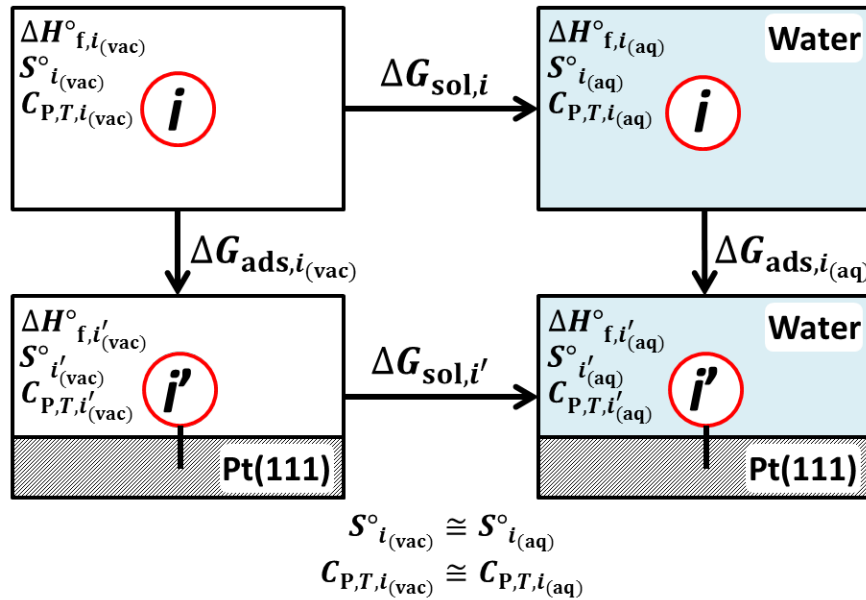


Figure 1. Various considered states for the system, summarized in a thermodynamic cycle. i is an arbitrary species, and i' is the species i adsorbed on the surface. Boxes represent a molecule in the gaseous state, in the bulk liquid, adsorbed on Pt(111), and adsorbed and solvated on Pt(111) going from left to right and from top to bottom. The three thermodynamic properties in each box represent the parameters predicted by our method. We assume that the solvation effect is temperature independent, thus the entropy and heat capacity are the same in vacuum and in water.

Group Additivity. The group additivity method assumes that a thermodynamic property, Φ , is a linear combination of the thermodynamic properties of groups found within a molecule,

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{groups}}} n_{ij} \varphi_j \quad (7)$$

where n_{ij} is the number of times group j appears in a species i and φ_j is group j 's contribution to the thermodynamic properties. φ_j values can be derived via linear regression of experimental data or quantum chemical calculations (*vide infra*).

Conventionally, the linear regression is performed for three thermodynamic properties: standard heat of formation, standard entropy, and, heat capacity at temperature T .^{39,42} To account for the solvation effect, we perform the regression to one additional property, standard heat of formation of solvated species. In order to perform regression to properties of both gaseous molecules and adsorbate molecules together, we found that subtracting rotational and translational contribution from the heat of formation of gaseous molecules improves the fitting.^{56,57,59} Hence, the dependent variables for the regression are:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,i(\text{gp})\text{,GA}} &= \begin{cases} \Delta H_{f,i(\text{gp})} - H_{\text{rt},i(\text{gp})} & : i \text{ is gaseous molecule} \\ \Delta H_{f,i(\text{gp})} & : i \text{ is adsorbate} \end{cases} \\ \Delta H_{f,i(\text{aq})\text{,GA}} &= \begin{cases} \Delta H_{f,i(\text{aq})} - H_{\text{rt},i(\text{vac})} & : i \text{ is gaseous molecule or solute} \\ \Delta H_{f,i(\text{aq})} & : i \text{ is adsorbate} \end{cases} \\ C_{\text{P},T,i(\text{gp})\text{,GA}} &= \begin{cases} C_{\text{P},T,i(\text{gp})} - C_{\text{P},T,\text{rt},i(\text{gp})} & : i \text{ is gaseous molecule} \\ C_{\text{P},T,i(\text{gp})} & : i \text{ is adsorbate} \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

where the subscript ‘‘GA’’ represents the part of the quantity which is expressed in terms of a group additivity scheme. $C_{\text{P},T,\text{rt},i(\text{gp})}$ is rotational and translational contribution to the heat capacity. For the entropy, we do not correct for rotational and translational contribution but correct for the symmetric number (σ) contribution following Bensen's group additivity formulation³⁹:

$$S_{i(\text{gp})\text{,GA}} = \begin{cases} S_{i(\text{gp})} + \ln(\sigma) & : i \text{ is gaseous molecule} \\ S_{i(\text{gp})} & : i \text{ is adsorbate} \end{cases} \quad (9)$$

We assume that there is no symmetry contribution for adsorbates. The rotational and translational corrections are only applied to the heat of formation and heat capacity as the rotational and translational contributions do not depend on the groups, but are a constant shift (e.g. $H_{\text{rt},i(\text{gp})} = C_{\text{P},\text{rt},i(\text{gp})} = 4RT$ for non-linear molecules, or $7/2RT$ for linear molecules). However, the rotational and translational corrections for entropy depend on the atoms' weight and coordinates, and hence group additivity approach can describe these terms. For the computation of gaseous molecule properties, these subtracted terms needed to be added back after using group additivity.

The group additivity parameters, $\boldsymbol{\varphi}_{(N \times 1)}$, are computed using Moore-Penrose pseudoinverse indicated by $^+$ and using linear regression:

$$\boldsymbol{\varphi} = (\mathbf{n}^T \mathbf{n})^+ \mathbf{n}^T \boldsymbol{\Phi} \quad (10)$$

where N is the number of groups, and $\mathbf{n}_{(M \times N)}$ is the group contribution matrix, and M is the number of data points, and $\boldsymbol{\Phi}_{(M \times 1)}$ is the vector of thermodynamic parameters. The predictive

accuracy of the model is assessed using k -fold cross validation.^{85,86} In this method, the data set is randomly partitioned into k subsamples of equal size. The model is trained using $k-1$ subsamples, and the remaining subsample is used as the validation set to compute the model error. This process is repeated k times with each subsample used as a validation set once. Since the data partitioning involves randomization, Monte Carlo sampling is employed to compute the average error of each molecule. We used 10 as the value of k and 1000 repetitions of random partitioning which results in 95% confidence interval of predicted values less than 0.1 kcal/mol for $\Delta H^\circ_{f,i(\text{gp})\cdot\text{GA}}$ and $\Delta H^\circ_{f,i(\text{aq})\cdot\text{GA}}$, and 0.1 cal/(mol K) for $S_{i(\text{gp})\cdot\text{GA}}$ and $C_{P,T,i(\text{gp})\cdot\text{GA}}$.

Training Set. Our training set consists of 200 data points that are divided into three sub-categories: (i) 27 gas molecules, (ii) 53 adsorbates found in the ethanol aqueous phase reforming reaction network, and (iii) 110 adsorbates and 10 gas molecules from the butane-tetra-ol reaction network.⁸⁷ The adsorbates in the ethanol reaction network include the dissociation products of ethanol as well as species from the water-gas-shift reaction and are used to examine the solvation effect on the reaction energies. The adsorbates from the reaction network of butane-tetra-ol supplement the poly-ol backbone of our group-additivity scheme. This reaction network, generated using the R.I.N.G. software package,^{88,89} contains a total of 5374 species, of which 120 species have been chosen randomly under the constraint that each non-unique group is found in at least 7 points of the complete training set. The gas molecules are computed to test the effect of the PCM on the vibrational frequencies (see Figure S2 in the SI). The computed thermodynamic properties and structures of the training set species are also provided in the SI.

Cavitation Energy Corrections. The cavitation energy corrections introduced above, $E_{\text{cav},i}$, corrects the thermodynamic properties computed using DFT calculations without the cavitation energy. To compute the corrections, we obtained cavitation energies, $E_{\text{cav},i}$, of 20 solutes and 9 solvated adsorbates using equation below:

$$E_{\text{cav},i} = E_{\text{sol},i,+c} - E_{\text{sol},i,-c} \quad (11)$$

where $E_{\text{sol},i,+c}$ and $E_{\text{sol},i,-c}$ are $E_{\text{sol},i}$ using equation (5) with the cavitation energy accounted and unaccounted, respectively. $E_{\text{sol},i,+c}$ is computed using energy cut off of 600 eV to improve the accuracy of this numerically delicate quantity. In a similar spirit to group additivity, we perform a regression of cavitation contribution for each element (C,H,O) to 29 data:

$$E_{\text{cav},i} = \sum_j^{\text{C,H,O}} n_{ij} e_{\text{cav},j} \quad (12)$$

where n_{ij} is the number of occurrence of element j in species i , and $e_{\text{cav},j}$ is the cavitation energy of element j computed using the linear regression method introduced above. The MeanAE and MaxAE (training error, not cross-validation error) are 0.18 and 0.47 kcal/mol, respectively. The training set data and regression coefficients are provided in SI.

RESULTS AND DISCUSSION

Having presented the methodological approach, we now turn to the results of our study. First, we discuss the influence of the implicit solvent on geometries and reaction free energies. Then, we present the performance of our group additivity scheme for gas- and solution-phase species and reactions.

Influence of the solvation on the DFT geometries. Upon solvation by water using a continuum model, isolated molecules showed limited structural changes with a root mean square deviation (RMSD) of 0.02 Å and a maximum RMSD of 0.09 Å. The RMSD have been evaluated using the Kabsch algorithm.⁹⁰⁻⁹² This algorithm optimally superposes the two molecules to minimize translational and rotational error and computes the RMSD. For the surface species, we disregarded the change in surface atom's position. These small positional changes are induced by the dipolar interactions with the continuum solvent mostly affecting the relative orientation of the C-O bonds. The structures of the adsorbed species are slightly more sensitive to the solvation with a mean RMSD of 0.03 Å and a maximum RMSD of 0.16 Å. This maximum corresponds to a change in the orientation of the OH bonds of COH-C-CH₂-CHOH that rotates from pointing towards the surface to pointing towards the solvent. To better analyze this effect, we considered this reorientation for surface intermediates in the ethanol steam reforming reaction network. While the conformer with the OH bond pointing *down* is the most stable in vacuum, pointing the OH bond *up* becomes more stable in water. This effect, illustrated in the simple case of the CHOH fragment in Figure 2, is assigned to a better solvation of the OH by up 3 to 5 kcal/mol compared to OH *down*.

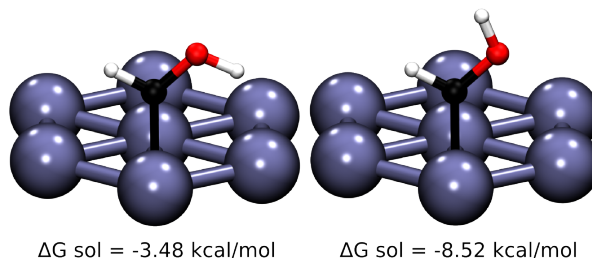


Figure 2. DFT structures of the HCOH fragment adsorbed on a Pt(111) slab: (left) the H down configuration (right) the H up configuration, and associated solvation energies.

Influence of the solvation on reactions. We assess the influence of PCM on ethanol aqueous reforming, including water-gas shift reactions, by considering the corresponding standard Gibbs free energy of reactions in gas-phase (gp) and solution (aq):

$$\begin{aligned}\Delta G_{r,(gp)} &= \sum_i v_i \Delta G_{f,i(gp)} \\ \Delta G_{r,(aq)} &= \sum_i v_i \Delta G_{f,i(aq)}\end{aligned}\tag{13}$$

where the reaction involves species i with the stoichiometric coefficient v_i with $v_i > 0$ if i is a product. To assess the change in the standard Gibbs free energy of reaction upon solvation, we further define Δ_{sol} as the change of a reaction energy upon solvation:

$$\Delta_{sol} = \Delta G_{r,(aq)} - \Delta G_{r,(gp)}\tag{14}$$

When Δ_{sol} is negative, the reaction is favored by solvation, the Gibbs energy of reaction at the solid-liquid interface being more exergonic than in the gas-phase. This change can also be seen as the sum of the solvation energies of each species i involved in the chemical reaction with a stoichiometric coefficient v_i :

$$A_{\text{sol}} = \sum_i^{N_{\text{species}}} v_i \Delta G_{\text{sol},i} \quad (15)$$

A_{sol} is reported as a box plot on Figure 3a for each type of reaction under consideration: adsorption, C-H, O-H, C-C and C-O bond scissions.

In general, the adsorption of close-shell molecules is only slightly disfavored by the solvation with a mean of 0.2 kcal/mol for A_{sol} . The most affected species is acetaldehyde with $A_{\text{sol}} = 2.4$ kcal/mol: its adsorption at the Pt(111) surface is disfavored by the stronger solvation in the solution ($\Delta G_{\text{sol}} = -5.6$ kcal/mol) than at the surface ($\Delta G_{\text{sol}} = -3.3$ kcal/mol).

Since the solvation energy does not change significantly upon adsorption, the analysis of the solvation energy of different species is done jointly for the molecules in bulk water and the ones adsorbed at the interface. The species have been split into three groups to represent the solvation Gibbs energy ΔG_{sol} with box plots in Figure 3b: (1) *Hydroxyl* contains at least one hydroxyl group, including water; (2) *Aprotic Oxygenate* includes all the species that contain an oxygen atom but not a hydroxyl group, for instance acetaldehyde (3) *Hydrocarbon* selects species that do not contain any oxygen atom. As expected, *Hydrocarbon* members are weakly solvated by water (on average, $\Delta G_{\text{sol}} = -1.7$ kcal/mol, standard deviation of $\sigma = 1.0$ kcal/mol). *Aprotic Oxygenate* are more solvated (on average, $\Delta G_{\text{sol}} = -2.9$ kcal/mol, $\sigma = 0.9$ kcal/mol) with a small standard deviation (σ). The *Hydroxyl* species show a stronger Gibbs solvation energy (on average, $\Delta G_{\text{sol}}^{\circ} = -5.6$ kcal/mol, $\sigma = 1.9$ kcal/mol) and, more importantly, a large standard deviation, with a maximum and minimum of -2.5 kcal/mol and -9.8 kcal/mol, respectively. For the surface species, the strong variations can be directly related to the two possible orientations of the OH bond, *up* or *down*. In most cases, the OH *down* is the most stable configuration and is poorly solvated (for instance, $\Delta G_{\text{sol}}^{\circ} = -3.5$ kcal/mol in CHOH). In some cases, the OH *up* is the most stable configuration and is strongly solvated such as in CCHOH ($\Delta G_{\text{sol}}^{\circ} = -9.3$ kcal/mol, the *up* configuration being more stable by 0.3 kcal/mol).

While most bond dissociations are made more exergonic by the solvation ($A_{\text{sol}} < 0$), the OH scission is generally disfavored ($A_{\text{sol}} > 0$). This A_{sol} dependency on the reaction type is in agreement with that computed using the $\Delta G_{\text{r(gp)}}$ and $\Delta G_{\text{r(aq)}}$ reported by Behtash *et al.*¹²⁻¹⁴ With the loss of the most solvated functional group, the OH scission leads to a net loss in solvation, explaining why such a reaction is less likely in water than at the metal/gas-phase interface. This thermodynamic observation contrasts with our previous kinetic study using microsolvation, where the O-H breaking was found to be slightly accelerated by the presence of a water molecule.⁹³ On the other hand, it agrees with the study of Lopez and co-workers, who have employed implicit solvation in combination with some explicit water molecules.⁹⁴ In the absence of a detailed study at an explicit water/Pt(111) interface, it is not possible to assert that one or the other study captures the essential effect. The outliers identified in Figure 3a correspond to reactions where the solvation effect between reactants and products is the most unbalanced. For instance, the three outliers of the C-O scission all correspond to reactions that generate the OH fragment. Two reactions are strongly disfavored at the water-metal interface, due to a strong solvation of the reactants (CCOH, $\Delta G_{\text{sol}} = -9.8$ kcal/mol and COH, $\Delta G_{\text{sol}} = -7.9$ kcal/mol) that exhibit an OH bond that is pointing towards the solvent. Conversely, the CH₃COH fragmentation is favored at the water/Pt interface, since this species is only weakly solvated when adsorbed on Pt(111) ($\Delta G_{\text{sol}} = -2.5$ kcal/mol), with a OH bond that points downward.

In, summary, most of the steps along the ethanol reforming process are favored by the presence of the water solvent except OH scission (disfavored) and adsorption (neutral). The solvation Gibbs energy of an adsorbate can be related to the presence of a hydroxyl group and more precisely to its orientation: when an OH bond points towards the bulk water, the corresponding adsorbate is particularly well solvated. This aspect allows rationalizing and predicting the effect of water on most elementary steps.

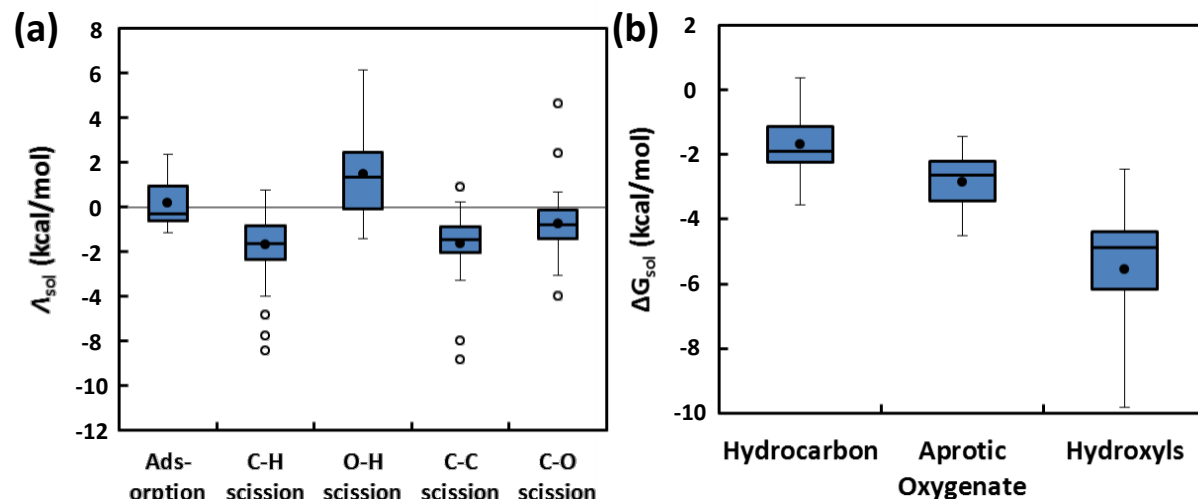


Figure 3. Box plot for the change of (a) the Gibbs energy of a reaction upon solvation ΔA_{sol} (see text for definition) and (b) the solvation Gibbs energy ΔG_{sol} of each species using DFT in the ethanol reforming reaction network (without water-gas shift reactions and species). Black dots and white dots represent mean and outliers, respectively. Box represents the second and third quartiles while the whisker represents the first and fourth quartiles. Outliers are at least 1.5 times the box range (between the second and third quartile) from the edge of the box.

Group Additivity Schemes. In this section, we present a group additivity scheme to predict $\Delta G_{f,i(gp)}$ and $\Delta G_{f,i(aq)}$. These two quantities are computed using the equations described in the method section. The group additivity scheme for these quantities follows the strategy of Benson's original group additivity. Groups are given as $A(B)_b(C)_c \dots$ where A is a group center, and B and C are group peripherals, and b and c are the numbers of connectivity to the B and C group peripherals. A, B, and C are typically an atom, and sometimes a group of atoms. A, B and C are further categorized by their hybridization. For example, $C=$ indicates a carbon with a double bonded neighbor. Also, if the bond order between group center and group peripherals are higher than single bond, the bond order is described (e.g., $A(=B)$ for A double bonded to B). Every atom must be accounted once as a group center with the exception of hydrogen.

Previously, we have extended this formulation to the adsorbate on surface.^{56,57,95} In these schemes, the valence electrons covalently interacting with the surface electrons are denoted as $(Pt)_x$ group peripheral. For example, the group $C(H)(Pt)_2(O)$ contains a carbon central atom single-bonded to peripheral groups, a hydrogen and an oxygen, and has 2 valence electrons interacting with the surface denoted as $(Pt)_2$. This scheme does not distinguish whether the central carbon sits on an atop, bridge, or hollow site; thus, the scheme only requires adsorbates' connectivity to compute their energy. We also adopt ring-strain correction as implemented in a previous study.⁵⁶ These corrections account for the strain of the ring formed by surface atoms and adsorbate atoms. For example, a ring is formed when two connected carbons are bonded to two surface atoms, forming $Pt-C-C-Pt$ ring where two Pt atoms are connected. Additionally, we introduce 16 pair corrections that describe the valence electrons of pairs of central atoms, e.g.,

$C(Pt)_3C(Pt)_3$, $C(Pt)_3C(Pt)_2$, $C(Pt)_3C(Pt)$, $C(Pt)_2C(Pt)_2$, and so on. These corrections accounts for the partial π -mode interaction between the two surface-bound organic atoms. Previous studies^{58,96} have shown that, when two connected atoms are bonded to surface, the bond between two connected atoms remains partially conjugated whereas we previously assumed that the bond between two atoms are single bonds. These inadequately defined bond order causes error as the group additivity relies on transferable electron spatial density profile of the homologous groups between molecules. Thus, groups accounting for conjugation are essential to the group additivity scheme.⁵⁸ These corrections improve the model significantly (reduce the MeanAE in $\Delta G_{f(gp)}$ from 4.6 to 3.3 kcal/mol using 10-fold cross-validation). Additionally, we add a group specific to an outlier, CCOH. CCOH has a unique structure that leads to high deviation for ΔG_{sol} . This correction improves the MaxAE of ΔG_{sol} from 6.4 to 5.3 kcal/mol.

Following the formulation described above, the model results in total of 82 groups/corrections. The effective rank of this model is 75, i.e., it is rank-deficient. Five of seven linearly dependent descriptors are $C(Pt)_3C(Pt)_3$, OC, $OC(Pt)_1$, $OC(Pt)_2$, and $OC(Pt)_3$ which are part of the new corrections introduced in this work. Since these corrections are already implicitly accounted by the scheme, we remove these corrections. The last two rank deficiency comes from $C=$ (CO)($C=$)(H) group's dependence to $CO(C=)$ (H), and $O(CO)$ (H) group's dependence to $CO(O)$ (Pt) (determined using reduced row echelon form). These groups are found in gas/solute molecules, which are not the focus of this study, and the related methods have been previously developed extensively, thus we combine these groups together as a single multi-group. The list of group centers and peripherals as well as corrections and unique groups are summarized in Table 1, and their values are listed in SI.

Table 1. List of group centers and peripherals that constitute groups (See manuscript for group description), corrections and unique groups.

Group Centers	Group Peripherals	Corrections/Outlier Correction
C	C	Corrections:
CO ^a	CO ^a	$C(Pt)_xC(Pt)_x$
O	O	$C(Pt)_xO(Pt)_x$
$C=$	$C=$	(5 linearly dependent corrections removed)
$C\equiv$	$C\equiv$	Surface ring strain ⁵⁶
	H	
	Pt	Outlier Correction:
		CCOH (Chemisorbed)

^a CO indicates C=O carbonyl group.

Model Validation. The predictive accuracy of the group additivity model is assessed using k -fold cross validation as described in the computational details.^{85,86} Figure 4a and b show the average of predicted values using the group additivity models vs. the DFT computed $\Delta G_{f(gp)}$ and ΔG_{sol} . Cross validation reveals a reasonable MeanAE in $\Delta G_{f(gp)}$ of 3.3 kcal/mol, and the MaxAE of 16.5 kcal/mol as shown in Table 2. The large errors are attributed to unaccounted binding modes (e.g., adsorption conformation of polyols). Our previous group additivity model has shown that including binding modes' information to the group descriptors results in large improvement of the cross-validation error.⁵⁸ However, including these unaccounted binding modes requires a significantly larger data set. Since the main utility of the group additivity is to

rapidly screen large reaction networks before computing the most promising intermediates at the DFT level, a huge computational effort is not justified. The MeanAE and MaxAE for ΔG_{sol} are as small as 1.0 and 5.4 kcal/mol, respectively. Importantly, the MeanAE is within chemical accuracy; therefore, the solvation free energy scheme from group additivity provides a good first approximation to estimate the thermochemistry.

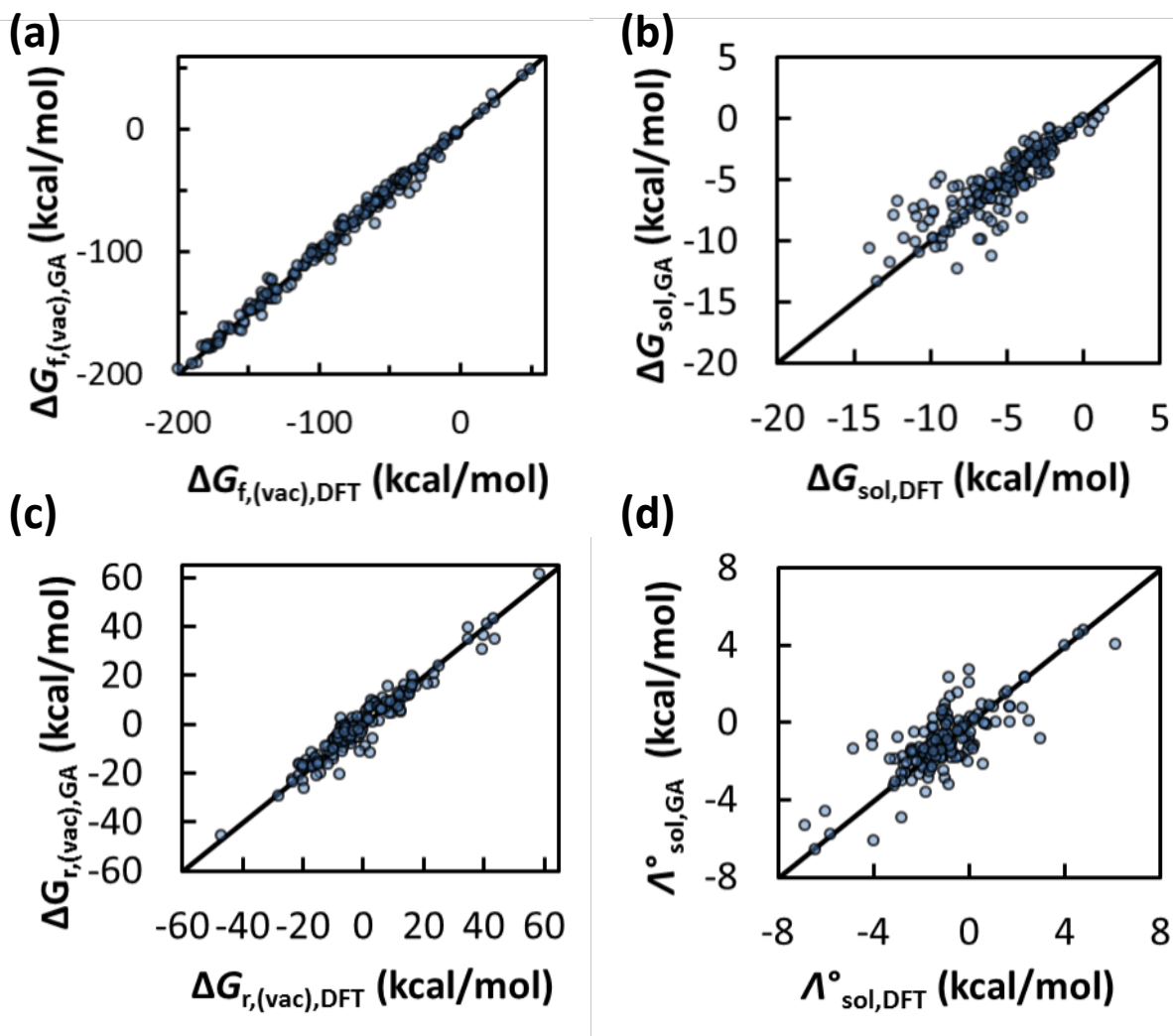


Figure 4. Parity plot between 10-fold cross-validation computed prediction and DFT data for (a) Gibbs free energy of formation, $\Delta G_{f,\text{(gp)}}$, (b) Gibbs free energy of solvation, ΔG_{sol} , (c) Gibbs free energy of reaction, $\Delta G_{r,\text{(vac)}}$, and (d) the change of reaction energies upon solvation, Δ_{sol} , as defined in Eq.(14) and (15). 151 reactions of the ethanol reaction network are considered (see SI for the detail).

Table 2. Mean and maximum (Max) absolute errors (AEs) and root mean square (RMSE) for 10-fold cross-validation of thermodynamic properties in kcal/mol.

Properties	MeanAE	MaxAE	RMSE
$\Delta G_{f,\text{(gp)}}$	3.3	16.5	4.8
$\Delta G_{f,\text{(aq)}}$	3.3	17.5	4.8
ΔG_{sol}	1.0	5.4	1.6
$\Delta G_{r,\text{(gp)}}$	2.9	13.8	4.0

$\Delta G_{r,(aq)}$	2.8	15.1	3.9
A_{sol}	0.9	3.8	1.2

We also assess the model’s predictive ability for the (151) reaction free energies in the ethanol steam reforming reaction network.⁸⁷ Specifically, we compare the Gibbs free energy of reaction in gas-phase, $\Delta G_{r,(gp)}$, and the change in Gibbs free energy of reaction upon solvation, A_{sol}

Figure 4c and d show the parity plot of the group additivity computed values vs. the DFT-derived $\Delta G_{r,(gp)}$ and A_{sol} . The MeanAE and MaxAE for $\Delta G_{r,(gp)}$ are 2.9 and 13.8 kcal/mol, which are smaller than those for $\Delta G_{f,(gp)}$. Considering that the number of groups constituting a molecule is typically larger than the number of groups changing in a reaction, the variance is likely smaller for the reaction energy, explaining the smaller error. The MeanAE and MaxAE for A_{sol} are reasonable at 0.9 and 3.8 kcal/mol, respectively. However, as can be seen in Figure 4d, the parity plot is not perfect, i.e., the predicted change of solvation energies along a reaction is not very well correlated to the DFT data. One of the main issues is the evidenced reorientation of OH-groups discussed above: in the GA, the orientation of the OH group is not accounted for, implying that these subtle effects cannot be investigated by the present group additivity scheme. However, since the Gibbs reaction energy prediction is rather accurate, the main goal of the GA is still achieved: rapid prediction of various reaction energies at a solvated metal surface.

For a further assessment of the quality of the solvation free energy group additivity, we compare the trends we obtained in Figure 3 with the DFT calculations with the trends we obtain using our group additivity scheme (Figure S3 in SI). Overall, the solvation free energy group additivity captures the trend very well. The mean and median between the DFT and the group additivity are close, signifying that our model captures the general dependency on the reaction type and functional groups. However, the boxes and whiskers are tighter for the model than the DFT (i.e., variance is not captured by the model). Especially, the model computed A_{sol} for O-H scission and ΔG_{sol} for *Hydroxyls* have significantly lower variance than the DFT-computed values. Future work will be based on information from explicit water simulations and include heterolytic bond breakings involving protons, which may be important in biomass conversion. These improvements would, ultimately, allow to investigate the pH dependence of reaction schemes at the group additivity level.

CONCLUSIONS

The impact of an implicit solvent on adsorption of alcohols on the Pt(111) surface has first been investigated by DFT computations. We evidenced only minor changes in the geometries upon solvation, which the re-orientation of an O-H bond pointing towards the surface in vacuum and being more stable pointing into the solvent being the rare exception. Examination of the ethanol reforming reaction network reveals, however, that equilibrium constants of surface reactions change significantly in solvent depending on the reaction type. In aqueous environment, C-H scission is slightly favored as the oxygen group of the oxyanion is raised towards bulk water, whereas O-H scission is thermodynamically disfavored as the oxygen binds to the surface which decreases the oxygen-water interaction. In order to cut down the computational expense of such studies, we have developed a simple group additivity scheme for the Gibbs free energy of linear alcohols at the Pt(111) water interface by computing the thermodynamic properties of 200 adsorbates and gaseous species using DFT and an implicit solvent. The 10-fold cross-validation yields a MeanAE for the Gibbs free energy of formation

and the Gibbs free energy of solvation of 3.3 and 1.0 kcal/mol, respectively, and smaller error for reaction energies (MeanAE=2.8 kcal/mol). Despite severe approximations regarding the entropy of adsorption, this development allows addressing large and complex reaction networks, such as hydro-deoxygenations of poly-ols such as glycerol, erythritol or even sorbitol in order to narrow down the most likely reaction routes, which then can be studied by DFT computations. Furthermore, the corresponding solvent effects can be improved in order to refine the subtle enthalpy-entropy balance at the solid-liquid interface.

■ ASSOCIATED CONTENT

We have built a python package to find group additivity descriptors and compute thermodynamic properties, available at <https://github.com/vlachosgroup>.

Supporting Information

The supporting information includes the figures, groups and data set information. The supporting information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/XXXX.

Supplementary figures for assumptions made, PCM method validation, and the ethanol reforming reaction network information. (PDF)

DFT energies and vibrational frequencies for reference and training set, as well as their groups, and group values. (XLSX)

DFT structures (xyz format) for the data set. (ZIP)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: vlachos@udel.edu. Tel. 1-302-831-2830.

*E-mail: stephan.steinmann@ens-lyon.fr. Tel. 0033-472-72-8155.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGEMENTS

G. G. is grateful to Dr. Glen R. Jenness for the paper writing improvement. We acknowledge Angela Norton for performing COSMO-SAC calculations (Figure S2 in SI). G. G. developed the group additivity model, B. S. performed DFT calculations, D. G. V., P. S., C. M., and S. N. S. conceptualized the research, and advised the research direction. This research was supported by the NSF under grant number CHE-1415828. This work benefited from the support of the project MuSiC ANR-14-CE06-0030 of the French National Research Agency (ANR). This work was granted access to the HPC resources of CINES and IDRIS under the allocation A0010810119 and x2015080609 made by GENCI. Computational resources from the *Pôle Scientifique de Modélisation Numérique (PSMN)* at ENS Lyon are greatly acknowledged as well.

REFERENCES

- (1) Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Dumesic, J. A. Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ Production from Biomass-Derived Hydrocarbons. *Science* **2003**, *300*, 2075-2077.
- (2) Dickerson, T.; Soria, J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies* **2013**, *6*, 514-538.
- (3) Laurent, E.; Delmon, B. Influence of Water in the Deactivation of a Sulfided NiMoγ-Al₂O₃ Catalyst During Hydrodeoxygenation. *J. Catal.* **1994**, *146*, 281-291.
- (4) Beerthuis, R.; Rothenberg, G.; Shiju, N. R. Catalytic Routes Towards Acrylic Acid, Adipic Acid and ε-Caprolactam Starting from Biorenewables. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1341-1361.
- (5) Yan, N.; Zhao, C.; Luo, C.; Dyson, P. J.; Liu, H.; Kou, Y. One-Step Conversion of Cellobiose to C6-Alcohols Using a Ruthenium Nanocluster Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8714-8715.
- (6) Xiao, C.-x.; Cai, Z.-p.; Wang, T.; Kou, Y.; Yan, N. Aqueous-Phase Fischer-Tropsch Synthesis with a Ruthenium Nanocluster Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 746-749.
- (7) Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-Derived Hydrocarbons in Liquid Water. *Nature* **2002**, *418*, 964-967.
- (8) Lee, J.; Xu, Y.; Huber, G. W. High-Throughput Screening of Monometallic Catalysts for Aqueous-Phase Hydrogenation of Biomass-Derived Oxygenates. *Appl. Catal., B* **2013**, *140-141*, 98-107.
- (9) Wang, Y.; Yao, J.; Li, H.; Su, D.; Antonietti, M. Highly Selective Hydrogenation of Phenol and Derivatives over a Pd@Carbon Nitride Catalyst in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2362-2365.
- (10) Wertz, D. H. Relationship between the Gas-Phase Entropies of Molecules and Their Entropies of Solvation in Water and 1-Octanol. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5316-5322.
- (11) Yoon, Y.; Rousseau, R.; Weber, R. S.; Mei, D.; Lercher, J. A. First-Principles Study of Phenol Hydrogenation on Pt and Ni Catalysts in Aqueous Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10287-10298.
- (12) Behtash, S.; Lu, J.; Mamun, O.; Williams, C. T.; Monnier, J. R.; Heyden, A. Solvation Effects in the Hydrodeoxygenation of Propanoic Acid over a Model Pd(211) Catalyst. *J. Chem. Phys. C* **2016**, *120*, 2724-2736.
- (13) Behtash, S.; Lu, J.; Walker, E.; Mamun, O.; Heyden, A. Solvent Effects in the Liquid Phase Hydrodeoxygenation of Methyl Propionate over a Pd(1 1 1) Catalyst Model. *J. Catal.* **2016**, *333*, 171-183.
- (14) Behtash, S.; Lu, J.; Faheem, M.; Heyden, A. Solvent Effects on the Hydrodeoxygenation of Propanoic Acid over Pd(111) Model Surfaces. *Green Chem.* **2014**, *16*, 605-616.
- (15) Desai, S. K.; Neurock, M. First-Principles Study of the Role of Solvent in the Dissociation of Water over a Pt-Ru Alloy. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 075420.
- (16) Steinmann, S. N.; Sautet, P.; Michel, C. Solvation Free Energies for Periodic Surfaces: Comparison of Implicit and Explicit Solvation Models. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31850-31861.
- (17) Taylor, C. D.; Neurock, M. Theoretical Insights into the Structure and Reactivity of the Aqueous/Metal Interface. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2005**, *9*, 49-65.

- (18) Akpa, B. S.; D'Agostino, C.; Gladden, L. F.; Hindle, K.; Manyar, H.; McGregor, J.; Li, R.; Neurock, M.; Sinha, N.; Stitt, E. H.; Weber, D.; Zeitler, J. A.; Rooney, D. W. Solvent Effects in the Hydrogenation of 2-Butanone. *J. Catal.* **2012**, *289*, 30-41.
- (19) Liu, J.; Cao, X.-M.; Hu, P. Density Functional Theory Study on the Activation of Molecular Oxygen on a Stepped Gold Surface in an Aqueous Environment: a New Approach for Simulating Reactions in Solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4176-4185.
- (20) Carter, E. A.; Ciccotti, G.; Hynes, J. T.; Kapral, R. Constrained Reaction Coordinate Dynamics for the Simulation of Rare Events. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 472-477.
- (21) Sprik, M.; Ciccotti, G. Free Energy from Constrained Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7737-7744.
- (22) Jindal, G.; Warshel, A. Exploring the Dependence of QM/MM Calculations of Enzyme Catalysis on the Size of the QM Region. *J. Chem. Phys. B* **2016**, *120*, 9913-9921.
- (23) Bellarosa, L.; García-Muelas, R.; Revilla-López, G.; López, N. Diversity at the Water–Metal Interface: Metal, Water Thickness, and Confinement Effects. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 109-116.
- (24) Desai, S. K.; Pallassana, V.; Neurock, M. A Periodic Density Functional Theory Analysis of the Effect of Water Molecules on Deprotonation of Acetic Acid over Pd(111). *J. Chem. Phys. B* **2001**, *105*, 9171-9182.
- (25) Michel, C.; Zaffran, J.; Ruppert, A. M.; Matras-Michalska, J.; Jedrzejczyk, M.; Grams, J.; Sautet, P. Role of Water in Metal Catalyst Performance for Ketone Hydrogenation: a Joint Experimental and Theoretical Study on Levulinic Acid Conversion into Gamma-Valerolactone. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12450-12453.
- (26) Cao, D.; Lu, G. Q.; Wieckowski, A.; Wasileski, S. A.; Neurock, M. Mechanisms of Methanol Decomposition on Platinum: A Combined Experimental and *ab Initio* Approach. *J. Chem. Phys. B* **2005**, *109*, 11622-11633.
- (27) Zope, B. N.; Hibbitts, D. D.; Neurock, M.; Davis, R. J. Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis. *Science* **2010**, *330*, 74-78.
- (28) Faheem, M.; Heyden, A. Hybrid Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Solvation Scheme for Computing Free Energies of Reactions at Metal–Water Interfaces. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3354-3368.
- (29) Mathew, K.; Sundararaman, R.; Letchworth-Weaver, K.; Arias, T. A.; Hennig, R. G. Implicit Solvation Model for Density-Functional Study of Nanocrystal Surfaces and Reaction Pathways. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 084106.
- (30) Faheem, M.; Suthirakun, S.; Heyden, A. New Implicit Solvation Scheme for Solid Surfaces. *J. Chem. Phys. C* **2012**, *116*, 22458-22462.
- (31) Garcia-Ratés, M.; López, N. Multigrid-Based Methodology for Implicit Solvation Models in Periodic DFT. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1331-1341.
- (32) Pliego, J. R.; Riveros, J. M. The Cluster–Continuum Model for the Calculation of the Solvation Free Energy of Ionic Species. *J. Chem. Phys. A* **2001**, *105*, 7241-7247.
- (33) Asthagiri, D.; Pratt, L. R.; Ashbaugh, H. S. Absolute Hydration Free Energies of Ions, Ion–Water Clusters, and Quasichemical Theory. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2702-2708.
- (34) Bryantsev, V. S.; Diallo, M. S.; Goddard III, W. A. Calculation of Solvation Free Energies of Charged Solutes Using Mixed Cluster/Continuum Models. *J. Chem. Phys. B* **2008**, *112*, 9709-9719.

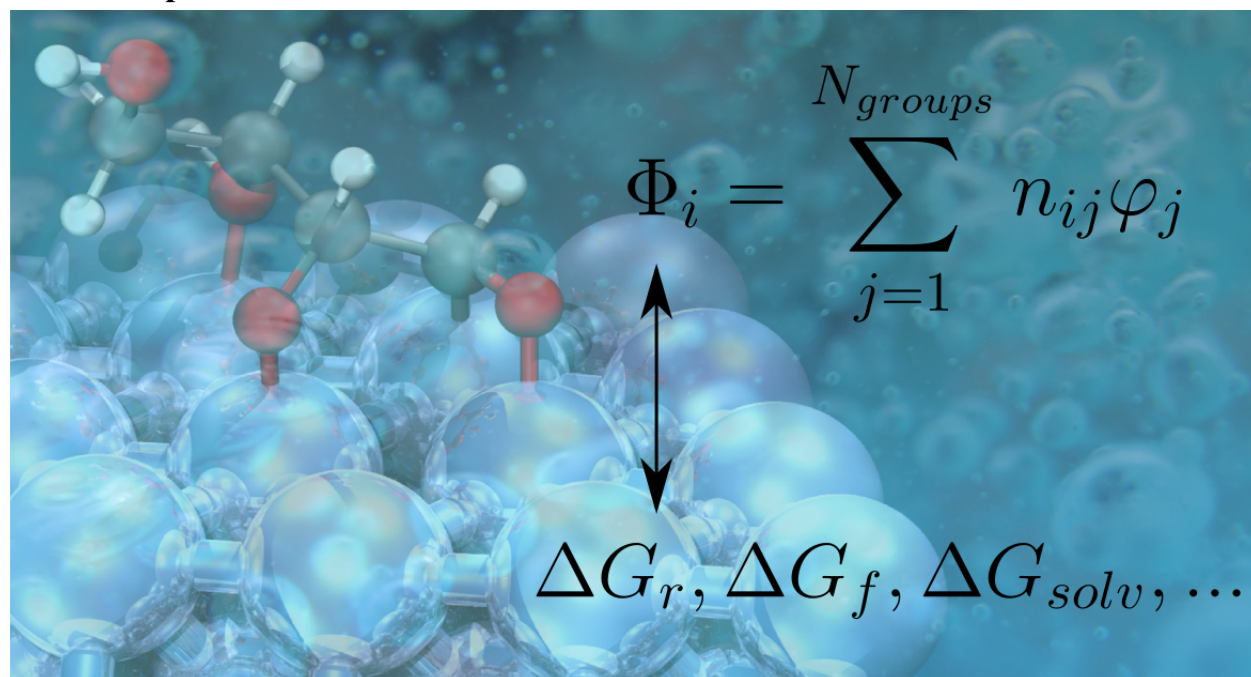
- (35) Wang, H.-F.; Liu, Z.-P. Formic Acid Oxidation at Pt/H₂O Interface from Periodic DFT Calculations Integrated with a Continuum Solvation Model. *J. Chem. Phys. C* **2009**, *113*, 17502-17508.
- (36) Steinmann, S. N.; Michel, C.; Schwiedernoch, R.; Sautet, P. Impacts of Electrode Potentials and Solvents on the Electroreduction of CO₂: a Comparison of Theoretical Approaches. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13949-13963.
- (37) Wang, P.; Steinmann, S. N.; Fu, G.; Michel, C.; Sautet, P. Key Role of Anionic Doping for H₂ Production from Formic Acid on Pd(111). *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1955-1959.
- (38) Sutton, J. E.; Vlachos, D. G. Building Large Microkinetic Models with First-Principles' Accuracy at Reduced Computational Cost. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *121*, 190-199.
- (39) Benson, S. W.; Buss, J. H. Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 546-572.
- (40) Eigenmann, H. K.; Golden, D. M.; Benson, S. W. Revised Group Additivity Parameters for the Enthalpies of Formation of Oxygen-Containing Organic Compounds. *J. Chem. Phys.* **1973**, *77*, 1687-1691.
- (41) Stein, S. E.; Golden, D. M.; Benson, S. W. Predictive Scheme for Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1977**, *81*, 314-317.
- (42) Benson, S. W. Thermochemistry and Kinetics of Sulfur-Containing Molecules and Radicals. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 23-35.
- (43) Willems, P. A.; Froment, G. F. Kinetic Modeling of the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 1. Calculation of Frequency Factors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1959-1966.
- (44) Willems, P. A.; Froment, G. F. Kinetic Modeling of the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 2. Calculation of Activation Energies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1966-1971.
- (45) Martinis, J. M.; Froment, G. F. Alkylation on Solid Acids. Part 2. Single-Event Kinetic Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 954-967.
- (46) Luria, M.; Benson, S. W. Heat Capacities of Liquid Hydrocarbons. Estimation of Heat Capacities at Constant Pressure as a Temperature Function, Using Additivity Rules. *J. Chem. Eng. Data* **1977**, *22*, 90-100.
- (47) Constantinou, L.; Gani, R.; O'Connell, J. P. Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K Using a New Group Contribution Method. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *103*, 11-22.
- (48) Constantinou, L.; Gani, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE J.* **1994**, *40*, 1697-1710.
- (49) Wu, D. T. Proceedings of the Fourth International Conference: Prediction of Viscosities of Liquid Mixtures by a Group Contribution Method. *Fluid Phase Equilib.* **1986**, *30*, 149-156.
- (50) Ihmels, E. C.; Gmehling, J. Extension and Revision of the Group Contribution Method GCVOL for the Prediction of Pure Compound Liquid Densities. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 408-412.
- (51) Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* **1975**, *21*, 116-128.
- (52) Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1975**, *21*, 1086-1099.

- (53) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1709-1721.
- (54) Lymperiadis, A.; Adjiman, C. S.; Galindo, A.; Jackson, G. A Group Contribution Method for Associating Chain Molecules Based on the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT- γ). *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 234903.
- (55) Kua, J.; Faglioni, F.; Goddard, W. A. Thermochemistry for Hydrocarbon Intermediates Chemisorbed on Metal Surfaces: $\text{CH}_{n-m}(\text{CH}_3)_m$ with $n = 1, 2, 3$ and $m \leq n$ on Pt, Ir, Os, Pd, Rh, and Ru. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2309-2321.
- (56) Saliccioli, M.; Edie, S. M.; Vlachos, D. G. Adsorption of Acid, Ester, and Ether Functional Groups on Pt: Fast Prediction of Thermochemical Properties of Adsorbed Oxygenates via DFT-Based Group Additivity Methods. *J. Chem. Phys. C* **2012**, *116*, 1873-1886.
- (57) Vorotnikov, V.; Wang, S.; Vlachos, D. G. Group Additivity for Estimating Thermochemical Properties of Furanic Compounds on Pd(111). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 11929-11938.
- (58) Gu, G. H.; Vlachos, D. G. Group Additivity for Thermochemical Property Estimation of Lignin Monomers on Pt(111). *J. Chem. Phys. C* **2016**, *120*, 19234-19241.
- (59) Saliccioli, M.; Chen, Y.; Vlachos, D. G. Density Functional Theory-Derived Group Additivity and Linear Scaling Methods for Prediction of Oxygenate Stability on Metal Catalysts: Adsorption of Open-Ring Alcohol and Polyol Dehydrogenation Intermediates on Pt-Based Metals. *J. Chem. Phys. C* **2010**, *114*, 20155-20166.
- (60) Vorotnikov, V.; Vlachos, D. G. Group Additivity and Modified Linear Scaling Relations for Estimating Surface Thermochemistry on Transition Metal Surfaces: Application to Furanics. *J. Chem. Phys. C* **2015**, *119*, 10417-10426.
- (61) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558-561.
- (62) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- (63) Steinmann, S. N.; Corminboeuf, C. Comprehensive Benchmarking of a Density-Dependent Dispersion Correction. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3567-3577.
- (64) Steinmann, S. N.; Corminboeuf, C. A Generalized-Gradient Approximation Exchange Hole Model for Dispersion Coefficients. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 044117.
- (65) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953-17979.
- (66) Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758-1775.
- (67) Fishman, M.; Zhuang, H. L.; Mathew, K.; Dirschka, W.; Hennig, R. G. Accuracy of Exchange-Correlation Functionals and Effect of Solvation on the Surface Energy of Copper. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 245402.
- (68) Ben-Naim, A. *Solvation Thermodynamics*. Springer US: New York, 1987.
- (69) Ben-Naim, A. *Statistical Thermodynamics for Chemists and Biochemists*. Springer US: New York, 1992.
- (70) Cooper, J.; Ziegler, T. A Density Functional Study of $\text{S}_\text{N}2$ Substitution at Square-Planar Platinum(II) Complexes. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 6614-6622.
- (71) Golze, D.; Iannuzzi, M.; Nguyen, M.-T.; Passerone, D.; Hutter, J. Simulation of Adsorption Processes at Metallic Interfaces: An Image Charge Augmented QM/MM Approach. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 5086-5097.

- (72) Schiros, T.; Andersson, K. J.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A.; Ogasawara, H. Chemical Bonding of Water to Metal Surfaces Studied with Core-Level Spectroscopies. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, *177*, 85-98.
- (73) Limmer, D. T.; Willard, A. P.; Madden, P.; Chandler, D. Hydration of Metal Surfaces Can be Dynamically Heterogeneous and Hydrophobic. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 4200-4205.
- (74) Sakong, S.; Forster-Tonigold, K.; Groß, A. The Structure of Water at a Pt(111) Electrode and the Potential of Zero Charge Studied from First Principles. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 194701.
- (75) Carlsson, J.; Åqvist, J. Absolute and Relative Entropies from Computer Simulation with Applications to Ligand Binding. *J. Chem. Phys. B* **2005**, *109*, 6448-6456.
- (76) Natarajan, S. K.; Behler, J. Neural Network Molecular Dynamics Simulations of Solid-Liquid Interfaces: Water at Low-Index Copper Surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28704-28725.
- (77) Kelly, E.; Seth, M.; Ziegler, T. Calculation of Free Energy Profiles for Elementary Bimolecular Reactions by ab Initio Molecular Dynamics: Sampling Methods and Thermostat Considerations. *J. Chem. Phys. A* **2004**, *108*, 2167-2180.
- (78) Price, D. L.; Halley, J. W. Molecular Dynamics, Density Functional Theory of the Metal–Electrolyte Interface. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6603-6612.
- (79) Lee, M.-S.; Peter McGrail, B.; Rousseau, R.; Glezakou, V.-A. Structure, Dynamics and Stability of Water/scCO₂/Mineral Interfaces from ab initio Molecular Dynamics Simulations. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14857.
- (80) Cheng, T.; Xiao, H.; Goddard, W. A. Full Atomistic Reaction Mechanism with Kinetics for CO Reduction on Cu(100) from ab initio Molecular Dynamics Free-Energy Calculations at 298 K. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114*, 1795-1800.
- (81) Cantu, D. C.; Wang, Y.-G.; Yoon, Y.; Glezakou, V.-A.; Rousseau, R.; Weber, R. S. Heterogeneous Catalysis in Complex, Condensed Reaction Media. *Catal. Today* **2017**, *289*, 231-236.
- (82) Schravendijk, P.; van der Vegt, N.; Delle Site, L.; Kremer, K. Dual-Scale Modeling of Benzene Adsorption onto Ni(111) and Au(111) Surfaces in Explicit Water. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1866-1871.
- (83) Li, X.; Ågren, H. Molecular Dynamics Simulations Using a Capacitance–Polarizability Force Field. *J. Chem. Phys. C* **2015**, *119*, 19430-19437.
- (84) Spohr, E. Computer simulation of the water/platinum interface. *J. Chem. Phys.* **1989**, *93*, 6171-6180.
- (85) Bengio, Y.; Grandvalet, Y. No Unbiased Estimator of the Variance of K-Fold Cross-Validation. *J. Mach. Learn. Res.* **2004**, *5*, 1089-1105.
- (86) Kohavi, R. A Study of Cross-Validation and Bootstrap for Accuracy Estimation and Model Selection. In *Proceedings of the 14th international joint conference on Artificial intelligence - Volume 2*, Morgan Kaufmann Publishers Inc.: Montreal, Quebec, Canada, 1995; pp 1137-1143.
- (87) Sutton, J. E.; Panagiotopoulou, P.; Verykios, X. E.; Vlachos, D. G. Combined DFT, Microkinetic, and Experimental Study of Ethanol Steam Reforming on Pt. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4691-4706.
- (88) Rangarajan, S.; Bhan, A.; Daoutidis, P. Language-oriented rule-based reaction network generation and analysis: Applications of RING. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *46*, 141-152.

- (89) Rangarajan, S.; Bhan, A.; Daoutidis, P. Language-oriented rule-based reaction network generation and analysis: Description of RING. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *45*, 114-123.
- (90) Kabsch, W. A Solution for the Best Rotation to Relate Two Sets of Vectors. *Acta Crystallogr., Sect. A: Gound. Crystallogr.* **1976**, *32*, 922-923.
- (91) Walker, M. W.; Shao, L.; Volz, R. A. Estimating 3-D Location Parameters Using Dual Number Quaternions. *CVGIP: Image Understanding* **1991**, *54*, 358-367.
- (92) Kromann, J. C.; Steinmann, C.; larsbratholm; aandi; Lauritzen, K. P. RMSD: Small Release Update. 10.5281/zenodo.46697.
- (93) Zaffran, J.; Michel, C.; Delbecq, F.; Sautet, P. Towards More Accurate Prediction of Activation Energies for Polyalcohol Dehydrogenation on Transition Metal Catalysts in Water. *Catal. Sci. Tech.* **2016**, *6*, 6615-6624.
- (94) Garcia-Ratés, M.; García-Muelas, R.; López, N. Solvation Effects on Methanol Decomposition on Pd(111), Pt(111), and Ru(0001). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13803-13809.
- (95) Saliccioli, M.; Stamatakis, M.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. A Review of Multiscale Modeling of Metal-Catalyzed Reactions: Mechanism Development for Complexity and Emergent Behavior. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 4319-4355.
- (96) Bader, R. F. W.; Bayles, D. Properties of Atoms in Molecules: Group Additivity. *J. Chem. Phys. A* **2000**, *104*, 5579-5589.

TOC Graphic



Group Additivity for Thermochemical Property and Solvation Gibbs Free Energy Estimation of Aliphatic Alcohols on Pt(111)

Geun Ho Gu[†], Benjamin Schweitzer[‡], Carine Michel[‡], Stephan N. Steinmann^{*‡}, Philippe Sautet^{‡§&}, and Dionisios G. Vlachos^{*†}

[†] Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Catalysis Center for Energy Innovation, University of Delaware, Newark, DE 19716, U.S.A.

[‡] Univ Lyon, ENS de Lyon, CNRS, Université Lyon 1, Laboratoire de Chimie UMR 5182, F-69342, Lyon, France

[§] Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of California, Los Angeles, Los Angeles, CA 90095, U.S.A.

[&] Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles, Los Angeles, CA 90095, U.S.A.

PCM Method Validation

Figure S1 shows the comparison between the PCM and the experimental data. We also included COSMO-SAC calculation results for the methodology comparison. Overall, the COSMO-SAC performs the best at the mean absolute error of 0.68 kcal/mol. For the PCM, the mean absolute error is 1.17 kcal/mol and 1.90 kcal/mol for when cavitation energy is included and not included, respectively. The PCM is expected to have errors as it computes solvation energy at the dilute limit instead of 1M of the experimental condition.

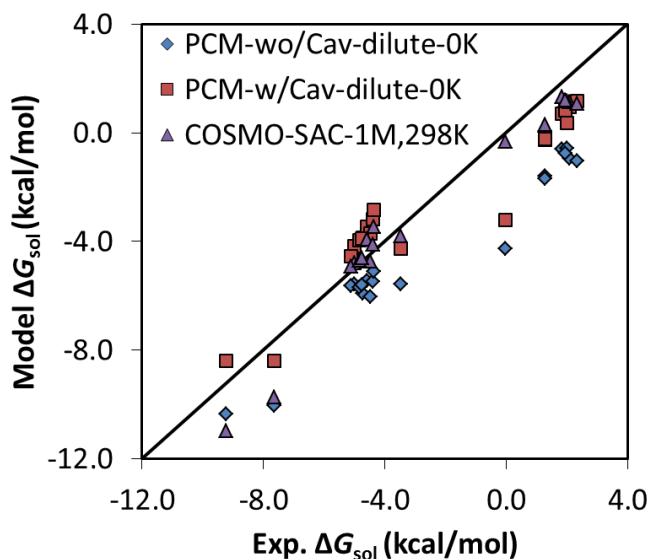


Figure S1. Parity plot between the model computed solvation free energy and the experimental solvation free energy. Three models are shown: (1) PCM computed at 0 K without cavitation energy at dilute condition, (2) PCM computed at 0 K with cavitation energy at dilute condition, and (3) COSMO-SAC¹ computed at 298 K at 1 M. Experimental data² are obtained at 298 K at 1M condition.

Temperature Independence of Gibbs Free Energy of Solvation Assumptions

Our test calculations (see Figure S2) and previous study³ also suggest that vibrational contribution is minimally affected by solvation. The solvation effect to translational contribution is often called liberation free energy and can be computed using the translational partition function of the gas phase,³⁻⁵ as long as the reference state remains the same as those of the gas phase translational contribution calculation. However, the solvation effect to rotational contribution is a rather debated area, but the computation of it is difficult as the molecular rotation becomes hindered as solvational cage forms around the solute.^{3,6} Particularly, the PCM method cannot simulate the solvation hindered rotation as it requires explicit water molecules for their structural perturbation. Nonetheless, PCM method validation section below shows that this assumption holds up well.

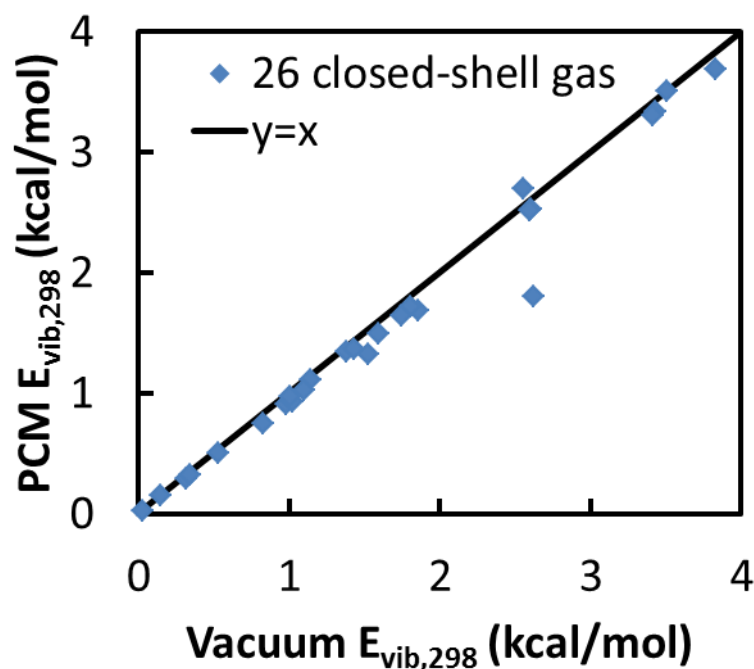


Figure S2. Parity graph of vibrational energy between vacuum and PCM calculations. Total of 26 molecules are tested. Mean absolute deviation is 0.10 kcal/mol and max absolute deviation is 0.82 kcal/mol.

Group Additivity Method Validation

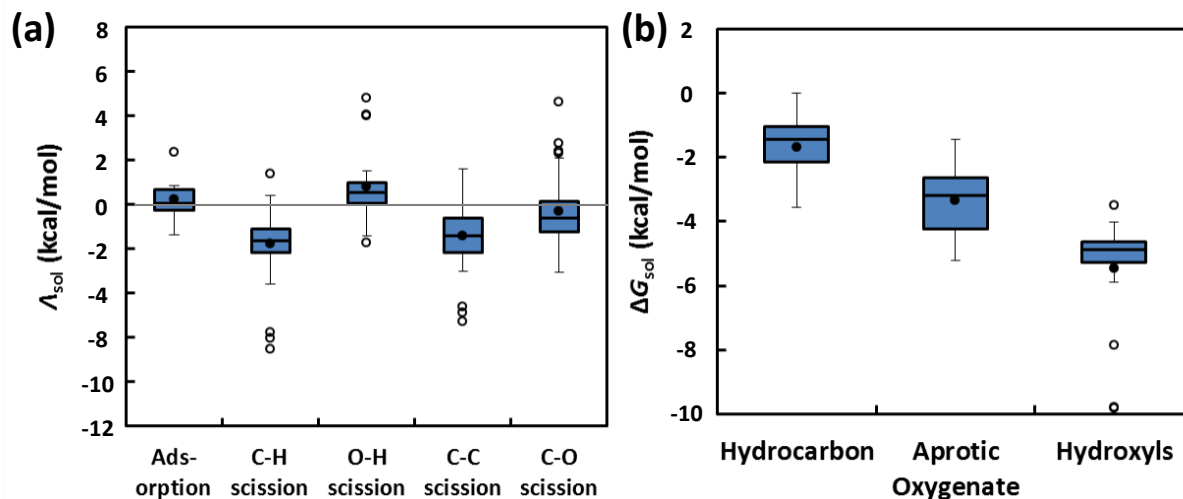


Figure S1. Figure 3 in the manuscript is produced here using group additivity method instead of DFT data. Group additivity method reproduces the general trends seen by DFT well.

Cavitation Energy Correction

Table S1 shows the regression coefficient, e_{cav} from equation (12) and Table S2 shows the DFT computed cavitation energy using equation (11) as well as the predicted value using the regression method introduced in equation (12). The MeanAE and MaxAE (training error, not the cross-validation error in the manuscript) of this model is insignificant at 0.18 and 0.47 kcal/mol.

Table S1. Regression Coefficient

Name	e_{cav} (kcal/mol)
C	0.33
H	0.06
O	0.23

Table S2. Cavitation energy computed using DFT and the model in kcal/mol.

Name	C	H	O	$E_{cav,DFT}$	$E_{cav,model}$
acetaldehyde	2	4	1	1.35	1.12
acetylene	2	2	0	1.10	0.77
butan1ol	4	10	1	2.06	2.12
butan2ol	4	10	1	2.01	2.12
butane	4	10	0	1.88	1.89
ethan1,2diol	2	6	2	1.64	1.47
ethane	2	6	0	1.34	1.01
ethanol	2	6	1	1.45	1.24
ethene	2	4	0	1.36	0.89
methane	1	4	0	0.94	0.56
methanol	1	4	1	1.13	0.79
pentan1ol	5	12	1	2.34	2.57
pentan2ol	5	12	1	2.33	2.57
pentan3ol	5	12	1	2.26	2.57

pentane	5	12	0	2.19	2.34
prop1ene	3	6	0	1.49	1.33
propan123triol	3	8	3	1.97	2.14
propan1ol	3	8	1	1.74	1.68
propan2ol	3	8	1	1.71	1.68
propane	3	8	0	1.60	1.45
formaldehyde	1	2	1		0.67
ethenol	2	4	1		1.12
acrolein	3	4	1		1.45
allylalcohol	3	6	1		1.56
propenol	3	6	1		1.56
propionaldehyde	3	6	1		1.56
G01	3	4	2		1.68
G02	3	2	3		1.79
G03	4	4	3		2.24
G04	6	4	5		3.35
G05	4	4	3		2.24
G06	5	6	3		2.68
G07	6	8	3		3.12
G08	7	10	3		3.57
G09	7	8	4		3.68
G10	3	4	3		1.91
CO2g	1	0	2		0.79
C	1	0	0		0.33
CC	2	0	0		0.66
CCH2O	2	2	1		1.00
CCH2OH	2	3	1		1.06
CCHO	2	1	1		0.94
CCHOH	2	2	1		1.00
CCO	2	0	1		0.89
CCOH	2	1	1		0.94
CH	1	1	0		0.39
CH2	1	2	0		0.44
CH2C	2	2	0		0.77
CH2CH	2	3	0		0.83
CH2CH2	2	4	0		0.89
CH2CH2O	2	4	1		1.12
CH2CH2OH	2	5	1		1.18
CH2CHO	2	3	1		1.06
CH2CHOH	2	4	1		1.12
CH2CO	2	2	1		1.00
CH2COH	2	3	1		1.06
CH2O	1	2	1		0.67
CH2OH	1	3	1	0.82	0.73
CH3	1	3	0	0.78	0.50
CH3C	2	3	0		0.83
CH3CH	2	4	0		0.89
CH3CH2	2	5	0		0.95
CH3CH2O	2	5	1	1.33	1.18
CH3CH2OH	2	6	1	1.00	1.24
CH3CHO	2	4	1		1.12
CH3CHOH	2	5	1		1.18
CH3CO	2	3	1		1.06
CH3COH	2	4	1		1.12
CH3O	1	3	1	0.74	0.73
CH3OH	1	4	1	0.90	0.79

CHC	2	1	0		0.71
CHCH	2	2	0		0.77
CHCH2O	2	3	1		1.06
CHCH2OH	2	4	1		1.12
CHCHO	2	2	1		1.00
CHCHOH	2	3	1		1.06
CHCO	2	1	1		0.94
CHCOH	2	2	1		1.00
CHO	1	1	1		0.62
CHOH	1	2	1		0.67
CO	1	0	1	0.74	0.56
COH	1	1	1	0.66	0.62
H	0	1	0		0.06
H2O	0	2	1		0.35
O	0	0	1		0.23
OH	0	1	1		0.29
CHOO	1	1	2		0.85
CO2	1	0	2		0.79
COOH	1	1	2	0.80	0.85
CH4	1	4	0		0.56
M001	4	7	4		2.64
M002	4	6	4		2.58
M003	4	6	4		2.58
M004	4	8	4		2.70
M005	4	6	4		2.58
M006	4	6	4		2.58
M007	4	4	4		2.47
M008	4	4	3		2.24
M009	4	4	4		2.47
M010	4	5	2		2.06
M011	4	2	4		2.35
M012	4	2	4		2.35
M013	4	2	4		2.35
M014	4	3	4		2.41
M015	4	3	4		2.41
M016	4	6	3		2.35
M017	4	2	1		1.66
M018	4	5	3		2.29
M019	4	3	2		1.95
M020	4	6	3		2.35
M021	4	3	3		2.18
M022	4	6	1		1.89
M023	4	3	1		1.72
M024	4	0	1		1.54
M025	4	4	2		2.01
M026	4	3	3		2.18
M027	4	3	3		2.18
M028	4	0	3		2.00
M029	4	6	2		2.12
M030	4	4	4		2.47
M031	4	9	3		2.53
M032	4	7	1		1.95
M033	4	4	1		1.77
M034	4	6	3		2.35
M035	4	5	3		2.29
M036	4	0	3		2.00

M037	4	3	3	2.18
M038	4	0	3	2.00
M039	4	3	2	1.95
M040	4	3	2	1.95
M041	4	5	3	2.29
M042	4	5	1	1.83
M043	4	6	3	2.35
M044	4	5	2	2.06
M045	4	3	3	2.18
M046	4	5	2	2.06
M047	4	4	4	2.47
M048	4	3	2	1.95
M049	4	6	2	2.12
M050	4	2	2	1.89
M051	4	2	3	2.12
M052	4	4	3	2.24
M053	4	5	1	1.83
M054	4	4	3	2.24
M055	4	5	3	2.29
M056	4	3	2	1.95
M057	4	5	2	2.06
M058	4	4	3	2.24
M059	4	5	1	1.83
M060	4	4	2	2.01
M061	5	10	2	2.68
M062	4	4	2	2.01
M063	4	4	2	2.01
M064	4	3	3	2.18
M065	4	3	3	2.18
M066	4	6	2	2.12
M067	4	7	1	1.95
M068	4	5	2	2.06
M069	4	5	3	2.29
M070	3	1	2	1.50
M071	4	3	1	1.72
M072	3	1	1	1.27
M073	3	2	1	1.33
M074	5	8	2	2.57
M075	5	8	3	2.80
M076	5	8	3	2.80
M077	6	8	3	3.12
M078	4	7	1	1.95
M079	5	6	1	2.22
M080	5	7	1	2.28
M081	4	4	2	2.01
M082	4	3	1	1.72
M083	4	3	0	1.49
M084	4	2	2	1.89
M085	4	3	2	1.95
M086	4	3	3	2.18
M087	4	4	2	2.01
M088	4	4	1	1.77
M089	4	2	2	1.89
M090	4	2	3	2.12
M091	4	1	1	1.60
M092	4	3	2	1.95

M093	4	3	1	1.72
M094	4	6	2	2.12
M095	3	4	3	1.91
M096	4	5	3	2.29
M097	4	7	1	1.95
M098	4	4	2	2.01
M099	4	3	2	1.95
M100	4	3	2	1.95
M101	4	5	2	2.06
M102	4	5	2	2.06
M103	4	3	4	2.41
M104	4	2	3	2.12
M105	4	2	3	2.12
M106	4	4	4	2.47
M107	4	5	3	2.29
M108	4	2	3	2.12
M109	4	3	4	2.41
M110	4	4	4	2.47

Ethanol Reforming Reaction Network Detail

The 151 reactions examined in the manuscript are extracted from the previous study.⁷ The reaction network contains dissociation products of ethanol as well as water gas shift reactions. The reaction reactants and products as well as $\Delta G_{r(\text{vac})}$ and $\Lambda^\circ_{\text{sol}}$ (see manuscript for definition) are listed in the Table S3.

Table S3. The $\Delta G_{r(\text{vac})}$ and $\Lambda^\circ_{\text{sol}}$ of the 151 reactions examined in ethanol reforming reaction network are shown, computed using the DFT and group additivity. Here, the group additivity $\Delta G_{r(\text{vac})}$ and $\Lambda^\circ_{\text{sol}}$ are computed from cross-validation computed the Gibbs free energy of formation and the Gibbs free energy of solvation of each molecule (See manuscript for the cross-validation method). The molecule names are in-line with those provided in the XLSX file.

Reaction Type	Reactant 1	Product 1	Product 2	DFT		Group Additivity	
				$\Delta G_{r(\text{vac})}$	$\Lambda^\circ_{\text{sol}}$	$\Delta G_{r(\text{vac})}$	$\Lambda^\circ_{\text{sol}}$
αH abstraction	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CHOH	H	-9.79	-0.72	-14.34	-1.04
αH abstraction	CH ₃ CHOH	CH ₃ COH	H	-9.02	0.20	-6.07	-1.14
αH abstraction	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CHOH	H	-15.02	-1.05	-12.60	-1.70
αH abstraction	CH ₂ CHOH	CH ₂ COH	H	-9.01	0.09	-5.24	-1.17
αH abstraction	CHCH ₂ OH	CHCHOH	H	-16.94	0.58	-11.49	-2.15
αH abstraction	CHCHOH	CHCOH	H	-9.80	-4.02	-12.76	-0.70
αH abstraction	CCH ₂ OH	CCHOH	H	-7.28	-0.95	-1.23	-1.24
αH abstraction	CCHOH	CCOH	H	12.29	-6.46	5.35	-6.55
αH abstraction	CH ₃ CH ₂ O	CH ₃ CHO	H	-13.91	-1.24	-15.09	-0.90
αH abstraction	CH ₃ CHO	CH ₃ CO	H	-18.59	-1.36	-14.51	-1.98
αH abstraction	CH ₂ CH ₂ O	CH ₂ CHO	H	-14.17	-2.72	-19.92	-2.19
αH abstraction	CH ₂ CHO	CH ₂ CO	H	-20.72	-0.97	-16.18	-0.49
αH abstraction	CHCH ₂ O	CHCHO	H	-19.54	-1.82	-18.13	-3.62
αH abstraction	CHCHO	CHCO	H	-16.95	-0.84	-15.70	-0.80
αH abstraction	CCH ₂ O	CCHO	H	-28.14	-2.41	-29.48	-3.00
αH abstraction	CCHO	CCO	H	-10.11	-0.01	-6.36	-0.78
αH abstraction	CH ₃ OH	CH ₂ OH	H	-9.32	-1.07	-8.49	-1.72

α H abstraction	CH ₂ OH	CHOH	H	-8.40	0.73	-8.99	-0.13
α H abstraction	CHOH	COH	H	-17.26	-5.79	-17.26	-5.79
α H abstraction	CH ₃ O	CH ₂ O	H	-11.46	-1.86	-9.26	-1.82
α H abstraction	CH ₂ O	CHO	H	-23.26	-2.43	-22.68	-1.55
α H abstraction	CHO	CO	H	-21.15	0.40	-21.15	0.40
α H abstraction	CH ₄	CH ₃	H	0.67	-2.64	0.67	-2.64
α H abstraction	CH ₃	CH ₂	H	0.34	-1.96	0.34	-1.96
α H abstraction	CH ₂	CH	H	-16.74	-1.65	-16.74	-1.65
α H abstraction	CH	C	H	10.05	-0.33	10.05	-0.33
α H abstraction	ethane ^a	CH ₃ CH ₂	H	3.18	-3.06	-5.95	-1.87
α H abstraction	CH ₃ CH ₂	CH ₂ CH ₂	H	-6.81	-2.08	-0.44	-2.65
α H abstraction	CH ₃ CH	CH ₂ CH	H	-5.72	-1.69	0.03	-2.86
α H abstraction	CH ₃ C	CH ₂ C	H	11.91	-1.71	8.22	-2.26
α H abstraction	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH	H	-0.76	-1.90	0.44	-1.60
α H abstraction	CH ₂ CH	CHCH	H	-3.89	-1.97	-6.25	-2.20
α H abstraction	CH ₂ C	CHC	H	14.93	-1.27	13.67	-0.63
α H abstraction	CHCH	CHC	H	15.00	-0.77	11.74	1.35
α H abstraction	CHC	CC	H	13.70	-0.03	15.88	-1.45
β H abstraction	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	0.01	-2.36	-2.47	-1.95
β H abstraction	CH ₃ CHOH	CH ₂ CHOH	H	-5.22	-2.68	-0.73	-2.61
β H abstraction	CH ₃ COH	CH ₂ COH	H	-5.21	-2.80	0.10	-2.63
β H abstraction	CH ₂ CH ₂ OH	CHCH ₂ OH	H	-1.10	-2.39	0.03	-1.39
β H abstraction	CH ₂ CHOH	CHCHOH	H	-3.02	-0.75	1.14	-1.84
β H abstraction	CH ₂ COH	CHCOH	H	-3.81	-4.86	-6.38	-1.37
β H abstraction	CHCH ₂ OH	CCH ₂ OH	H	-19.06	0.00	-16.91	-1.13
β H abstraction	CHCHOH	CCHOH	H	-9.40	-1.54	-6.65	-0.22
β H abstraction	CHCOH	CCOH	H	12.69	-3.98	11.46	-6.08
β H abstraction	CH ₃ CH ₂ O	CH ₂ CH ₂ O	H	-6.15	-1.67	-1.73	-1.97
β H abstraction	CH ₃ CHO	CH ₂ CHO	H	-6.41	-3.15	-6.57	-3.27
β H abstraction	CH ₃ CO	CH ₂ CO	H	-8.53	-2.77	-8.24	-1.77
β H abstraction	CH ₂ CH ₂ O	CHCH ₂ O	H	-2.00	-1.89	0.45	-1.45
β H abstraction	CH ₂ CHO	CHCHO	H	-7.37	-0.99	2.24	-2.88
β H abstraction	CH ₂ CO	CHCO	H	-3.60	-0.86	2.71	-3.19
β H abstraction	CHCH ₂ O	CCH ₂ O	H	0.61	-1.11	-9.08	-1.83
β H abstraction	CHCHO	CCHO	H	-7.99	-1.70	-20.43	-1.21
β H abstraction	CHCO	CCO	H	-1.15	-0.86	-11.09	-1.19
β H abstraction	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH	H	-1.85	-2.29	-0.04	-1.39
β H abstraction	CH ₃ CH	CH ₃ C	H	-21.45	-1.45	-16.38	-0.82
β H abstraction	CH ₂ CH	CH ₂ C	H	-3.82	-1.47	-8.19	-0.22
O-H abstraction	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ O	H	10.64	1.04	7.91	0.82
O-H abstraction	CH ₃ CHOH	CH ₃ CHO	H	6.52	0.53	7.16	0.96
O-H abstraction	CH ₃ COH	CH ₃ CO	H	-3.05	-1.03	-1.28	0.12
O-H abstraction	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ O	H	4.48	1.73	8.65	0.79

O-H abstraction	CH ₂ CHOH	CH ₂ CHO	H	5.33	0.06	1.32	0.30
O-H abstraction	CH ₂ COH	CH ₂ CO	H	-6.38	-1.00	-9.61	0.98
O-H abstraction	CHCH ₂ OH	CHCH ₂ O	H	3.58	2.23	9.07	0.73
O-H abstraction	CHCHOH	CHCHO	H	0.98	-0.18	2.42	-0.74
O-H abstraction	CHCOH	CHCO	H	-6.17	3.00	-0.53	-0.84
O-H abstraction	CCH ₂ OH	CCH ₂ O	H	23.26	1.12	16.90	0.04
O-H abstraction	CCHOH	CCHO	H	2.39	-0.34	-11.36	-1.73
O-H abstraction	CCOH	CCO	H	-20.01	6.12	-23.07	4.05
O-H abstraction	CH ₃ OH	CH ₃ O	H	9.82	2.52	7.26	0.10
O-H abstraction	CH ₂ OH	CH ₂ O	H	7.67	1.73	6.50	0.01
O-H abstraction	CHOH	CHO	H	-7.19	-1.42	-7.19	-1.42
O-H abstraction	COH	CO	H	-11.07	4.77	-11.07	4.77
O-H abstraction	H ₂ O	OH	H	12.83	4.00	12.83	4.00
O-H abstraction	OH	O	H	-2.47	1.51	-2.47	1.51
C-C dissociation	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃	CH ₂ OH	-0.31	-2.30	0.19	-1.55
C-C dissociation	CH ₃ CHOH	CH ₃	CHOH	1.08	-0.86	5.53	-0.64
C-C dissociation	CH ₃ COH	CH ₃	COH	-7.16	-6.85	-5.65	-5.29
C-C dissociation	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂	CH ₂ OH	0.01	-1.91	3.00	-1.56
C-C dissociation	CH ₂ CHOH	CH ₂	CHOH	6.63	-0.13	6.61	0.00
C-C dissociation	CH ₂ COH	CH ₂	COH	-1.62	-6.01	-5.41	-4.62
C-C dissociation	CHCH ₂ OH	CH	CH ₂ OH	-15.62	-1.17	-13.76	-1.83
C-C dissociation	CHCHOH	CH	CHOH	-7.08	-1.03	-11.27	0.20
C-C dissociation	CHCOH	CH	COH	-14.54	-2.80	-15.78	-4.90
C-C dissociation	CCH ₂ OH	C	CH ₂ OH	13.49	-1.49	13.19	-1.02
C-C dissociation	CCHOH	C	CHOH	12.36	0.19	5.42	0.09
C-C dissociation	CCOH	C	COH	-17.19	0.86	-17.19	0.86
C-C dissociation	CH ₃ CH ₂ O	CH ₃	CH ₂ O	-3.28	-1.61	-1.22	-2.36
C-C dissociation	CH ₃ CHO	CH ₃	CHO	-12.63	-2.80	-8.81	-3.02
C-C dissociation	CH ₃ CO	CH ₃	CO	-15.19	-1.05	-15.45	-0.64
C-C dissociation	CH ₂ CH ₂ O	CH ₂	CH ₂ O	3.21	-1.91	0.85	-2.35
C-C dissociation	CH ₂ CHO	CH ₂	CHO	-5.88	-1.61	-1.90	-1.72
C-C dissociation	CH ₂ CO	CH ₂	CO	-6.31	-0.24	-6.87	-0.83
C-C dissociation	CHCH ₂ O	CH	CH ₂ O	-11.53	-1.67	-16.34	-2.55
C-C dissociation	CHCHO	CH	CHO	-15.25	-2.27	-20.88	-0.48
C-C dissociation	CHCO	CH	CO	-19.45	-1.03	-26.32	0.71
C-C dissociation	CCH ₂ O	C	CH ₂ O	-2.10	-0.88	2.79	-1.05
C-C dissociation	CCHO	C	CHO	2.79	-0.90	9.60	0.41
C-C dissociation	CCO	C	CO	-8.25	-0.49	-5.19	1.58
C-C dissociation	ethane ^a	CH ₃	CH ₃	9.55	-3.31	4.55	-1.92
C-C dissociation	CH ₃ CH ₂	CH ₃	CH ₂	6.71	-2.20	10.84	-2.00
C-C dissociation	CH ₃ CH	CH ₃	CH	-8.18	-1.56	-5.87	-2.26
C-C dissociation	CH ₃ C	CH ₃	C	23.32	-0.44	20.55	-1.77
C-C dissociation	CH ₂ CH ₂	CH ₂	CH ₂	13.86	-2.09	11.62	-1.32

C-C dissociation	CH2CH	CH2	CH	-2.12	-1.84	-5.56	-1.36
C-C dissociation	CH2C	CH2	C	11.75	-0.69	12.67	-1.47
C-C dissociation	CHCH	CH	CH	-14.97	-1.52	-16.05	-0.81
C-C dissociation	CHC	CH	C	-19.92	-1.07	-17.74	-2.49
C-C dissociation	CC	C	C	-23.57	-1.36	-23.57	-1.36
C-O dissociation	CH3CH2OH	CH3CH2	OH	8.71	-0.82	4.50	-1.12
C-O dissociation	CH3CHOH	CH3CH	OH	16.65	-2.39	18.80	-1.48
C-O dissociation	CH3COH	CH3C	OH	4.22	-4.04	8.50	-1.15
C-O dissociation	CH2CH2OH	CH2CH2	OH	1.89	-0.54	6.53	-1.82
C-O dissociation	CH2CHOH	CH2CH	OH	16.15	-1.39	19.56	-1.73
C-O dissociation	CH2COH	CH2C	OH	21.34	-2.95	16.62	-0.78
C-O dissociation	CHCH2OH	CH2CH	OH	2.23	-0.05	6.94	-2.04
C-O dissociation	CHCHOH	CHCH	OH	15.28	-2.60	12.18	-2.09
C-O dissociation	CHCOH	CHC	OH	40.08	0.64	36.67	-0.04
C-O dissociation	CCH2OH	CH2C	OH	17.48	-1.52	15.66	-1.12
C-O dissociation	CCHOH	CHC	OH	39.68	-1.84	30.56	-0.51
C-O dissociation	CCOH	CC	OH	41.09	4.59	41.09	4.59
C-O dissociation	CH3OH	CH3	OH	6.08	0.17	6.31	-1.33
C-O dissociation	CH2OH	CH2	OH	15.74	-0.72	15.15	-1.57
C-O dissociation	CHOH	CH	OH	7.40	-3.09	7.40	-3.09
C-O dissociation	COH	C	OH	34.71	2.37	34.71	2.37
C-O dissociation	CH3CH2O	CH3CH2	O	-4.40	-0.35	-5.88	-0.43
C-O dissociation	CH3CHO	CH3CH	O	7.66	-1.40	9.17	-0.92
C-O dissociation	CH3CO	CH3C	O	4.80	-1.50	7.30	0.24
C-O dissociation	CH2CH2O	CH2CH2	O	-5.06	-0.76	-4.60	-1.11
C-O dissociation	CH2CHO	CH2CH	O	8.35	0.06	15.77	-0.52
C-O dissociation	CH2CO	CH2C	O	25.24	-0.44	23.76	-0.25
C-O dissociation	CHCH2O	CH2CH	O	-3.83	-0.77	-4.60	-1.26
C-O dissociation	CHCHO	CHCH	O	11.83	-0.92	7.28	0.16
C-O dissociation	CHCO	CHC	O	43.77	-0.85	34.72	2.31
C-O dissociation	CCH2O	CH2C	O	-8.25	-1.13	-3.71	0.35
C-O dissociation	CCHO	CHC	O	34.82	0.01	39.45	2.73
C-O dissociation	CCO	CC	O	58.63	-0.01	61.69	2.06
C-O dissociation	CH3O	CH3	O	-6.21	-0.84	-3.42	0.08
C-O dissociation	CH2O	CH2	O	5.59	-0.94	6.17	-0.07
C-O dissociation	CHO	CH	O	12.11	-0.17	12.11	-0.17
C-O dissociation	CO	C	O	43.30	-0.89	43.30	-0.89
Adsorption	ethanol	CH3CH2OH		-3.03	-0.43	-2.52	0.08
Adsorption	acetaldehyde	CH3CHO		1.59	2.36	2.27	2.34
Adsorption	ethene	CH2CH2		-20.07	-1.16	-16.97	-1.40
Adsorption	acetylene	CHCH		-46.87	0.64	-45.79	-0.07
Adsorption	methanol	CH3OH		-0.64	-1.13	-3.52	0.61
Adsorption	formaldehyde	CH2O		-1.46	1.71	-2.04	0.84

Adsorption	methane	CH ₄		9.04	-0.24	9.04	-0.24
Adsorption	CO ₂ ^b	CO ₂ ^b		2.02	-0.46	2.02	-0.46
water-gas-shift	COOH	CO	OH	6.28	0.22	6.28	0.22
water-gas-shift	CHOO	CHO	O	16.16	-1.47	16.16	-1.47
water-gas-shift	COOH	CO ₂	H	-10.10	1.61	-10.10	1.61

^a Dissociative adsorptions are used for ethane reactions. ^b CO₂g is the gaseous carbon dioxide, and CO₂ is the Physisorbed carbon dioxide.

Unit Cell Specification

The unit cell for all slab computations is built from the following vectors (according to VASP, POSCAR format):

```

2.8000000000000000
4.0000000000000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000
-2.0000000000000000  3.4641016151377499  0.0000000000000000
0.0000000000000000  0.0000000000000000  8.1649658092772590

```

Reference

- (1) Pye, C. C.; Ziegler, T.; van Lenthe, E.; Louwen, J. N. An Implementation of the Conductor-Like Screening Model of Solvation within the Amsterdam Density Functional Package. Part II. COSMO for Real Solvents. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 790.
- (2) Cabani, S.; Gianni, P.; Mollica, V.; Lepori, L. Group Contributions to the Thermodynamic Properties of Non-Ionic Organic Solutes in Dilute Aqueous-Solution. *J. Solution. Chem.* **1981**, *10*, 563-595.
- (3) Ribeiro, R. F.; Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Use of Solution-Phase Vibrational Frequencies in Continuum Models for the Free Energy of Solvation. *J. Chem. Phys. B* **2011**, *115*, 14556-14562.
- (4) Giesen, D. J.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Entropic Contributions to Free Energies of Solvation. *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 4141-4147.
- (5) Wilson, S.; Diercksen, G. H. F. *Problem Solving in Computational Molecular Science: Molecules in Different Environments*. 1997.
- (6) Kreevoy, M. M.; Truhlar, D. G. *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions Part I*. John Wiley and Sons: New York, 1986; Vol. 6, p 13-95.
- (7) Sutton, J. E.; Panagiotopoulou, P.; Verykios, X. E.; Vlachos, D. G. Combined DFT, Microkinetic, and Experimental Study of Ethanol Steam Reforming on Pt. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4691-4706.

Chapitre 6

Effet de solvant PCM et microsolvatation

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à l'influence de la solvation implicite et de la microsolvatation sur les énergies de réaction et d'activation d'alcools sur platine (111), et nous aborderons une méthode d'estimation par relation linéaire, des ces énergies. Ce dernier est sous la forme de la publication en cours de soumission de ces travaux, lesquels montrent les effets très importants de la micro solvation sur la thermodynamique et la cinétique des réactions étudiées, par rapport au modèle de solvant implicite. Cette étude se place dans la continuité de celui présenté dans le chapitre 5, le modèle d'additivité par groupes permettant de prédire la thermodynamique des réactions d'un réseau, un méthode pour estimer la cinétique de ces réactions à partir de la thermodynamique ouvrirait la voie à une rationalisation du réseau réactionnel et à des simulation micro-cinétique par exemple.

Cite this: DOI: 10.1039/xxxxxxxxxx

PCM solvent and micro solvation effects on for C -C - O -H scissions of mono-alcohols on Pt(111), impact of the water solvent on bond scissions in alcohol at the water/Pt(111) interface[†]

Benjamin Schweitzer,^a Stephan N. Steinmann,^a and Carine Michel ^{a *}

Received Date

Accepted Date

DOI: 10.1039/xxxxxxxxxx

www.rsc.org/journalname

Using biomass as sustainable chemical and energy feedstock requires working under aqueous conditions. The role of aqueous solvation is difficult to describe even with the advances and development of theoretical tools and computational resources. To narrow down the number of reactions and routes to process, we need an efficient way to discriminate potential catalytic routes and dead ends. Scaling relationships like BEP for predicting reaction barriers have proven useful. We here show that implicit solvation model on such scaling relations do not provide much change and information gain on the prediction of C-H_α, O-H, C-O and C-C bond breaking activation energies on a Pt(111) surface.

1 Introduction

The necessity for sustainable chemical and energy resources urges the scientific community to develop renewable processes. One of the many trails is lignocellulosic biomass conversion, for energy and for chemicals^{1–3}. The cellulosic fraction that can be extracted contains mainly cellulose and hemicellulose at different relative amounts depending on the source material⁴. These are mainly sugars and polyols, which are not suited for gas phase reaction, but are water soluble.

When it comes to heterogeneous catalysis, platinum is often the first candidate, as it is also often at the top of the volcano plots. Platinum as an heterogeneous catalyst for polyols and sugars was investigated experimentally by Dumesic and co-workers, identifying this metal to have a good selectivity for aqueous phase reformation of sorbitol or glycerol, and monoalcohols such as ethanol and methanol⁵. Regarding the number of potential reactants, the extensive and complex reaction networks, identifying optimal reaction pathways from scratch would require tremendous investigations. Modeling realistic heterogeneous catalysis in liquid water remains a challenge, as the size of such systems is way beyond computational capabilities^{6–8}. Thus, we need to tackle this problem by reducing its complexity and by using more efficient methods.

Periodic density functional theory has proved itself relevant to model heterogeneous catalysis⁹, at reasonable computational cost. A reasonable way of dealing with large and complex reaction networks *in silico* is to follow a multiscale approach. Starting with density functional theory (DFT) on smaller reactions networks, one can build linear scaling relationships for estimating reaction energies, such as group additivity^{10,11}. Another key parameter to narrow down reactions network, are the reaction barriers, that we can estimate using scaling relationships. Brønsted-Evans-Polanyi^{12–14} (BEP) allows us to predict a reaction barrier knowing the reaction energy. If we can accurately estimate reaction energies and barriers, the last step would be to perform micro kinetic simulations, using the previous results, on extended reaction networks^{15,16}.

Several previous study already dealt with BEP relations to predict catalyzed reaction barriers^{17–21}, one of them focused on alcohols's reactivity on transition metals surfaces²². Zaffran *et al.*²² studied the effect of explicit micro solvation on C-H_α and O-H scissions, upon BEP relations. Assessing for solvent effects upon heterogeneous catalysis appears as a crucial task towards the design of new catalysts^{23–25}.

Our aim was to investigate the effect of implicit solvation model on micro solvated reactions energies and barriers, as this model can have a non neglectable impact¹¹. By this mean, we noticed the way higher effect of micro solvation upon reaction energies and barriers of micro solvation, than implicit solvation. Leading us to conclude that models such as PCM do not grasp the essential effect of water, on aqueous phase catalytic reactions of alcohols

^a Univ. Lyon , ENS de Lyon, Lyon, France. E-mail: carine.michel@ens-lyon.fr

[†] Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/b000000x/

on Pt(111).

2 Computational methods

2.1 Periodic DFT

Periodic density functional theory (DFT) calculations were performed using the Vienna Ab-initio Simulation Package^{26–29}, VASP 5.3.6. The ion-electron interactions are described using the projector augmented wave (PAW) method^{30,31}. The Electronic structure is described within the generalized gradient approximation (GGA), using the PBE exchange correlation functional^{32,33}, with a plane wave basis set cut off at 400 eV. Dispersion corrections are included with the recently implemented dDsC method^{34,35}. Integration of the Brillouin zone is performed with a Monkhorst-Pack mesh³⁶ of 3x3x1 k-points, for surface species, and the gamma point for gaseous species. Convergence criteria are set to 10^{−6} eV for the electronics and 0.02 eV.Å^{−1} for the forces.

The platinum surface model consists of a p(3x3) 4 layers slab model, with 9 layers of void. Optimal bulk position was converged with a Pt-Pt distance of 2.80 Å, which is used as a constraint for the two bottom layers of the slab. Gaseous species are computed in a cubic box of 20 Å in length.

2.2 Continuum solvent model

Solvation effects are taken into account using a Polarizable Continuum Model (PCM) available for VASP as the VASPSol^{37,38} package. This allows to compute a solvation free energy as in eq 1.

$$\Delta_s G_{inter}^{PCM} = - \int d\vec{r} e(\vec{r}) \frac{|\nabla \phi(\vec{r})|^2}{8\pi} + \tau \int d\vec{r} |\nabla S(\vec{r})| \quad (1)$$

The second term of this equation corresponds to the cavitation energy and was set to 0 for our study to increase computational efficiency. Therefore, the solvent model does only assess for dielectric interactions. Since we are modeling water here, it is defined by its dielectric constant $\epsilon = 80$.

2.3 Transition states

The transition states were optimized using the same level of theory, with either a quasi Newton algorithm when the structures were close enough to the saddle point, or the dimer method. Each transition state is confirmed by a normal mode analysis showing a unique imaginary frequency following the right displacement mode.

2.4 BEP relations

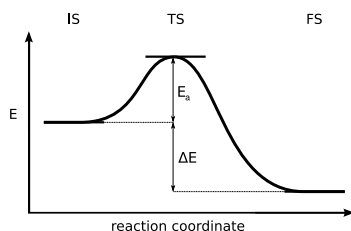


Fig. 1 Definition of the reaction energy and the activation energy

Brønsted-Evans-Polanyi^{12–14} (BEP) relations consist in linearly correlating a reaction energy and its activation energy. The critical point is to define the proper reaction set, which should be general enough, but without loosing too much specificity. We define the BEP relations, as followed in equation 2, with α and β as the fitting parameters.

$$E_a = \alpha \Delta E + \beta \quad (2)$$

$$\Delta E = E_{FS} - E_{IS} \quad (3)$$

With E_a the activation energy and ΔE the energy difference between the final state (FS) and the initial state (IS).

3 Results and discussion

3.1 O-H and C-H $_{\alpha}$

3.1.1 Dispersion effects

Adding dDsC dispersion corrections has a rather low impact on both O-H & C-H $_{\alpha}$ scissions, as one can expect, the bigger the molecule the bigger the difference. The trend is the same for both water assisted (WA) and non water assisted (NWA) scenarios, regardless of PCM solvation. The impact is similar on reaction energies and barriers for C-H $_{\alpha}$, reaction energies are slightly more changed than barriers for O-H scissions. Detailed values are available in the SI. As the NWA O-H cleavage of CH₃C(OH)CH₃ to CH₃C(O)CH₃, figure 2, where the reaction barrier only decreases from 0.88 to 0.81 eV, and the reaction energy goes up from -0.2 to 0.14 eV. In this case The reactant is adsorbed through an sp³ α carbon, bringing the methyl groups close to the surface, after the reaction the steric hindrance does not allow the C=O bond to adsorb by its π electrons. Thereby, the product is adsorbed by the oxygen's lone pairs, with the methyl groups at a longer distance from the surface. By adding a dispersion correction, the reaction becomes slightly exothermic ($\Delta E = -0.02$ eV), while it is endothermic without dDsC ($\Delta E = 0.14$ eV).

The reactions considered for these scissions come from a previous²², using 11 reactions for C-H $_{\alpha}$ without explicit water assistance, 6 with water assistance and 11 reactions for both water assisted and non water assisted O-H scission. The influence of micro solvation has already been covered by this work²², showing that explicit hydrogen bonding has a significant impact on O-H cleavage and a neglectable one for C-H $_{\alpha}$. Our aim was to investigate the effect of the PCM solvent on both WA and NWA scenarios.

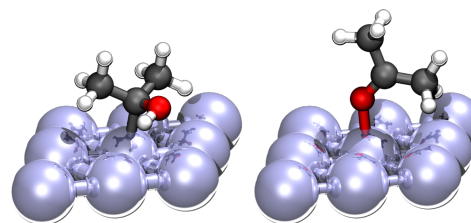


Fig. 2 CH₃C(OH)CH₃ and CH₃C(O)CH₃ relaxed structures

3.1.2 PCM effects

For the non water assisted case, O-H, the PCM solvent shifts the reaction barriers by an average of 0.05 eV, as noticeable on the upper graph in figure 3. This can be explained by the high affinity of O-H groups with the PCM solvent. Breaking this bond also weakens the solute/solvent interaction in this case, as the system is losing a well solvated group. This as been previously investigated and detailed in Gu *et al.*¹¹. On the other hand, the effect of the PCM solvent on water assisted reactions is not significant (0.05 eV for ΔE & 0.04 eV for E_a). This means that the main effect of water on these reactions lies in the hydrogen bond between the water and the O-H group. Thereby, using PCM solvent on such systems does not provide enough additional information to be relevant, regarding the significant increase in computational cost compared to vacuum calculations (+22% CPU time for a single point calculation on 8 cores 16 threads E5-2680, CH₃OH@Pt(111)).

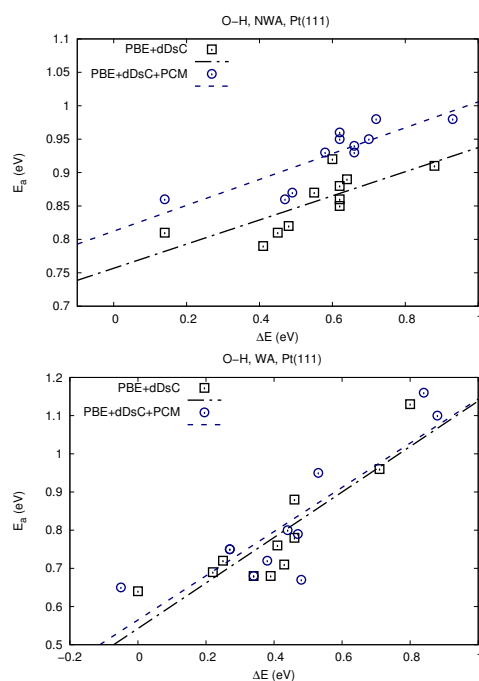


Fig. 3 PCM effect on O-H scission

When it comes to C-H_α scissions, both water assisted and non water assisted situations aren't much affected by the PCM solvent. As there is no dramatic modification of the O-H group interactions with the solvent model upon the reaction, this behaviour was expected, regarding the insight that the O-H cleavage reactions gave us precedently. The outliers on the upper graph of figure 4, with $E_a < 0.3$ eV, correspond to alkoxy species, showing a much lower reaction barrier. As we want the BEP relations to be general for all C-H_α scissions regardless of the reactant nature, we will keep the same regression for all the points.

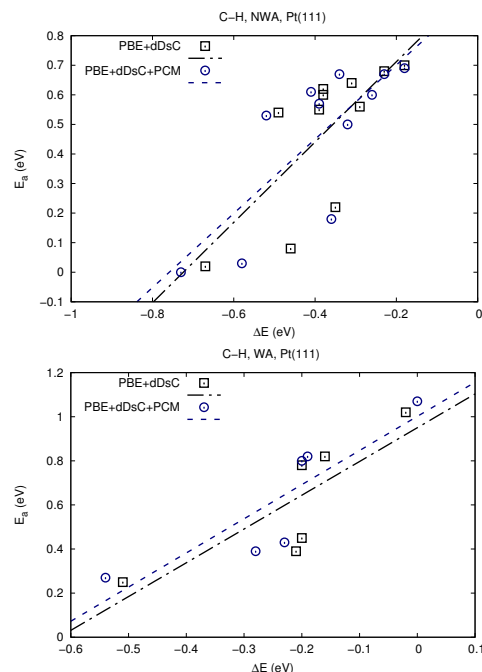


Fig. 4 PCM effect on C-H_α

3.2 C-C and C-O

3.2.1 Dispersion effects

The dispersion corrections increase the reaction energies for C-C scissions for both WA & NWA cases in vacuum, respectively, by a mean of 0.07 & 0.05 eV, while the reaction barriers are hardly affected. The trend is the same with the PCM model, with smaller impact (0.05 & 0.03 eV for ΔE). It can occur that the reaction barrier increases by more than 0.1 eV, it is the case for the transition states CH₂CO and CHCO, with PCM and micro solvation. It appears that the micro solvation competing with the implicit solvation leads to the loss of a proper hydrogen bond during the geometry optimization for these two transition states. Although these two particular cases are impacted by the dispersion corrections, they do not stand out of the rest of the data set. Concerning C-O scissions, the effect is the same with no particular impacted reactions.

N reactions from the ethanol reforming network were considered for the C-C scissions and N for the C-O. Transition state structures were kindly provided by the group of D. G. Vlachos, coming from a previous study of their own on transition state predictions³⁹.

3.2.2 PCM effects

For C-C cleavage the effect of implicit PCM solvation is the same for both NWA and WA cases. Reaction energies and barriers increase by respectively an absolute mean of 0.20 & 0.24 eV in vacuum, and 0.17 & 0.24 eV in PCM solvent, with respect to the non water assisted scenario. The only reaction favored by micro solvation is the cleavage of CHCH₂OH, with a reaction barrier lowered by 0.76 eV ($E_a^{NWA,PCM} = 1.48$ eV & $E_a^{WA,PCM} = 0.78$ eV). On the opposite, the barrier CHCOH increases by 0.43 eV under the same conditions.

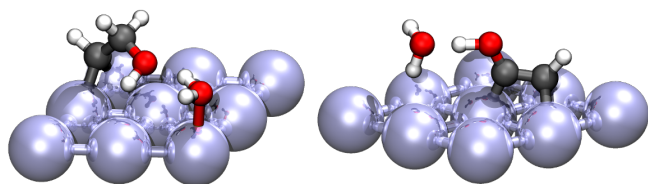


Fig. 5 C-C scission initial states of CHCOH the left & CHCH₂OH on the right, WA

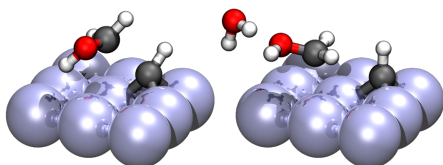


Fig. 6 C-C scission transition states of CHCH₂OH for NWA on the left & WA on the right cases

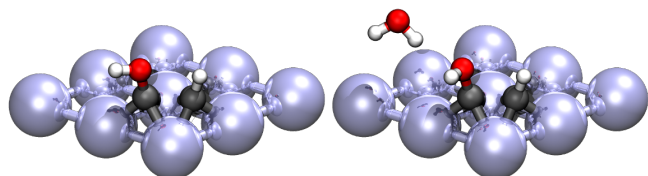


Fig. 7 C-C scission transition states of CHCOH for NWA on the left & WA on the right cases

For CHCH₂OH the C-C distance increases by 0.83 Å upon micro solvation, see figure 6 while for CHCOH, the same distance decreases a little by 0.07 Å, see figure 7. The difference resides in the carbon of the oxygenated fragment, being respectively CH₂OH and COH. CH₂OH has a weaker interaction with the surface than COH, which is strongly chemisorbed, making the water assistance inefficient. To understand why the cleavage of CHCOH shows a higher reaction barrier with micro solvation, we may consider the reactant's initial state, see figure 5 where the water is hydrogen bond donor (while it is hydrogen bond acceptor for CHCH₂OH), and becomes donor at the transition state. Meaning that the water molecule is withdrawing electron density from the initial state, but then giving at the transition state, making the bond harder to break.

For C-C cleavage the impact of the implicit solvent model is small for both WA & NWA cases, the reaction energies are slightly shifted down, figure 8 (see SI for details), and so do reaction barriers with a smaller magnitude. In this case the PCM solvation favors C-C cleavage, which might be unexpected, but the effect resides in the relative solvation gain upon the reaction. As covered in Gu *et al.*¹¹, breaking such reactants can lead to products conformations with oxygenated groups pointing towards the solvent and therefore enhancing the interaction with the implicit model.

C-O cleavage reactions are lightly affected by the implicit solvation, with a little more sensitivity for WA reactions, as shown in the lower graph of figure 9, that have their reaction energies shifted towards the negative by a mean of 0.07 eV, with the exception of CCHOH. The reason for this exception being the explicit

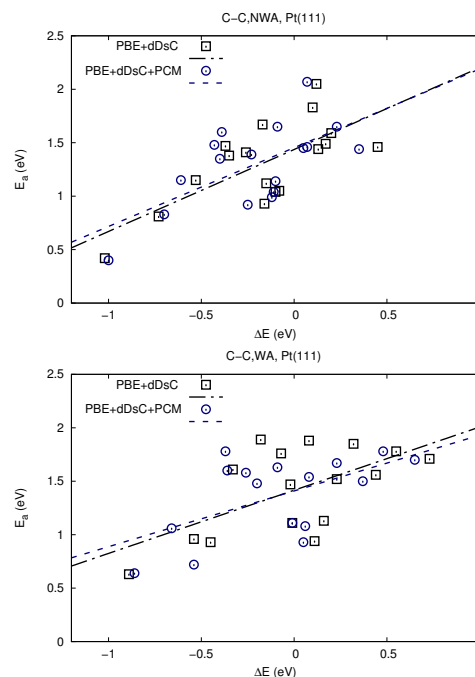


Fig. 8 PCM effect on C-C

water molecule pointing an hydrogen towards the surface in PCM conditions, while being flat in vacuum. For both C-O, the impact of the PCM solvent is almost inexistant for NWA. The only visible effect occurs for WA C-O cleavage, where the behaviour is similar to O-H cleavage. The breaking of this bond making interactions with explicit water more difficult, as the reactant's oxygen gets closer to the surface after the reaction. The trend is not the same for non water assisted reactions, meaning that the combination of explicit micro solvation and PCM solvent could be responsible for this effect.

3.3 Micro solvation

We saw minor effects of implicit solvation upon linear relations, we may now introduce a solvation enhancement descriptor defined as $\Lambda_{\Delta E}^{sol}$. The value of $\Lambda_{\Delta E}^{sol}$ represents the effect of the solvation method on the reaction energy and is defined as:

$$\Lambda_{\Delta E}^{sol} = \Delta E^{solvated} - \Delta E^{vacuum} \quad (4)$$

A negative value of $\Lambda_{\Delta E}^{sol}$ means that the reaction is favoured by the solvation method, and a positive the opposite. The same descriptor can be used for reaction barriers as:

$$\Lambda_{E_a}^{sol} = E_a^{solvated} - E_a^{vacuum} \quad (5)$$

We saw that the impact of PCM implicit solvation on reaction barriers stays relatively low for both NWA and WA scenarios. The box plots 10 represent $\Lambda_{E_a}^{sol}$ for the implicit solvent and the micro solvation. This box plots shows a way larger variation for micro solvation, clearly lowering O-H and C-OH scissions (medians are respectively -0.20 & -0.15 eV), while the PCM model slightly increases these barriers by a mean of 0.07 eV for O-H and 0.02 for C-OH. On the opposite C-CO and C-H scissions that stay rather

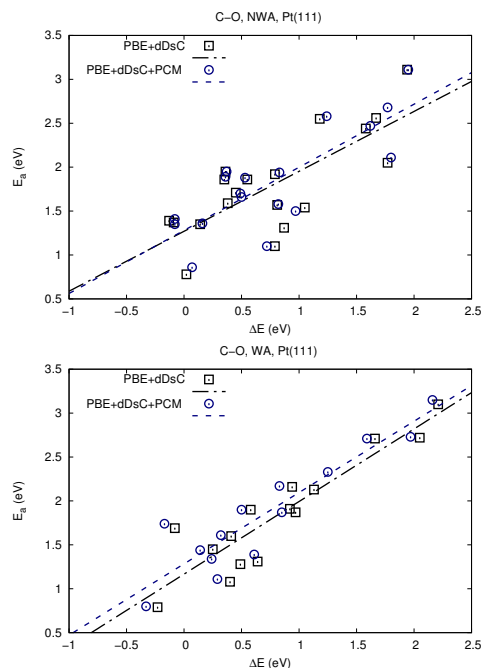


Fig. 9 PCM effect on C-O

unaffected by PCM are shifted up by 0.24 & 0.26 eV by micro solvation.

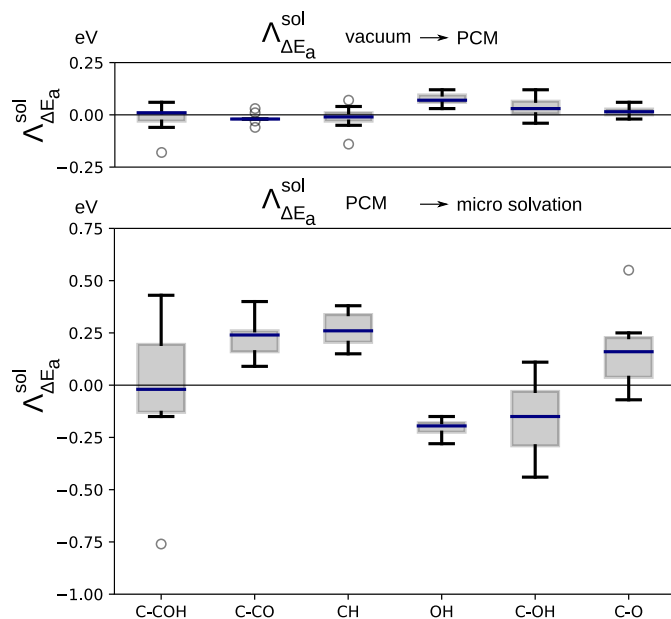


Fig. 10 Solvation enhancement for activation energies of C-C scissions on adsorbates with (C-COH) and without (C-CO) hydroxyl groups, C-H and O-H scissions, C-O scissions on adsorbates with (C-OH) and without (C-O) hydroxyl groups, upon implicit PCM solvation at the top, and upon micro solvation at the bottom

Figure 11 shows the same values but for the reaction energies, with again much higher variations for the micro solvation. O-H bond breaking, that is unfavoured upon PCM solvation (median at 0.05 eV), is strongly favoured by micro solvation, with a median at -0.30 eV. There is a particular high shift compared to PCM

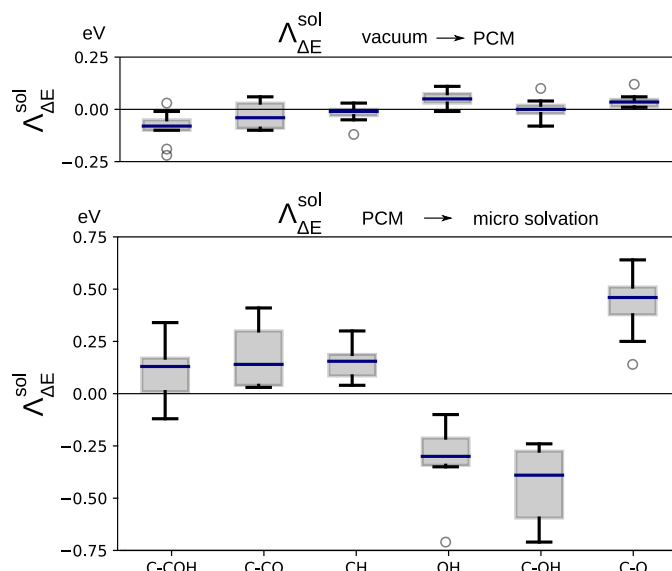


Fig. 11 Solvation enhancement for reaction energies for C-C scissions on adsorbates with (C-COH) and without (C-CO) hydroxyl groups, C-H and O-H scissions, C-O scissions on adsorbates with (C-OH) and without (C-O) hydroxyl groups, upon implicit PCM solvation at the top, and upon micro solvation at the bottom

for C-O bond breaking, where micro solvation strongly unfavours the reaction, with a median at 0.46 eV. The opposite goes for C-OH scission, with the same order of magnitude, with a median at -0.39 eV.

Tables 1 and 2 summarize the regression results and statistics obtained for all the data sets with respect to the different conditions.

Table 1 Regression parameters

	Vacuum			PCM		
	α	β	R^2	α	β	R^2
C-H $_{\alpha}$ NWA	1.36	0.98	0.56	1.26	0.95	0.61
C-H $_{\alpha}$ WA	1.55	0.96	0.68	1.54	1.00	0.75
O-H NWA	0.18	0.76	0.57	0.19	0.81	0.70
O-H WA	0.60	0.54	0.76	0.58	0.57	0.80
C-C NWA	0.77	1.44	0.50	0.74	1.45	0.43
C-C WA	0.59	1.42	0.37	0.52	1.41	0.33
C-O NWA	0.69	1.30	0.61	0.72	1.28	0.65
C-O WA	0.79	1.19	0.83	0.78	1.28	0.83

4 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge for the computational resources granted by GENCI as allocation A0030810119 on Curie and Occigen clusters. The local cluster of the Pôle Scientifique de Modélisation Numérique (PSMN) is to also to receive to special thanks for it's ressources. This work was funded by the Agence Nationale de la Recherche as the project MuSiC, number ANR-14-CE06-0030.

5 Conclusions

The effects of the PCM solvation model have been investigated for C-H $_{\alpha}$, O-H, C-C and C-O scissions, for non water assisted and water assisted (micro solvated) cases. We have shown that only

Table 2 Regression accuracy

Vacuum	Standard error(eV)	MaxAE (eV)	MeanAE (eV)
C-H _α NWA	0.17	0.29	0.12
C-H _α WA	0.19	0.24	0.14
O-H NWA	0.03	0.06	0.02
O-H WA	0.08	0.12	0.06
C-C NWA	0.29	0.52	0.24
C-C WA	0.34	0.58	0.27
C-O NWA	0.37	0.73	0.28
C-O WA	0.28	0.57	0.22
PCM	Standard error (eV)	MaxAE (eV)	MeanAE (eV)
C-H _α NWA	0.17	0.33	0.12
C-H _α WA	0.17	0.22	0.13
O-H NWA	0.03	0.04	0.02
O-H WA	0.08	0.11	0.06
C-C NWA	0.30	0.56	0.24
C-C WA	0.32	0.56	0.26
C-O NWA	0.35	0.70	0.27
C-O WA	0.28	0.59	0.21

O-H cleavage without explicit micro solvation is significantly sensitive to the PCM solvent. The effect is similar but in a smaller magnitude for micro solvated C-O scissions. This tells us that the majority of the effect is driven by the ability of the solvent to build interactions with oxygenated adsorbates, ability that is enhanced by the assistance of an explicit water molecule. For all the other cases, the addition of PCM contributions does not change the trend of the scaling relations. With this results we show that there is no significant information gain upon PCM solvation for these reactions, as the micro solvation grasps most of the effect that we can access in our conditions.

References

- 1 B. G. Harvey, W. W. Merriman and R. L. Quintana, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 1814–1819.
- 2 E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano-Ruiz, C. A. Gärtner and J. A. Dumesic, *Science*, 2008, **322**, 417–421.
- 3 M. J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chem.*, 2014, **16**, 516–547.
- 4 J. K. Saini, R. Saini and L. Tewari, *3 Biotech*, 2015, **5**, 337–353.
- 5 R. D. Cortright, R. R. Davda and J. A. Dumesic, *Nature*, 2002, **418**, 964–967.
- 6 R. F. de Moraes, T. Kerber, F. Calle-Vallejo, P. Sautet and D. Loffreda, *Small*, 2016, **12**, 5312–5319.
- 7 M. Saleheen and A. Heyden, *ACS Catalysis*, 2018, **8**, 2188–2194.
- 8 S. K. Iyemperumal and N. A. Deskins, *ChemPhysChem*, 2017, **18**, 2171–2190.
- 9 R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**, 601–628.
- 10 V. Vorotnikov, S. Wang and D. G. Vlachos, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**, 11929–11938.
- 11 G. H. Gu, B. Schweitzer, C. Michel, S. N. Steinmann, P. Sautet and D. G. Vlachos, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**, 21510–21519.
- 12 R. P. Bell, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1936, **154**, 414–429.
- 13 J. N. Bronsted, *Chemical Reviews*, 1928, **5**, 231–338.
- 14 M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 448–452.
- 15 S. Singh, S. Li, R. Carrasquillo-Flores, A. C. Alba-Rubio, J. A. Dumesic and M. Mavrikakis, *AIChE Journal*, 2014, **60**, 1303–1319.
- 16 M. Faheem, M. Saleheen, J. Lu and A. Heyden, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 8242–8256.
- 17 K. Lee, G. H. Gu, C. A. Mullen, A. A. Boateng and D. G. Vlachos, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 315–322.
- 18 T. Bligaard, J. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. Christensen and J. Sehested, *Journal of Catalysis*, 2004, **224**, 206 – 217.
- 19 P. Ferrin, D. Simonetti, S. Kandoi, E. Kunkes, J. A. Dumesic, J. K. Nørskov and M. Mavrikakis, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 5809–5815.
- 20 D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné and P. Sautet, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 8978–8980.
- 21 R. García-Muelas, Q. Li and N. López, *ACS Catalysis*, 2015, **5**, 1027–1036.
- 22 J. Zaffran, C. Michel, F. Delbecq and P. Sautet, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 6615–6624.
- 23 R. Réocreux and C. Michel, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018, **10**, 51 – 59.
- 24 M. Garcia-Ratés, R. García-Muelas and N. López, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**, 13803–13809.
- 25 M. Saleheen and A. Heyden, *ACS Catalysis*, 2018, **8**, 2188–2194.
- 26 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 558–561.
- 27 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 14251–14269.
- 28 G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Materials Science*, 1996, **6**, 15 – 50.
- 29 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 30 P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 17953–17979.
- 31 G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758–1775.
- 32 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 33 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396–1396.
- 34 S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, *The Journal of Chemical Physics*, 2011, **134**, 044117.
- 35 S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, **7**, 3567–3577.
- 36 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, 5188–5192.
- 37 K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Arias and R. G. Hennig, *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **140**, 084106.
- 38 M. Fishman, H. L. Zhuang, K. Mathew, W. Dirschka and R. G. Hennig, *Phys. Rev. B*, 2013, **87**, 245402.
- 39 J. E. Sutton and D. G. Vlachos, *ACS Catalysis*, 2012, **2**, 1624–1634.

Chapitre 7

Conclusion générale et perspectives

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés à la modélisation de la catalyse hétérogène de composés issus de la biomasse. La fraction cellulosique et hemicellulosique de cette biomasse est principalement composée de sucres et de polyols, avec un grand nombre de chemins réactionnels possibles.

Le traitement de cette matière première issue de la biomasse doit se faire en conditions aqueuses, l'eau peut ici être le solvant mais aussi être générée lors de la transformation et du traitement de la matière première. Il est donc impératif d'en tenir compte lors de la modélisation de cette réactivité.

Nous étions donc face à deux grands problèmes, à savoir la modélisation des effets de solvant, et le grand nombre de chemins réactionnels et de structures possibles. La

combinaison de ces deux paramètres constitue toute la problématique de cette thèse, car le problème du solvant empire le problème lié au grand nombre. Il a donc fallu trouver une méthode permettant d'aborder le problème à plusieurs niveaux.

Nous nous sommes intéressés à la réactivité des isomères de position de butane-diol (BDO). L'intérêt d'étudier ces isomères vient des différents agencements des hydroxyls, ainsi nous avons pu avoir des informations sur le renforcement de l'adsorption en fonction de l'espacement de deux fonctions alcools d'une même chaîne carbonée. Il a aussi été montré que la première déshydrogénation la plus favorable est une rupture C-H_α sur un alcool primaire. Nous avons vu que la formation de cétone ou d'aldéhyde était peu probable, étant donné que des intermédiaires ayant subi deux ruptures C-H peuvent se former et donner des intermédiaires très stables, donnant vraisemblablement lieu à une décomposition complète pour le 12-, 23 et 13BDO. Le cas du 14BDO reste particulier, sa conformation d'adsorption forme un cycle à 7 membres comportant une liaison hydrogène, et les intermédiaires favorables dirigent la réaction vers la formation de γ -butyrolactone.

La génération des conformères de départ des 4 isomères a été faite en utilisant une méthode systématique que nous avons développée. Cette méthode est basée sur la génération d'un très grand nombre de conformères à partir d'une chaîne de caractère (SMILES), chacune de ces structures provient d'un calcul très rapide de mécanique moléculaire, le but est de n'avoir que des conformations raisonnables (pas de collisions d'atomes, angles et longueurs de liaisons acceptables etc). De ce grand nombre de conformations, nous n'en retirons que le minimum, et ce en définissant trois pa-

ramètres géométriques. Ces trois paramètres nous permettent ensuite de regrouper les conformères par similarité, et de ne garder qu'une seule conformation représentative. Tous ce processus a été regroupé sous forme d'un programme informatique, l'utilisateur ne doit fournir que la chaîne SMILES de départ et superviser le choix des paramètres géométriques, et à quel point regrouper ou non les conformères entre eux.

La prise en compte des effets de solvant lors de l'étude de la réactivité du BDO, a été faite par un modèle de solvation implicite, à savoir le PCM. La comparaison des résultats avec et sans ce modèle solvant a montré une faible différence en terme d'énergie, et surtout aucune inversion de tendance. Une étude en microsolvation aurait pu permettre de se rendre compte d'effets plus spécifique de solvation, mais cette méthode de travail n'est pas adaptée au traitement d'un grand nombre de structures. C'est ce qui a motivé la mise en place d'une interface entre VASP et AMBER, afin de calculer un terme de solvation explicite au niveau mécanique moléculaire, sur un grand nombre de structures.

Bien que pour l'instant, la calcul de ce terme de solvation ne soit pas exploitable en tant que tel, le travail fournit pour développer cette interface règle un problème de taille. En effet, l'utilisation de données obtenues en DFT avec VASP pour un calcul d'énergie libre par intégration thermodynamique est loin d'être trivial. La génération du grand nombre de fichiers d'entrées nécessaire, passant par de nombreuses étapes, a été automatisée au maximum. La mise en production de cette interface ne dépend donc plus maintenant que des corrections dans la manière de calculer les interactions

entre les molécules d'eau de mécanique moléculaire, et les charges provenant de la DFT.

Nous avons aussi développé un modèle d'additivité par groupes pour prédire des propriétés thermodynamiques de polyols sur platine (111) en phase aqueuse. Ce modèle permet de déterminer la thermodynamique de réaction avec une précision de 0.12 eV par rapport à la DFT. La prise en compte des effets de solvant a été faite avec le modèle implicite PCM, et nous avons pu montrer que les ruptures de liaison C-H et C-C étaient favorisées avec le solvant, alors que les ruptures O-H étaient elles défavorisées. Cette tendance peut être expliquée par la formation d'adsorbats oxygénés, dont les fonctions hydroxyls sont plus fortement dirigées vers le solvant après la rupture d'une liaison C-H ou C-C.

Le modèle d'additivité par groupes nous permet d'estimer la thermodynamique des réactions, il reste donc encore à prévoir la cinétique de ces réactions. Cela peut être fait en connaissant la thermodynamique des réactions, par relation linéaire. Nous avons donc étudié un panel de réactions sur différents alcools adsorbés sur platine (111), et comparé les résultats obtenus avec la solvation implicite, et la microsolvation. L'impact du solvant implicite PCM a montré les mêmes tendances que lors du développement du modèle d'additivité par groupe, tant sur la thermodynamique que sur la cinétique. En revanche, la microsolvation a un impact beaucoup plus important sur ces mêmes réactions, tant sur la cinétique que sur la thermodynamique. Ces résultats montrent que l'information apportée par la solvation implicite PCM sur ce type de réaction n'est pas suffisante pour rendre compte de l'effet de solvation

par l'eau.

La combinaison des deux méthodes de prédiction de la thermodynamique et de la cinétique des réactions en phase aqueuse ouvre la porte à l'utilisation de ces résultats dans des simulations de microcinétique. En effet ces deux modèles permettent d'éliminer un grand nombre de chemins réactionnels, le nombre de possibilités est alors réduit. Ces simulations en microcinétique sont possibles pour la catalyse hétérogène, avec par exemple l'utilisation de RMGCat[1-3], adapté depuis le code RMG [4]. Cela nous permettrait d'identifier les étapes et les intermédiaires clés de réseaux réactionnels de la biomasse. Ces derniers pourront ensuite être traitées au niveau DFT et en incluant au maximum le rôle de la solvation par l'eau, en incluant des molécules d'eau explicites en microsolvation, ou bien en dynamique *ab initio*. L'application de cette méthode de travail à l'étude faite dans le chapitre 3, sur les butanediols, pourrait nous permettre de mieux comparer nos résultats à ceux de l'expérience.

Références

- [1] J. ALLEN, R. WEST, C. GAO, N. VANDEWIELE, GMAGOON, B. BUESSER, P. BHOORASINGH, K. HAN, NYEE, BELINDA, M. HARPER, S. TROIANO, M. LIU, E. DAMES, SHAMEL, K. CHATELAIN, M. GOLDMAN, FARIBAS, JBARLOW3, Y. CHUNG, A. JALAN, A. G. DANA, J. MO, CFGOLD, W. T. KING, CCLASS86, RYAN, M. DAVIS, J. BROWN, CFGOLDSMITH, rwest/RMG-Py : RMG-Cat version 1.0, **2017**.
- [2] S. TROIANO, C. GAO, R. WEST, B. BUESSER, J. ALLEN, NYEE, M. HARPER, GMAGOON, BELINDA, K. HAN, A. JALAN, FARIBAS, SHAMEL, N. VANDEWIELE, M. LIU, J. MO, JBARLOW3, MSCHNOOR, CFGOLD, K. CHATELAIN, P. BHOORASINGH, M. GOLDMAN, CCLASS86, A. G. DANA, Y. CHUNG, JIMCHU10, S. VRANCKX, PENGZHANG13, rwest/RMG-database : Database for RMG-Cat version 1.0, **2017**.
- [3] C. F. GOLDSMITH, R. H. WEST, “Automatic Generation of Microkinetic Mechanisms for Heterogeneous Catalysis”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 9970-9981.
- [4] C. W. GAO, J. W. ALLEN, W. H. GREEN, R. H. WEST, “Reaction Mechanism Generator : Automatic construction of chemical kinetic mechanisms”, *Computer Physics Communications* **2016**, *203*, 212-225.

