



HAL
open science

Étude théorique des mécanismes de combustion des alcènes à basse température

Juan Carlos Lizardo Huerta

► **To cite this version:**

Juan Carlos Lizardo Huerta. Étude théorique des mécanismes de combustion des alcènes à basse température. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0015 . tel-01751428

HAL Id: tel-01751428

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751428v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITÉ DE LORRAINE – LRGP – ENSIC – NANCY

THÈSE

Présentée à l'Université de Lorraine

Ecole Doctorale RP2E

Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Juan Carlos LIZARDO HUERTA

Sujet :

ÉTUDE THÉORIQUE DES MÉCANISMES DE COMBUSTION DES ALCÈNES À BASSE TEMPÉRATURE

Soutenue publiquement le 25 mars 2015

<i>Rapporteur :</i>	M. C. ADAMO	Professeur, ENSCP, ParisTech
<i>Rapporteur :</i>	M. F. LOUIS	Maître de Conférences, Université de Lille
<i>Examineurs :</i>	M ^{me} Z. SERINYEL	Maître de Conférences, Université d'Orléans
	M. M. RUIZ-LOPEZ	DR CNRS, SRSMC, Université de Lorraine
	M. B. SIRJEAN	CR CNRS, LRGP, Université de Lorraine
	M. R. FOURNET	Professeur, LRGP, Université de Lorraine

A mis padres, Claudia y Julián

A mis hermanos, Dennis, Yola y Ángel

A mi esposa, Vilma

Y a mi razón de ser, Samin

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe KinCom du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 CNRS – Université de Lorraine.

Mes premiers remerciements vont à mes encadrants de thèse : René FOURNET, Professeur à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, et Baptiste Sirjean, Chargé de Recherche au CNRS. Je tiens à exprimer mon infinie reconnaissance pour avoir cru en moi et en m'accordant leur confiance, leur disponibilité et leur gentillesse durant ses plus de 3 longues années. Qu'ils trouvent ici ma plus profonde gratitude.

Je remercie également Frédérique BATTIN-LECLERC, Pierre-Alexandre GLAUDE, Roda BOUNACEUR, Valérie WARTH, Olivier HERBINET et l'ensemble du personnel de l'équipe KinCom pour leur soutien, leur aide et pour leurs excellents conseils.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Manuel RUIZ-LOPEZ, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Florent LOUIS, Maître de Conférences à l'Université de Lille, à Monsieur Carlo ADAMO, Professeur à l'ENSCP - ParisTech, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Madame Zeynep SERINYEL, Maître de Conférences à l'Université d'Orléans qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je remercie Messieurs WILD et FALK pour l'accueil qu'ils m'ont fait en tant que Directeurs du LRGP. Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel du LRGP et de l'ENSIC, qui ont contribué par leur aide et leur disponibilité à la réalisation de cette thèse.

Merci également à tous les thésards, ex-thésards et post-doc pour leur sympathie, les coups de main et pour la transmission de leur expérience : Luc et Milena, pour leur soutien et la bonne ambiance au bureau mais aussi, Anne, Tsilla, Maximilien, Marco, Ophélie, Patricia, Benoit, Billy, Aziz, Amine, Dinh et Julio.

Pour terminer, je remercie du fond de mon cœur mes parents et les membres de ma famille pour leur soutien tout au long de ma vie et de mes études qui se concrétisent par cette thèse. Ma reconnaissance va surtout à mon épouse pour avoir accepté de me suivre dans cette aventure en me rejoignant en France et à mon fils. Leur dévouement et leur courage sont une source constante d'inspiration et d'enthousiasme.

Sommaire

INTRODUCTION	1
1. Contexte énergétique actuel.....	1
2. Aspects environnementaux.....	3
2.1. Règlements antipollution	3
3. Optimisation du fonctionnement des moteurs	6
3.1. Nouveaux modes de combustion.....	6
3.2. (Re)formulation des carburants	6
4. Objectif général et plan de la thèse.....	8
Références de l'introduction	11
CHAPITRE -I- Chimie de la combustion des alcènes - État de l'art.....	14
1. Processus élémentaires impliqués dans l'oxydation des alcènes	14
2. Processus élémentaires étudiés dans le cadre de la thèse	15
2.1. Décomposition unimoléculaires des radicaux HOROO•	16
2.1.1. Processus d'isomérisation	17
2.1.2. Formation d'éthers cycliques	19
2.1.3. β -scissions	20
2.1.4. Élimination de HO ₂ •.....	21
2.2. Réactions élémentaires des radicaux stabilisés par résonance ($\bullet R_{\text{allylique}} + O_2$).....	22
3. État de l'art des études théoriques des réactions des alcènes	25
3.1. Études théoriques des réactions de $\bullet ROH + O_2$	26
3.2. Mécanismes détaillés des réactions de $\bullet R_{\text{allylique}} + O_2$	33
Références du chapitre I.....	37
CHAPITRE -II- Approche théorique et méthodologie de calcul.....	40
1. Optimisation des géométries, calcul des fréquences et de l'énergie à partir de la méthode CBS-QB3	40
1.1. Optimisation et calcul des fréquences	41
1.2. Calcul de l'énergie.....	42
2. Calcul des paramètres thermodynamiques et cinétiques	44
2.1. Calcul des grandeurs thermodynamiques	44

2.1.1. Fonction de partition de translation.....	45
2.1.2. Fonction de partition électronique.....	46
2.1.3. Fonction de partition de rotation externe	46
2.1.4. Fonction de partition de vibration	46
2.2. Cinétique de réaction et constantes de vitesse.....	47
2.2.1. Théorie de l'état de transition (TST).....	47
2.2.2. Prise en compte de l'effet tunnel	49
2.2.3. Quantification du facteur statistique (L) et prise en compte de la chiralité des espèces.....	52
3. Correction de la fonction de partition par traitement des rotations internes – méthodes mono-structurales	54
3.1. Approximation de Pitzer et Gwinn.....	55
3.2. Méthode 1-DHR	57
4. Prise en compte des méthodes multi-structurales pour le calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques	59
5. Présentation du logiciel THERMROT	62
5.1. Calcul des grandeurs thermodynamiques dans l'approximation 1-DHR.....	63
5.2. Calcul des grandeurs thermodynamiques dans l'approximation 1-DHR-U.....	64
5.3. Calcul des constantes cinétiques	65
5.4. Validation du logiciel THERMROT et de la procédure 1-DHR-U.....	67
Références du chapitre II.....	71

CHAPITRE -III- Étude cinétique de la décomposition des radicaux HOROO• et HOQ•OOH.....76

1. Présentation des systèmes étudiés	77
1.1. Prise en compte des différentes conformations	80
1.2. Prise en compte des isomères optiques dans le calcul des constantes de vitesse	81
2. Etude des surfaces d'énergie potentielle des réactions unimoléculaires des radicaux HOROO• et HOQ•OOH.....	83
2.1. Réactions de décomposition du radical 1-hydroxy-2-peroxyptentanyle (R_{23})	84
2.1.1. Décomposition unimoléculaire du radical R_{23}	85
2.1.2. Décomposition unimoléculaire des produits de l'isomérisation du radical R_{23} (β -HOQ•OOH, γ -HOQ•OOH et δ -HOQ•OOH)	87
2.2. Réactions de décomposition du radical 2-hydroxy-1-peroxybutanyle (R_7)	88
2.2.1. Décomposition unimoléculaire du radical R_7	89
2.2.2. Décomposition unimoléculaire des produits de l'isomérisation du radical R_7 (β -HOQ•OOH, γ -HOQ•OOH et δ -HOQ•OOH)	90

3. Prise en compte des paramètres structuraux dans la décomposition des radicaux HOROO• et HOQ•OOH	93
3.1. Isomérisation par transfert interne d'hydrogène des radicaux HOROO•	93
3.1.1. Isomérisation à 5 centres	93
3.1.2. Isomérisation à 6 centres	101
3.1.3. Isomérisation à 7 centres	111
3.1.4. Comparaison des constantes de vitesse des isomérisations à 5, 6 et 7 centres....	116
3.2. Élimination de HO ₂ •	118
3.3. Isomérisation de Waddington	123
3.4. Décomposition des produits d'isomérisation en éthers cycliques	128
3.4.1. Décomposition des radicaux HOQ•OOH en éthers cycliques : prise en compte des barrières d'énergie	128
3.4.2. Décomposition des radicaux HOQ•OOH en éthers cyclique: prise en compte des aspects entropiques	134
3.5. β-scission des radicaux β-HOQ•OOH	139
3.6. Élimination d'eau des radicaux β-HOQ•OOH	144
3.7. Comparaison entre les processus de décomposition des β-HOQ•OOH	146
4. Prise en compte de l'ensemble des conformères de rotation, à partir de la méthode multi-structurale - MSTor	149
4.1. Résultats	149
5. Conclusion et synthèse des résultats obtenus	156
Références du chapitre III	162

CHAPITRE -IV- Étude cinétique de la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂..... 164

1. Présentation du système étudié.....	164
1.1. hex-1-èn-3-yle + O ₂ dans les modèles cinétiques de la littérature	164
1.2. Conformations <i>cis/trans</i> et mésomérie du radical hex-1-èn-3-yle	166
2. Surfaces d'énergie potentielle calculées.....	171
2.1. <i>trans</i> -1-ROO•	172
2.2. <i>trans</i> -3-ROO•	174
2.2.1. Isomérisation de H-vinyle	175
2.2.2. Isomérisation à 4 centres	176
2.2.3. Isomérisation de H-alkyle à 5 centres	176
2.2.4. Isomérisation de H-alkyle à 6 centres	178
2.2.5. Isomérisation de H-alkyle à 7 centres	180
2.3. <i>cis</i> -1-ROO•	183

3. Simulations	186
3.1. Description du modèle cinétique	186
3.1.1. Données thermodynamiques	187
3.1.2. Données cinétiques	187
3.1.3. Conditions de la simulation	188
3.2. Résultats	188
4. Conclusion	192
Références du chapitre IV	195
Conclusion et Perspectives	197
Publications et communications	207
ANNEXE -1- Processus élémentaires impliqués dans l'oxydation des alcènes	208
ANNEXE -2- Surfaces d'Energie Potentielle à 0 K de la décomposition des radicaux HOROO• et HOQ•OOH	216
ANNEXE -3- Constantes cinétiques de la décomposition des radicaux HOROO• et HOQ•OOH	223
ANNEXE -4- Mécanisme de décomposition unimoléculaire des radicaux allylperoxydes issus de 1-Hexène	232

INTRODUCTION

1. Contexte énergétique actuel

La demande d'énergie dans le monde est en constante augmentation, notamment pour l'énergie produite à partir du pétrole. Ce dernier représente la ressource énergétique ayant été la plus consommée dans le monde, dépassant le gaz, le charbon, l'énergie nucléaire et les combustibles renouvelables. Selon les perspectives énergétiques mondiales [EIA (2012)], la consommation totale d'énergie augmentera de 47% d'ici 2035.

La hausse de la consommation des ressources pétrolières est principalement due au secteur du transport et à l'augmentation de la demande dans les pays émergents, en particulier en Chine, en Inde et au Moyen Orient. Le secteur des transports représente à lui seul plus de la moitié de la consommation mondiale d'énergie, une proportion qui ne cesse d'augmenter. À titre d'exemple, il existe actuellement plus d'un milliard de véhicules de tourisme en circulation dans le monde, ce qui représente 10 fois plus par rapport aux années 50 [Agarwal (2007)]. On estime d'ailleurs que ce nombre atteindra 1,7 milliard en 2035. La demande en fret routier connaît elle aussi un accroissement très important. Ce dernier est responsable de près de 40% de l'augmentation de la demande mondiale en pétrole, la consommation de carburant pour poids lourds augmentant beaucoup plus rapidement que pour les véhicules de tourisme [IEA (2012a)].

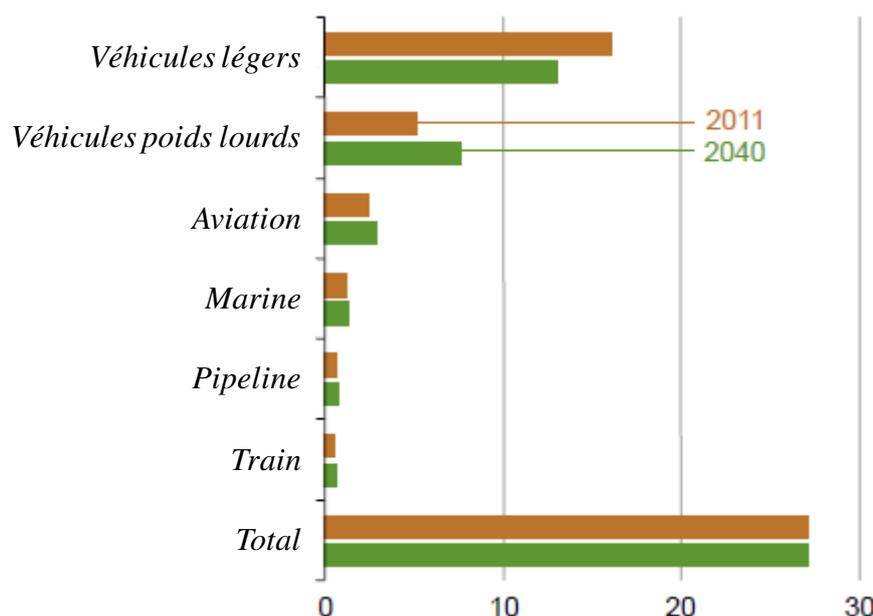


Figure 1. Consommation d'énergie fournie par type de transport pour 2011 et 2040 en quadrillion de BTU [EIA (2013)].

La **Figure 1** montre que l'EIA (Energy Information Administration) prévoit, d'ici à 2040, une diminution (d'environ 20%) de la part des véhicules de tourisme dans la consommation d'énergie totale du secteur des transports, tandis que la contribution du fret routier augmentera d'environ 46%. La diminution de la contribution des véhicules de tourisme à la consommation totale d'énergie s'explique, notamment, par les améliorations techniques des procédés de combustion attendus pour ces véhicules. En revanche, l'augmentation du parc des véhicules poids lourds associée à des réglementations moins contraignantes pour ces derniers, justifie en grande partie l'augmentation prévue.

Ces perspectives montrent que l'optimisation des procédés de combustion pour les moteurs à combustion interne reste un enjeu crucial pour les décennies à venir.

L'augmentation de la demande en énergie entraîne naturellement une augmentation régulière du prix des carburants d'origine fossile (actuellement \$65 par baril et \$163 prévu en 2040), à cause de la limitation des ressources pétrolières [EIA (2013)]. Les préoccupations politiques et environnementales sur les conséquences de la combustion de ressources fossiles ont également généré un intérêt croissant pour les domaines de l'optimisation des procédés de combustion et des voies de substitutions progressives des ressources fossiles surexploitées. Parmi les différentes pistes envisagées, nous pouvons citer le développement de nouveaux procédés de production de carburants utilisant la biomasse de seconde génération (non destinée à l'alimentation).

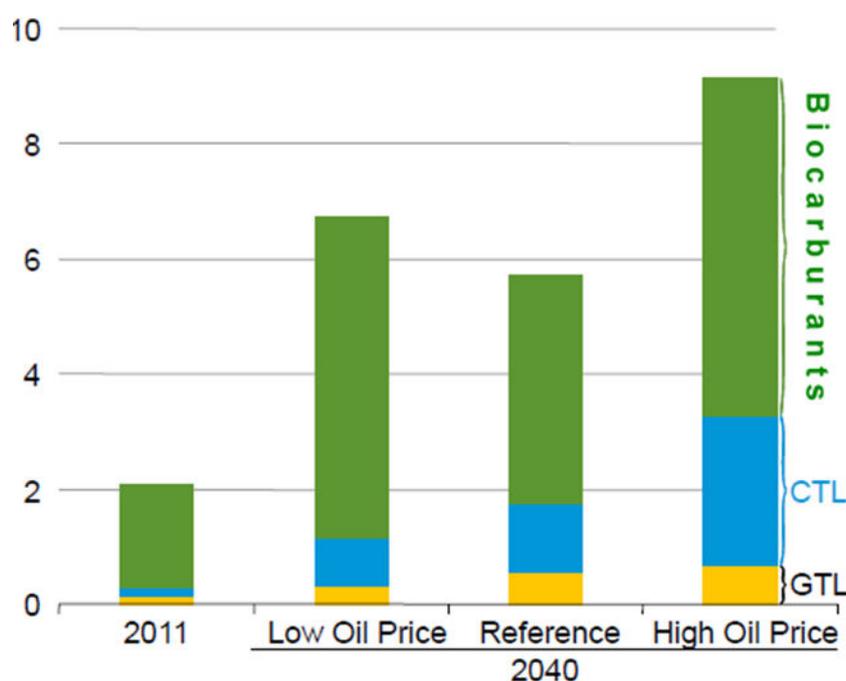


Figure 2. Production mondiale de carburants liquides à partir de la biomasse (en millions de baril par jour) selon un scénario de l'EIA [EIA (2013)]. (CTL : carburants liquides à partir du charbon, GTL : carburants liquides à partir de gaz naturel).

En 2011, la production mondiale de carburants liquides à partir de la biomasse, du charbon et du gaz naturel a totalisé 2,1 millions de barils par jour, soit environ 2% de l'énergie totale fournie par les combustibles liquides. Selon le scénario de référence de l'EIA, cette production serait de 5,7 millions de barils par jour en 2040 (**Figure 2**), soit environ 4% de l'énergie fournie par les combustibles liquides.

Deux scénarios limites sont également présentés sur la **Figure 2** : dans le cas où le cours du pétrole serait à un niveau faible, la production de combustibles liquides à partir de la biomasse atteindrait 6,7 millions de barils par jour en 2040. Selon l'EIA (2013) cette augmentation (par rapport au cas de référence) s'expliquerait par un développement plus rapide de la technologie, qui faciliterait la production des biocarburants liquides à des prix plus bas. Dans l'hypothèse d'un prix élevé du baril de pétrole, la croissance de la production est estimée à 9,1 millions de barils par jour en 2040, car les prix élevés stimuleraient davantage l'investissement dans les technologies de production de biocarburants.

Cependant, malgré l'augmentation prévue de la production de biocarburants plus respectueux de l'environnement, l'utilisation des carburants fossiles devrait rester la principale source d'énergie pour le transport, au moins pour les 50 prochaines années [Ghoniem (2011)]. *La tendance actuelle est donc au développement de l'utilisation de mélanges de carburants fossiles et de biocarburants* comme dans le cas du carburant SP95-E10, mélange d'essence et d'éthanol.

Par conséquent, la combustion des carburants liquides restera une des principales sources de préoccupation vis-à-vis de la pollution de l'environnement et cet aspect renforce encore la nécessité d'améliorer les procédés de combustion. Les réglementations de plus en plus strictes d'émissions de polluants issus de la combustion montrent d'ailleurs bien l'importance sociétale de ces sujets [Colville et al. (2001)].

2. Aspects environnementaux

L'utilisation intensive de combustibles fossiles a entraîné une dégradation progressive de l'environnement à travers l'effet de serre et le changement climatique, les pluies acides, la pollution aux particules, etc. [Battin-Leclerc et al. (2011)]. Le secteur des transports est le principal consommateur de combustibles fossiles et un des plus gros contributeurs à la pollution de notre environnement.

Parmi l'ensemble des polluants, la formation de CO₂, inhérente à tout processus de combustion et qui contribue à l'intensification de l'effet de serre, peut être distinguée de la formation des autres polluants issus de la combustion. La raison principale de la formation de ces derniers s'explique par une combustion incomplète. Les temps de séjour liés aux processus de combustion, les défauts d'homogénéité des mélanges carburés, l'hétérogénéité des températures et leurs variations rapides ne permettent pas d'atteindre l'équilibre thermo-chimique, conduisant ainsi à l'échappement de produits de combustion incomplète [Starck et al. (2010)].

2.1. Règlementation antipollution

La combustion des combustibles d'origine fossile entraîne des émissions de divers polluants, classés comme réglementés et non réglementés. Les polluants réglementés dans le domaine automobile sont ceux dont les limites ont été prescrites par les législations environnementales. Il est utile de noter qu'il existe des polluants nocifs pour lesquels aucune limite législative n'a pas été prescrite. Ceux-ci sont classés comme polluants non réglementés. Les polluants réglementés comprennent les oxydes d'azote (NO_x), le CO, les hydrocarbures imbrulés (HC), les particules (PM), tandis que, parmi les polluants non réglementés les plus importants, on compte le formaldéhyde, le benzène, le toluène, le xylène (BTX), divers aldéhydes, etc. [Agarwal (2007) et Ghose et al. (2004)].

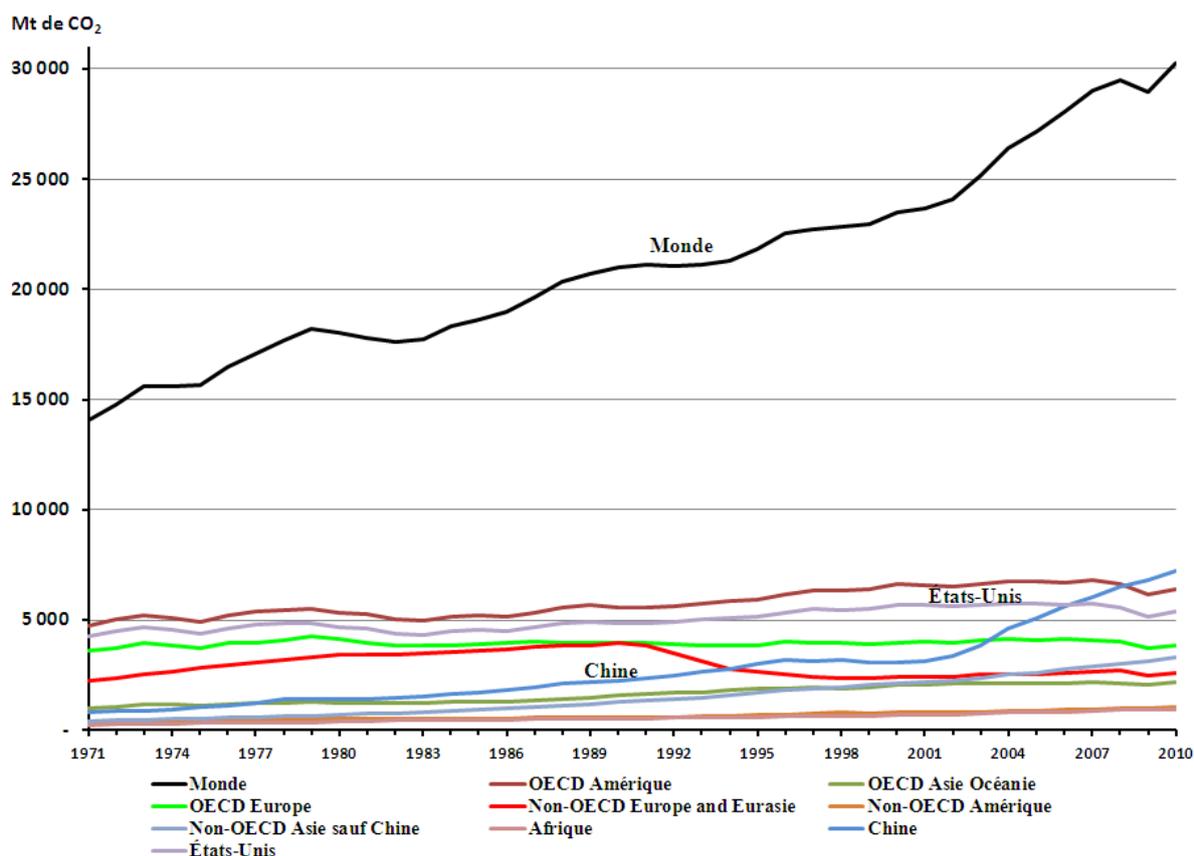


Figure 3. Émissions Mondiales de CO₂ fossile en Mégatonnes (Mt) depuis 1970 [IEA (2012b)].

Ces polluants contribuent à plusieurs effets néfastes sur l'environnement tant au niveau local qu'au niveau mondial [Amoroso et al. (2006) et Colville et al. (2001)]. Au niveau régional, les conséquences de l'émission des polluants issus de la combustion ont un impact sanitaire important pour les populations et conduisent à l'apparition de phénomènes tels que les « smog » ou les pluies acides. Au niveau planétaire, la production de polluants automobiles contribue très largement au processus de réchauffement climatique à travers la production de CO₂ mais aussi de méthane, d'oxydes d'azote ou encore de particules.

En ce qui concerne le cas particulier du CO₂, il existe une législation européenne spéciale, fixant la norme d'émission de ce polluant, pour les voitures particulières neuves, à 130 g km⁻¹ [Commission Européenne (2012)]. En 2012, il était prévu que 65% des nouvelles voitures fabriquées par un constructeur respectent, en moyenne, la valeur limite fixée par cette loi. Ce chiffre est passé à 75% en 2013 pour atteindre 80% en 2014, et 100% à partir de 2015. À partir de 2020, la norme passera à 95 g km⁻¹.

On remarque que l'émission de CO₂ fossile, par région géographique (**Figure 3**), connaît une évolution toujours croissante depuis les années 70, date à partir de laquelle le monde a connu une augmentation de l'utilisation des carburants fossiles. De nos jours c'est le secteur du transport qui reste le principal responsable de cette évolution. À titre d'exemple la **Figure 4** montre que, pour la France, 37% d'émission de CO₂ provient de ce secteur [CITEPA (2012)].

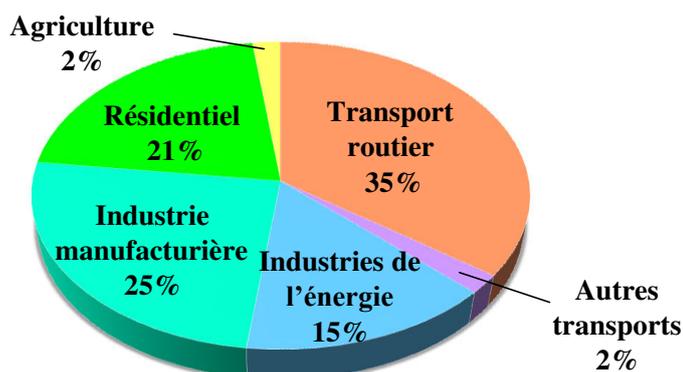


Figure 4. Répartition par activité des émissions de CO₂ en France en 2011 [CITEPA (2012)].

Concernant les polluants règlementés dans la zone européenne, les normes dites « EURO » mises en place à partir de 1992, fixent des limites d'émission pour les véhicules légers. Ces normes évoluent régulièrement, pour être toujours plus restrictives (**Tableau 1**).

Tableau 1. Limites d'émissions UE (en g km⁻¹) pour les Véhicules Particuliers [ADEME (2007)].

Classe	Normes	Années		CO	HC	HCNM	HC+NOx	NOx	Particules
		NT	TT						
Diesel									
	Euro 1	1992		2,720	-		0,970	-	0,140
	Euro 2	1996		1,000	-		0,700	-	0,080
	Euro 3	1999	01/2001	1,000	-		0,560	0,500	0,050
	Euro 4	01/2000	01/2006	0,500	-		0,300	0,250	0,025
	Euro 5	01/2005	01/2011	0,500	-		0,230	0,180	0,005
	Euro 6	09/2014	01/2015	0,500	-		0,170	0,080	0,005
Essence									
	Euro 1	1992		2,720	-		0,970	-	-
	Euro 2	1996		2,200	-		0,500	-	-
	Euro 3	1999	01/2001	2,300	0,200		-	0,150	-
	Euro 4	01/2000	01/2006	1,000	0,100		-	0,080	-
	Euro 5	01/2005	01/2011	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005 ^a
	Euro 6	09/2014	01/2015	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005 ^a

NT (nouveau type) : les nouveaux modèles doivent respecter la norme à la date en vigueur indiquée.

TT (tout type) : tous les véhicules neuf doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée.

CO monoxyde de carbone ; HC hydrocarbures imbrulés ; HCNM hydrocarbure non méthanique ; NOx oxydes d'azote.

a : pour moteur à injection Directe d'Essence.

Ces normes ont un impact positif sur l'environnement car elles contribuent à la fois à une réduction de la pollution globale mais aussi locale. Par exemple, la norme EURO 6, se focalise sur la réduction des émissions des hydrocarbures imbrulés et des NOx, qui contribuent en grande partie à la formation du smog photochimique.

Comme la combustion des carburants liquides pour le transport est majoritairement responsable des émissions de polluants, un effort important a été fait par l'industrie automobile, au cours des dernières années, pour améliorer les procédés de combustion.

3. Optimisation du fonctionnement des moteurs

L'optimisation des systèmes de combustion implique la prise en compte de deux aspects : l'optimisation du fonctionnement des moteurs et la reformulation des carburants « usuels ». Ces deux points sont étroitement liés. D'un côté, les modifications apportées aux moteurs peuvent nécessiter un changement des caractéristiques physico-chimiques des carburants. D'autre part, la production de nouveaux carburants visant à diminuer les émissions de polluants ou améliorer le rendement énergétique peut avoir un impact sur les paramètres de fonctionnement du moteur.

3.1. Nouveaux modes de combustion

Les préoccupations environnementales, notamment au sujet de l'effet de serre et des limitations des émissions de polluants (principalement réglementés), ont conduit les constructeurs automobiles à s'intéresser au développement de nouvelles technologies pour les moteurs. Celles-ci sont principalement basées sur des modes de combustion de nouvelle génération qui permettraient de réduire simultanément les émissions à l'échappement et d'améliorer considérablement l'efficacité thermique [Battin-Leclerc *et al.* (2011), Lu *et al.* (2011) et Yao *et al.* (2009)]. Parmi les nouveaux modes de combustion à l'étude, nous pouvons citer le moteur HCCI (« Homogenous-Charge Compression-Ignition ») dont le fonctionnement est hybride entre celui d'un moteur de type essence et celui d'un moteur Diesel. Il fonctionne par auto-inflammation d'un mélange homogène d'air et de carburant. La mise au point de ce type de combustion nécessite cependant une très bonne gestion de l'auto-inflammation à tous les régimes moteurs.

Ce nouveau mode de combustion permettrait de réduire la consommation des véhicules mais surtout diminuerait fortement la formation de polluants (particules et NOx notamment). Si des modèles basés uniquement sur des considérations hydrodynamiques suffisent à reproduire une grande part du fonctionnement d'un moteur usuel, *des modèles cinétiques détaillés sont indispensables pour décrire correctement ces nouveaux modes de combustion*. En effet, ils permettront d'une part, de mieux comprendre et modéliser les phénomènes d'auto-inflammation en lien avec la composition du carburant, et d'autre part, de caractériser la nature et les quantités de polluants émis (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés, oxydes d'azote, espèces oxygénées, suies).

3.2. (Re)formulation des carburants

Les carburants usuels pour les systèmes de transport sont constitués de mélanges complexes contenant de nombreux types d'hydrocarbures. Le diesel, l'essence et les carburants aéronautiques contiennent des centaines et souvent des milliers de composés chimiques distincts. Pour faire face à cette complexité, les espèces peuvent être regroupées en différentes familles, en fonction de leur structure chimique, afin de mieux cerner leur réactivité au cours de la combustion. Par ailleurs, il est courant de définir des mélanges modèles représentatifs des carburants usuels à partir de composés structuraux de base, généralement des *n*-alcane, alcanes ramifiés ou iso-alcane, des hydrocarbures aromatiques, des alcanes cycliques (cyclane), des alcènes et des hydrocarbures oxygénés. La nature et la

structure de ces hydrocarbures ont un impact profond sur l'inflammation et sur d'autres propriétés de combustion de ce mélange représentatif de carburants [Westbrook *et al.* (2009)].

Dans la **Figure 5** nous présentons la composition typique européenne des carburants usuels pour le transport. L'essence peut être divisée en six familles d'hydrocarbures, chacune étant constituée par des molécules contenant principalement entre 5 et 10 atomes de carbone. Ces six familles contiennent des alcanes linéaires (n-alcanes), des alcanes branchés (iso-alcanes), des éthers (composés oxygénés introduits comme additifs anti-détonants), des alcanes cycliques (cyclanes), des composés aromatiques et des alcènes. On peut remarquer qu'une part très importante de ces essences contient des composés aromatiques ou des iso-alcanes (66%), permettant ainsi d'atteindre les indices d'octane recherchés (RON 95 ou 98).

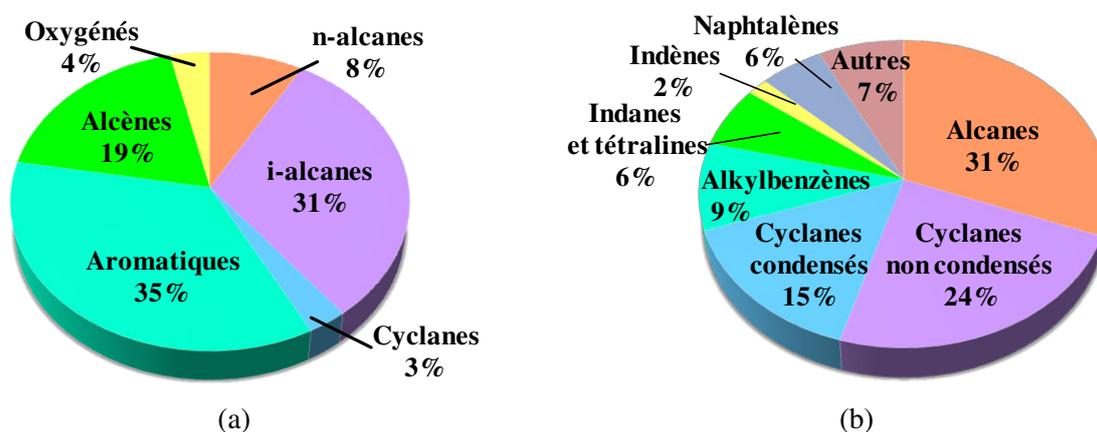


Figure 5. Composition par famille d'hydrocarbures (a) d'une essence et (b) d'un gazole européen. Pourcentages en masse [Guibet (1997)].

On peut aussi constater l'importance des alcènes dans la chimie de la combustion des essences car ces derniers sont présents à hauteur de 19% en masse. Les carburants Diesel (gazole) contiennent, quant-à-eux, des molécules plus lourdes contenant entre 10 et 20 atomes de carbone en moyenne. On retrouve beaucoup d'alcanes (31%) et de cyclanes (condensés ou non ~39%). Les autres molécules présentes dans ces carburants sont principalement constituées d'alkylbenzènes ou de naphthéno-aromatiques [Guibet (1997)].

En outre, les carburants issus de la biomasse sont déjà utilisés dans les carburants usuels comme les alcools (principalement l'éthanol) présents dans l'essence, et les méthyles ou éthyl-esters dans le biodiesel [Agarwal (2007) et Graboski et McCormick (1998)]. Il est important de signaler que le remplacement partiel des carburants fossiles par des carburants issus de la biomasse sera associé à un changement plus ou moins important de la composition des carburants avec des proportions certainement plus élevées en composés insaturés [Tran *et al.* (2012)]. Ainsi, le biodiesel contient des alkyl-esters (acides gras) avec des insaturations sur les chaînes alkyles, principalement dans les composés contenant entre 16 et 20 atomes de carbone [Graboski et McCormick (1998)]. L'acide oléique est présenté à titre d'exemple dans la **Figure 6**.

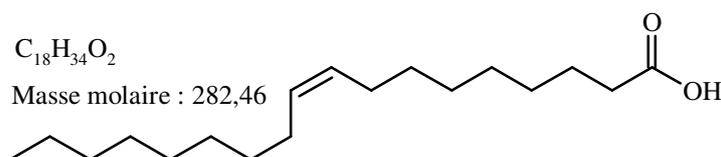


Figure 6. Structure de l'acide oléique représentant la molécule d'un acide gras typique contenu dans le biodiesel.

Nous avons vu qu'un des défis majeur pour les moteurs à combustion interne consistait en la réduction des polluants émis à l'échappement. Une voie possible d'action consiste à modifier la composition des carburants pour permettre une réduction de certains polluants très toxiques (benzène, butadiène, particules, ...) ou permettre une optimisation du fonctionnement du moteur. Ainsi, les composés aromatiques ou les éthers (MTBE, ETBE) introduits en quantité dans les essences ont permis de remplacer l'effet du plomb dans les essences (anti-détonant), les éthers ayant par ailleurs l'avantage par rapport aux composés aromatiques de limiter la formation de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). De même la désulfuration importante des carburants Diesel a permis une diminution des SO_x en sortie de moteur.

La reformulation d'un carburant peut être effectuée par des opérations de raffinage pour modifier la composition des différentes familles chimiques qui le compose ou en ajoutant des composés issus de la biomasse (alcool, esters, ...). Un intérêt majeur de la reformulation des carburants est d'avoir un impact direct sur l'ensemble du parc automobile et non pas simplement sur les véhicules les plus récents.

La reformulation rend essentiel le développement de modèles cinétiques détaillés de combustion afin de prévoir correctement l'influence de ces nouveaux carburants sur la formation de certains polluants spécifiques.

4. Objectif général et plan de la thèse

Les mécanismes cinétiques détaillés d'oxydation des carburants permettent de prédire des phénomènes macroscopiques gouvernés par la chimie de la combustion comme, par exemple, la formation des polluants ou les phénomènes d'auto-inflammation.

Ces modèles détaillés sont constitués de réactions élémentaires, impliquant des centaines d'espèces (molécules et radicaux) et des milliers de réactions. Le développement de ces modèles de façon automatique est au cœur des activités de recherche de l'équipe KinCom du LRGP depuis de nombreuses années. Cette approche consiste à générer automatiquement, à l'aide d'un logiciel nommé EXGAS [Warth (1999)], des mécanismes réactionnels radicalaires détaillés à partir de règles génériques applicables à des familles de composés et non pas à des molécules individuelles (par exemple aux alcanes et pas seulement au *n*-heptane ou à l'iso-octane). Ces règles sont établies par analogie et généralisation des mécanismes détaillés de molécules modèles étudiées expérimentalement. Cette approche possède de ce fait un caractère prédictif et des capacités d'extrapolation auxquels ne peuvent prétendre les autres approches.

Cette systématique est bien connue pour les alcanes linéaires et branchés, composés pour lesquelles de nombreuses validations ont été effectuées [Buda *et al.* (2005), Cord (2012), Touchard (2005) et Touchard *et al.* (2005)]. Si, pour les alcanes, les processus réactionnels primaires semblent bien établis, le cas des alcènes est beaucoup plus compliqué de part les possibilités d'addition des radicaux sur la double liaison et la formation des radicaux stabilisés par résonance [Battin-Leclerc (2009)]. Dès lors il n'est pas surprenant de constater que leur chimie de combustion reste mal connue, notamment à basse température (500 – 800 K) où la complexité des réactions d'oxydation mises en jeu est maximale. *Pourtant, il est important de noter que les alcènes sont des hydrocarbures présents en quantité notable dans*

les essences (~20%) et constituent d'autre part des produits primaires et/ou des intermédiaires importants formés lors de la combustion des alcanes et des cyclanes [Battin-Leclerc (2008) et Zádor et al. (2011)].

Il existe relativement peu d'études théoriques centrées sur les processus élémentaires impliqués dans la combustion des alcènes à basse température (cf. **chapitre I**). D'autres part, la plupart de ces études ont été faites pour des alcènes contenant moins de 4 atomes de carbone, alors que ceux présents dans les essences en contiennent majoritairement entre 5 et 7 [Guibet (1997)].

Le développement des mécanismes cinétiques détaillés nécessite à la fois la connaissance des processus réactionnels mis en jeu au cours de la combustion mais aussi celle des constantes de vitesse associées. Dans le cas des alcènes, le manque de données cinétiques fiables est encore plus flagrant. Le développement important des ressources informatiques a permis aux méthodes de la chimie quantique d'être appliquées systématiquement à l'étude de la réactivité des hydrocarbures, et cela pour des systèmes d'intérêt en combustion. En effet, ces méthodes théoriques offrent une grande précision, comparable à celle des résultats expérimentaux, pour le calcul des données thermodynamiques dans le cas des hydrocarbures contenant jusqu'à vingt atomes lourds. Les données cinétiques peuvent être également calculées de façon précise à partir des méthodes de la chimie quantique, de la théorie de l'état de transition et de la thermodynamique statistique.

L'utilisation de méthodes théoriques apparaît donc comme un moyen efficace pour l'étude de la combustion des alcènes lourds dans les conditions de basse température. Pour ces composés, dont la chimie d'oxydation reste très mal connue, il est possible de déterminer des données thermodynamiques et cinétiques de leurs réactions élémentaires spécifiques. À partir de ces nouvelles données thermocinétiques, il sera possible d'améliorer les mécanismes cinétiques générés à l'aide d'EXGAS.

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier les réactions unimoléculaires de décomposition des alcènes à basse température, en utilisant les méthodes de la chimie quantique et de la thermodynamique statistique. À partir d'une étude systématique des surfaces d'énergie potentielles (SEP), les minima et points selles correspondant aux différents processus réactionnels envisageables seront mis en évidence pour atteindre des valeurs précises des données cinétiques.

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse précédemment effectués dans l'équipe KinCom sur la combustion des cyclanes [Sirjean (2007)] et la combustion des alcanes à basse température [Cord (2012)].

Dans le **chapitre I**, nous présenterons un état de l'art sur les études théoriques réalisées dans le domaine de l'oxydation des alcènes à basse température ainsi qu'une présentation des réactions élémentaires mises en jeu dans les modèles cinétiques détaillés. L'accent sera mis sur les réactions étudiées dans ce travail qui peuvent se classer en deux groupes : (a) réactions de décomposition des radicaux hydroxyalkylperoxy (HOROO•) issues des réactions d'addition successives des radicaux •OH et de O₂ sur un alcène donné et (b) les réactions des radicaux allyliques (stabilisés par résonance) avec O₂ (R_{allylique}-OO•). Les radicaux stabilisés par résonance sont spécifiques aux molécules insaturées, donc aux alcènes en particulier, et possèdent une chimie oxydative différente de celle des alcanes.

Dans le **chapitre II**, nous présenterons la méthodologie utilisée pour explorer les surfaces d'énergie potentielle et caractériser les minimas ainsi que les états de transition correspondants aux réactions élémentaires considérées dans cette étude. Nous présenterons ensuite l'approche utilisée pour en déduire les grandeurs thermodynamiques (enthalpie de formation, capacité calorifique, entropie) et cinétiques (constantes de vitesse des réactions) associées. Une part importante de ce chapitre sera consacrée au développement méthodologique réalisé dans le cadre de la thèse, pour améliorer la prise en compte des rotations internes lors du calcul de l'entropie.

Dans, le **chapitre III**, cette méthodologie sera appliquée aux réactions des radicaux hydroxyalkylperoxydes (HORO \bullet). Dans un premier temps, les réactions d'élimination de HO $_2\bullet$ et d'isomérisations des radicaux HOROO \bullet seront détaillées pour tous les radicaux pouvant être produits à partir d'un alcène. En effet, la mono-insaturation des alcènes linéaire conduit à des contraintes structurales : l'addition de \bullet OH s'effectue sur un des deux atomes de carbone de la double liaison produisant nécessairement un centre radicalaire en position β du groupe hydroxyle qui viendra se lier à l'oxygène produisant HOROO \bullet . Les voies de décomposition des radicaux formés à partir des processus d'isomérisation (HOQ \bullet OOH ou \bullet OROOH) seront également étudiées en détail. Cette étude sera conduite de façon systématique sur un ensemble de radicaux représentatifs d'alcènes linéaires et branchés.

La nécessité d'un développement méthodologique approfondi, tel que celui présenté dans le **chapitre II**, sera mis en évidence pour les réactions abordées dans ce chapitre. L'effet de la prise en compte de l'ensemble des conformations d'un radical ou d'un état de transition sur le calcul des paramètres cinétiques sera également discuté en détail. Les objectifs poursuivis dans ce chapitre seront donc doubles. D'abord, les approches théoriques adéquates pour appréhender la complexité de ces systèmes, dans le but d'obtenir des données cinétiques précises, seront déterminées. Dans un second temps, les paramètres structuraux influençant ces données cinétiques seront examinés dans l'optique des connaissances actuelles sur les corrélations structure-réactivités pour les alcènes, telles qu'elles sont définies dans le logiciel EXGAS. L'influence de ces paramètres structuraux sur la cinétique de décomposition des différents radicaux (HORO \bullet et HOQ \bullet OOH) sera analysée ainsi que l'importance relative des différents processus envisagés au cours de ce chapitre. Finalement, la pertinence des corrélations EXGAS pour les réactions de décomposition des radicaux HOROO \bullet sera analysée et les implications de ces nouveaux résultats sur la simulation de la combustion des alcènes à basse température seront discutées.

Le **chapitre IV**, présentera les résultats obtenus pour les réactions de décomposition unimoléculaires des radicaux allylperoxydes obtenus à partir de l'addition de l'oxygène sur des radicaux allyliques. En particulier, les réactions des radicaux stabilisés par résonance issus du 1-hexène avec O $_2$ seront discutées. La grande complexité de ces systèmes, spécifiquement induite par les formes mésomères des radicaux allyliques lourds ainsi que le rôle des conformations *cis* et *trans* des alcènes parents, sera mis en avant au cours de la présentation des résultats. La sélectivité de la réaction hex-1-èn-3-yle + O $_2$ sera déterminée et l'implication de ces résultats dans le domaine de la modélisation cinétique détaillée de l'oxydation des alcènes sera discutée.

Ce manuscrit de thèse sera complété par une conclusion rappelant les principaux résultats de ce travail ainsi que leurs possibles limites. Les voies d'amélioration ainsi que les applications souhaitables de ces résultats seront discutées dans le paragraphe « perspectives » concluant ce manuscrit.

Références de l'introduction

ADEME (2007)

ADEME, 2007. *Les normes Euro pour limiter les émissions de polluants des véhicules neufs*, communiqué de presse du 15 mai 2007, www.ademe.fr.

Agarwal (2007)

Agarwal, A.K., 2007. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* 33, 233–271.

Amoroso et al. (2006)

Amoroso, A., Beine, H.J., Sparapani, R., Nardino, M., Allegrini, I., 2006. Observation of coinciding arctic boundary layer ozone depletion and snow surface emissions of nitrous acid. *Atmos. Environ.* 40, 1949–1956.

Bach et Dmitrenko (2003)

Bach, R.D., Dmitrenko, O., 2003. Spiro versus Planar Transition Structures in the Epoxidation of Simple Alkenes. A Reassessment of the Level of Theory Required. *J. Phys. Chem. A* 107, 4300–4306.

Battin-Leclerc (2008)

Battin-Leclerc, F., 2008. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34, 440–498.

Battin-Leclerc (2009)

Battin-Leclerc, F., 2009. Chimie de la combustion - Auto-inflammation des carburants. *Tech. Ing.* BE8318, 1–19.

Battin-Leclerc et al. (2011)

Battin-Leclerc, F., Blurock, E., Bounaceur, R., Fournet, R., Glaude, P.-A., Herbinet, O., Sirjean, B., Warth, V., 2011. Towards cleaner combustion engines through groundbreaking detailed chemical kinetic models. *Chem. Soc. Rev.* 40, 4762–4782.

Bounaceur et al. (2009)

Bounaceur, R., Warth, V., Sirjean, B., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2009. Influence of the position of the double bond on the autoignition of linear alkenes at low temperature. *Proc. Combust. Inst.* 32, 387–394.

Buda et al. (2005)

Buda, F., Bounaceur, R., Warth, V., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2005. Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C4 to C10 between 600 and 1200 K. *Combust. Flame* 142, 170–186.

CITEPA (2012)

CITEPA, 2012. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, www.citepa.org.

Colville et al. (2001)

Colville, R., Hutchinson, E., Mindell, J., Warren, R., 2001. The transport sector as a source of air pollution. *Atmos. Environ.* 35, 1537–1565.

Commission Européenne (2012)

Commission Européenne, 2012. Nouvelles réductions des émissions de CO₂ des voitures et camionnettes: une initiative bénéfique pour le climat, les consommateurs, l'innovation et l'emploi, communiqué de presse du 11 juillet 2012, www.europa.eu/rapid/press-release_IP-12-771_fr.htm.

Cord (2012)

Cord, M., 2012. *Modélisation de la chimie de la combustion des alcanes et des alcènes à basse température par des approches de chimie quantique* (Thèse). Université de Lorraine.

Dibble et al. (2012)

Dibble, T.S., Sha, Y., Thornton, W.F., Zhang, F., 2012. Cis–Trans Isomerization of Chemically Activated 1-Methylallyl Radical and Fate of the Resulting 2-Buten-1-peroxy Radical. *J. Phys. Chem. A* 116, 7603–7614.

EIA (2012)

EIA, 2012. Energy Information Administration, Department of Energy, U.S. government, Annual Energy Outlook 2012 with Projections to 2035, [http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2012\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2012).pdf).

EIA (2013)

EIA, 2013. Energy Information Administration, Department of Energy, U.S. government, Annual Energy Outlook 2013 with Projections to 2040, [http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2013\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2013).pdf).

Ghoniem (2011)

Ghoniem, A.F., 2011. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* 37, 15–51.

Ghose et al. (2004)

Ghose, M.K., Paul, R., Banerjee, S.K., 2004. Assessment of the impacts of vehicular emissions on urban air quality and its management in Indian context: the case of Kolkata (Calcutta). *Environ. Sci. Policy* 7, 345–351.

Graboski et McCormick (1998)

Graboski, M.S., McCormick, R.L., 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* 24, 125–164.

Guibet (1997)

Guibet, J.-C., 1997. *Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement*, Publications de l'Institut français du pétrole. Editions Technip, Paris.

IEA (2012a)

IEA, 2012a. International Energy Agency, World Energy Outlook 2012 - Résumé, <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/French.pdf>.

IEA (2012b)

IEA, 2012b. International Energy Agency, CO₂ emissions from fuel combustion, <http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>.

Lu et al. (2011)

Lu, X., Han, D., Huang, Z., 2011. Fuel design and management for the control of advanced compression-ignition combustion modes. *Prog. Energy Combust. Sci.* 37, 741–783.

Sirjean (2007)

Sirjean, B., 2007. *Étude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par les approches de chimie quantique* (Thèse). Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Stark et al. (2010)

Starck, L., Lecoite, B., Forti, L., Jeuland, N., 2010. Impact of fuel characteristics on HCCI combustion: Performances and emissions. *Fuel* 89, 3069–3077.

Touchard (2005)

Touchard, S., 2005. *Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences* (Thèse). Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Touchard et al. (2005)

Touchard, S., Fournet, R., Glaude, P.A., Warth, V., Battin-Leclerc, F., Vanhove, G., Ribaucour, M., Minetti, R., 2005. Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1073–1081.

Tran et al. (2012)

Tran, L.S., Sirjean, B., Glaude, P.-A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2012. Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels. *Energy* 43, 4–18.

Warth (1999)

Warth, V., 1999. *Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques* (Thèse). Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Westbrook et al. (2009)

Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Herbinet, O., Curran, H.J., Silke, E.J., 2009. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane. *Combust. Flame* 156, 181–199.

Yao et al. (2009)

Yao, M., Zheng, Z., Liu, H., 2009. Progress and recent trends in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* 35, 398–437.

Zádor et al. (2011)

Zádor, J., Taatjes, C.A., Fernandes, R.X., 2011. Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry. *Prog. Energy Combust. Sci.* 37, 371–421.

CHAPITRE -I-
Chimie de la combustion des
alcènes - État de l'art

1. Processus élémentaires impliqués dans l’oxydation des alcènes

Les mécanismes de combustion sont des mécanismes radicalaires en chaînes impliquant des étapes d’amorçage, de propagation/transfert et de terminaison [Scacchi *et al.* (2011)]. Chacune de ces étapes peut mettre en jeu un grand nombre de processus élémentaires. Dans le cas des alcènes, il existe aussi des réactions moléculaires (ou péricycliques) qui ne mettent pas en jeu de valence libre au cours de la réaction.

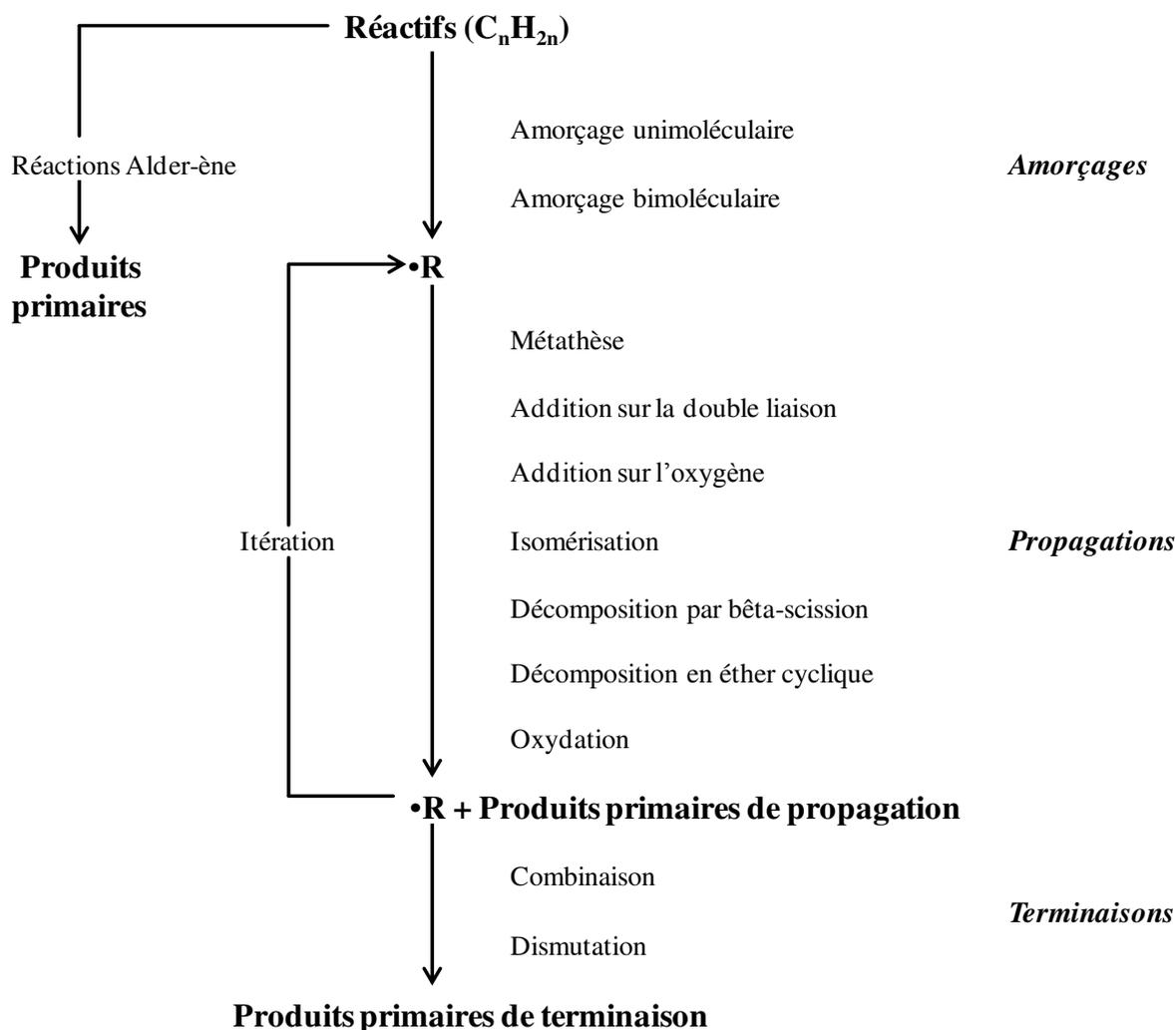


Figure I-1. Algorithme de la génération des mécanismes primaires de l’oxydation des alcènes [Bounaceur *et al.* (2009)].

Comme cela a été discuté dans le chapitre d’introduction, les alcènes sont présents dans certains carburants usuels et sont aussi des produits primaires importants de la combustion d’alcanes ou de cyclanes. Une bonne connaissance de leur chimie d’oxydation est donc primordiale pour bien modéliser la réactivité des combustibles de type essence ou diesel, ainsi que la formation des principaux polluants.

La présence d'une double liaison dans la chaîne carbonée va augmenter le nombre potentiel de processus élémentaires impliqués lors du processus global d'oxydation et va donc conduire à une augmentation considérable du nombre d'espèces et de réactions mises en jeu par rapport à des molécules saturées comme les alcanes. En effet, les possibilités d'addition des radicaux sur la double liaison et la formation des radicaux stabilisés par résonance compliquent considérablement la chimie mise en jeu.

La **Figure I-1** répertorie les différents types de processus élémentaires impliqués dans la combustion des alcènes et pris en compte actuellement dans le logiciel EXGAS [Warth (1999)]. L'ensemble de ces réactions, illustrées dans le cas de l'oxydation des alcènes, est détaillé dans l'**Annexe 1** pour le lecteur non familier de ces mécanismes. Dans ce chapitre, seuls les processus étudiés à l'aide des méthodes théoriques, dans le cadre de ce travail de thèse, seront présentés. Les réactions élémentaires sont introduites individuellement et les corrélations structure-réactivité correspondantes, actuellement utilisées dans EXGAS pour déterminer les paramètres cinétiques, sont présentées. Ce dernier point est particulièrement intéressant, car il permet de présenter les méthodes utilisées actuellement pour calculer les données cinétiques de ces processus dans les modèles cinétiques générés automatiquement de combustion d'alcènes.

La seconde partie de ce chapitre établira l'état de l'art des études théoriques portant sur les réactions des alcènes, pertinentes dans le cadre de ce travail de thèse. Rappelons que l'objectif de cette thèse consiste à s'intéresser plus particulièrement aux réactions de basses températures (500 – 850 K) en se focalisant sur des réactions unimoléculaires appliquées à des structures radicalaires caractéristiques des alcènes : décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• et des radicaux allylperoxy.

2. Processus élémentaires étudiés dans le cadre de la thèse

La majorité des processus élémentaires impliqués dans l'oxydation des alcènes est similaire à ceux des alcanes : isomérisations, formations d'éthers cycliques, β -scissions, ... Cependant, la complexité des structures moléculaires obtenues dans le cas des alcènes est beaucoup plus élevée. Ceci conduit naturellement à un nombre plus important de voies réactionnelles avec des constantes de vitesse associées parfois très différentes par rapport à celles observées dans le cas des alcanes. Il est intéressant de noter que les modèles cinétiques des alcènes sont tous dérivés de ceux des alcanes avec des réactions spécifiques aux alcènes qui sont ajoutées. Le calcul des données cinétiques est majoritairement effectué à l'aide de corrélations structure-réactivité des alcanes, en utilisant des valeurs modifiées pour les cas spécifiques aux alcènes. Les paramètres structuraux définissant ces corrélations restent quasiment identiques pour les alcènes et les alcanes. En général, et dans le cadre des réactions étudiées dans ce travail de thèse, il peut être noté que la présence d'un groupement –OH sur la chaîne carbonée est le principal paramètre structural supplémentaire pris en compte. Ce point est présenté plus en détail dans la première partie de ce chapitre.

2.1. Décomposition unimoléculaires des radicaux HOROO•

Les réactions d'addition sur la double liaison sont spécifiques aux hydrocarbures insaturés tels que les alcènes. Ces processus sont caractéristiques de ces molécules et ils sont particulièrement importants à basse température car leurs énergies d'activation sont relativement faibles. Par exemple, dans le cas du propène [Tsang (1991)], les énergies d'activation valent : ~ 1 kcal mol⁻¹ pour l'addition de •OH et O•, $\sim 1,5$ kcal mol⁻¹ pour H•, $\sim 7,5$ kcal mol⁻¹ pour •CH₃ et ~ 15 kcal mol⁻¹ pour celle de HO₂•.

Étant donné la prépondérance de l'addition du radical •OH à basse température, nous avons choisi de partir d'un radical issu de cette addition (**Figure I-2**).

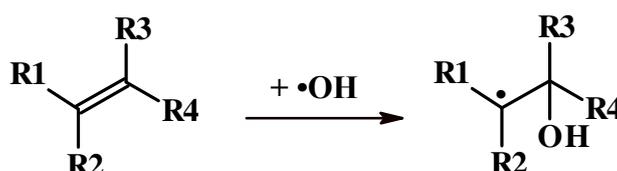


Figure I-2. Exemple d'une réaction d'addition de radical •OH sur un alcène.

On remarque sur la **Figure I-2**, que l'addition du radical •OH sur la double liaison conduit à la disparition de l'insaturation de l'alcène. Dès lors, il n'est pas étonnant de constater que les voies de dégradation de ce radical •ROH saturé ont été établies sur la base d'analogie avec les alcanes, à la présence du groupement –OH près.

A basse température, les radicaux hydroxyalkyles formés vont ensuite s'additionner sur la molécule d'oxygène (**Figure I-3**) pour former un « radical hydroxyalkylperoxy (HOROO•) ».

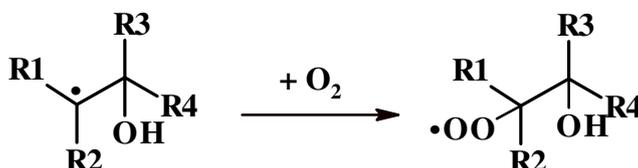


Figure I-3. Exemple d'une réaction d'addition d'O₂ sur le radical •ROH.

Si ces deux types de processus élémentaires (addition de •OH et de O₂) ont été étudiés pour un certain nombre de petits alcènes [Cord (2012) et Sun et al. (2007)], les voies de décomposition unimoléculaire des radicaux hydroxyalkylperoxy restent moins bien explorées tout comme l'influence du groupement –OH ou encore la nature des substituants R_i sur les constantes de vitesse.

Il convient de noter que nous avons fait l'hypothèse restrictive qu'aucune isomérisation n'avait lieu après l'addition du radical •OH et que l'addition de O₂ était largement prépondérante. De ce fait, le groupement peroxy se trouve systématiquement en β du groupement hydroxyle. Bien entendu pour des chaînes carbonées suffisamment longues, cette hypothèse peut être trop restrictive, cependant la prise en compte de ces processus compliquerait encore plus les surfaces d'énergies potentielles à explorer. De plus, comme nous cherchons principalement à voir l'influence du groupement –OH (notamment) sur les voies de décomposition des radicaux HOROO•, la structure considérée dans la **Figure I-3** reste bien appropriée.

2.1.1. Processus d'isomérisation

Parmi les processus unimoléculaires décrits dans la **Figure I-1** et applicables aux radicaux HOROO•, les isomérisations par transfert interne d'un atome d'hydrogène pour former des radicaux hydroxyhydroperoxyalkyles sont particulièrement importants. La **Figure I-4** représente un exemple de réaction d'isomérisation d'un radical HOROO•, étudiée dans le cadre de cette thèse et qui sera repris en détail dans le chapitre III.

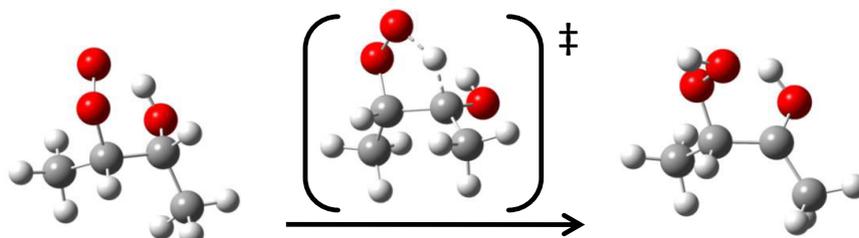


Figure I-4. Exemple d'une réaction d'isomérisation étudiée dans ce travail.

Dans le cas des alcanes les paramètres structuraux qui influent sur l'énergie d'activation d'un processus d'isomérisation sont liés à la nature de l'atome d'hydrogène à arracher, la nature du groupement radicalaire qui vient enlever l'atome d'hydrogène, ainsi qu'à la taille du cycle de l'état de transition. Le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse est calculé à partir de la formule dite de O'Neal [Brocard *et al.* (1983)] qui estime la variation d'entropie entre l'état de transition et le réactif (nombre de rotations bloquées dans l'état de transition cyclique). Dans le cas des structures HOROO•, typiques de l'oxydation des alcènes, la position du groupement –OH constitue l'unique paramètre supplémentaire pris en compte. Le **Tableau I-1** présente la corrélation actuellement utilisée dans EXGAS pour les constantes de vitesse d'isomérisation HOROO• \rightleftharpoons HOQ•OOH, sous la forme $k=A*\exp(-E_a/RT)$.

Tableau I-1. Corrélation structure-réactivité utilisée dans EXGAS pour calculer les données cinétiques des réactions HOROO• \rightleftharpoons HOQ•OOH.

Facteur pré-exponentiel (A, s ⁻¹)	Energie d'activation (E _a , cal mol ⁻¹)		
$A = e^1 \frac{k_B T}{h} \times rpd \times \exp \left[\frac{(\Delta n_{i,rot}^\ddagger) \times 3,5}{R} \right]$	$E_a = E_{arr} + E_{cycle} + E_{corr}$		
	E _{arr} : Energie d'arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical ROO• E _{cycle} : Energie de tension de cycle formé dans le TS E _{corr} : Energie de correction si le carbone donneur de H est lié à un groupement –OH (E _{corr} = -2000 cal mol ⁻¹)		
e ¹ : base des logarithmes népériens = 2,72 T : température en Kelvin rpd : nombre d'atomes d'hydrogène transférables Δn _{i,rot} : variation du nombre de rotations internes entre le réactif et le complexe activé	E_{arr} pour un atome H alkylique par ROO• (cal mol⁻¹)		
	H _{primaire}	H _{secondaire}	H _{tertiaire}
	20000	17000	14000
	E_{cycle} selon la taille du cycle de transition (cal mol⁻¹)		
	5	6	7
	15500	8500	5000

La corrélation structure-réactivité présentée dans le **Tableau I-1** est identique à celle de la réaction des alcanes $\text{ROO}\cdot \rightleftharpoons \cdot\text{QOOH}$, où le H transféré est alkylique. Seule l'énergie de correction E_{corr} rend compte de la présence d'un groupement $-\text{OH}$ dans la structure moléculaire. En utilisant cette corrélation, il est possible de déterminer la constante de vitesse générée automatiquement par EXGAS pour le cas présenté sur la **Figure I-4** : $A(700\text{ K}) = 1,17 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ et $E_a = 27500 \text{ cal mol}^{-1}$.

Il convient de noter que le travail de thèse de *M. Cord (2012)* a montré que les corrélations de type EXGAS, dans le cas du propène et du butène, n'étaient pas adéquates pour déterminer précisément les paramètres cinétiques des réactions d'isomérisation des radicaux $\text{HOROO}\cdot$ formés lors de l'oxydation de ces deux alcènes. En particulier, il a été démontré que des paramètres tels que la position du groupe $-\text{OH}$ dans le cycle de l'état de transition et la présence de groupes méthyles au pied de la fonction peroxyde influençaient significativement les paramètres cinétiques. Dans ce travail de thèse nous nous sommes attachés à approfondir ces observations. Dans le chapitre III, nous chercherons à établir l'ensemble des paramètres structuraux jouant un rôle sur les constantes de vitesse pour tous les types d'alcènes (linéaires et branchés), de façon systématique. Afin d'atteindre la précision nécessaire sur le calcul des grandeurs cinétiques et s'affranchir des artefacts possibles dus à l'utilisation d'une méthode cinétique trop imprécise, un effort important de développement méthodologique, exposé dans le chapitre II, a également été entrepris.

Un autre processus d'isomérisation caractéristique des alcènes concerne la réaction dite de Waddington [*Ray et al. (1973)*]. Elle implique le transfert de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle vers la fonction peroxyde et conduit à la formation d'un radical alcoyle. Ce radical se décompose ensuite par β -scission en un aldéhyde et un radical α -QOOH. Ce dernier étant instable, il se décompose très facilement en un nouvel aldéhyde et un radical $\cdot\text{OH}$. La **Figure I-5** donne un exemple d'une réaction de Waddington étudiée dans le cadre de ce travail et qui sera plus largement discuté au chapitre III.

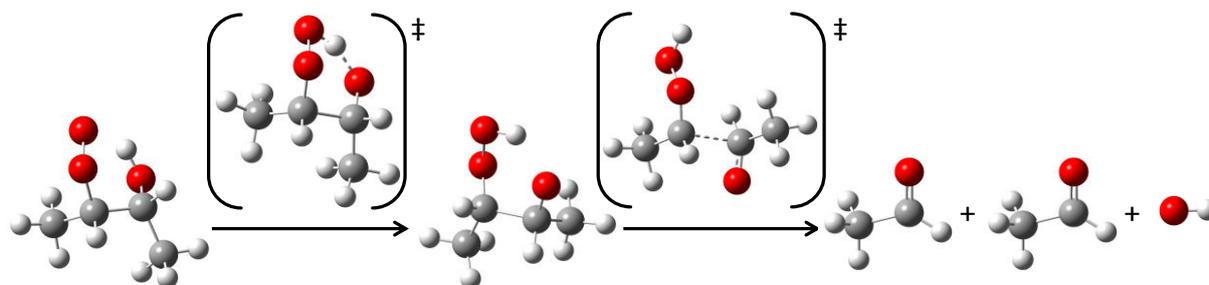


Figure I-5. Exemple d'une réaction d'isomérisation de Waddington.

Dans le logiciel EXGAS, la constante de vitesse de l'étape de transfert d'atome d'hydrogène est calculée comme celle d'une isomérisation $\text{ROO}\cdot \rightleftharpoons \cdot\text{QOOH}$. Le facteur pré-exponentiel est calculé à partir de l'équation présentée dans le **Tableau I-1**. L'énergie d'activation (E_a) est également calculée à partir de l'équation introduite dans le **Tableau I-1** avec $E_{\text{arr}} = 18600 \text{ cal mol}^{-1}$, $E_{\text{cycle}} = 8500 \text{ cal mol}^{-1}$ (état de transition cyclique à 6 atomes) et $E_{\text{corr}} = 0 \text{ cal mol}^{-1}$. Cette constante de vitesse est attribuée au processus globalisé $\text{HOROO}\cdot \rightarrow$ produits, où la formation et la décomposition du radical alcoyle est négligée. Par exemple, sur la **Figure I-5**, les produits de décomposition de la réaction de Waddington du radical $\text{HOROO}\cdot$ sont deux molécules de formaldéhyde et un radical $\cdot\text{OH}$.

Cette approche globalisée revient à considérer que l'étape limitante de la réaction de Waddington est l'isomérisation. Dans le cadre de cette étude, nous chercherons à détailler la

surface d’énergie potentielle pour mettre en évidence les différents points selle et en déduire les barrières d’énergie correspondantes.

Il peut être noté ici que les seuls modèles cinétiques détaillés de combustion d’alcènes à basse température publiés, sur le 1-pentène [Mehl *et al.* (2011) et Touchard *et al.* (2005)] et le 1-hexène [Mehl *et al.* (2008) et Touchard *et al.* (2005)], diffèrent notablement sur la prise en compte des processus d’isomérisation des radicaux HOROO•. Si les premiers modèles développés par notre équipe à Nancy [Touchard *et al.* (2005)] ne prenaient en compte que les réactions HOROO• \rightleftharpoons HOQ•OOH (transferts d’hydrogènes alkyliques), les mécanismes proposés par l’équipe du Lawrence Livermore National Laboratory ne considèrent que la réaction HOROO• \rightarrow produits, via le réarrangement de Waddington [Mehl *et al.* (2011 et 2008)]. Ce constat démontre l’intérêt de conduire une étude approfondie sur ces réactions, telle que celle entreprise dans le Chapitre III.

2.1.2. Formation d’éthers cycliques

Les radicaux HOQ•OOH formés lors de l’étape d’isomérisation peuvent se décomposer en éthers cycliques avec libération d’un radical •OH. La **Figure I-6** donne un exemple d’une telle réaction :

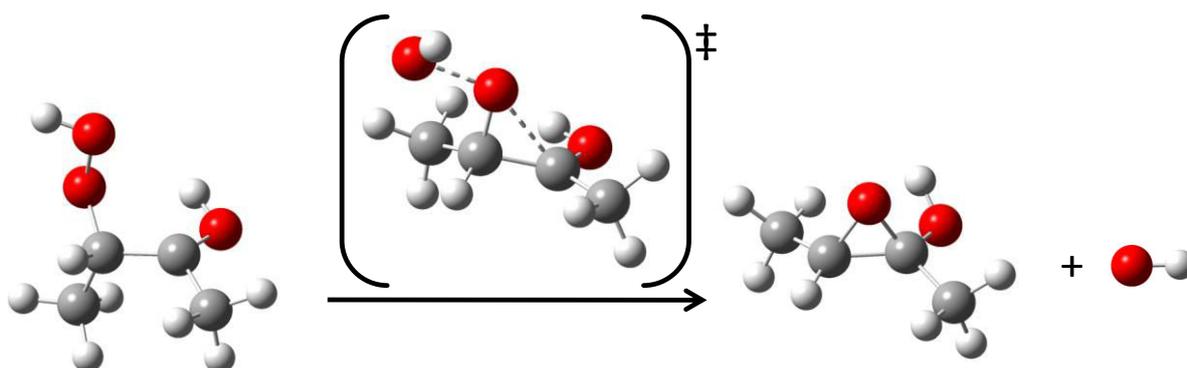


Figure I-6. Exemple d’une réaction de formation d’éther cyclique étudiée dans le cadre de cette thèse (cf. chapitre III).

Ces réactions sont particulièrement intéressantes car elles conduisent à la formation de produits (éthers cycliques), qui peuvent être directement mesurés expérimentalement. La corrélation structure-réactivité utilisée dans EXGAS est simplement basée sur le nombre d’atomes dans le cycle formé. Ces données cinétiques, présentées dans le **Tableau I-2**, montrent que la taille du cycle de l’éther formé est comprise entre 3 et 6 atomes.

Tableau I-2. Corrélation structure-réactivité utilisée dans EXGAS pour calculer les données cinétiques des réactions HOQ•OOH \rightarrow éther cyclique + •OH.

Nature des éthers cycliques formés	Nombre d'atomes dans le cycle	A (s ⁻¹)	E (cal mol ⁻¹)
Ethers cycliques saturés	3	3,0×10 ¹¹	16500
	4	2,5×10 ¹⁰	15250
	5	2,1×10 ⁹	6500
	6	1,5×10 ⁸	1800

Lors d’études préliminaires sur le propène et le 1-butène, *M. Cord (2012)* avait montré des différences parfois non négligeables entre les valeurs calculées pour les alcanes et les alcènes ainsi que la nécessité d’explorer l’influence de nouveaux paramètres structuraux sur ces constantes de vitesse. Dans le cadre de ce travail, une étude systématique va être entreprise afin de déterminer les différents paramètres structuraux (position du groupement –OH, taille du cycle, effet des substituants, ...) influant sur les paramètres cinétiques.

2.1.3. β -scissions

Une réaction concurrente à la formation d’éthers cycliques concerne la réaction de β -scission décrite au paragraphe 3.4 de l’annexe 1. En effet, les radicaux HOQ•OOH peuvent se décomposer par rupture de liaisons C-C, C-H ou C-O. Étant donné le domaine de température envisagé dans cette étude (500 – 850 K), la rupture de la liaison C-O sera toujours la plus favorable par rapport aux liaisons C-C et C-H. La **Figure I-7** donne un exemple d’une réaction de β -scission étudiée au chapitre III. Dans cette réaction, la liaison fragilisée C-O, portant le groupement hydroperoxyde est rompue et conduit à la formation d’un alcool insaturé et du radical HO₂•.

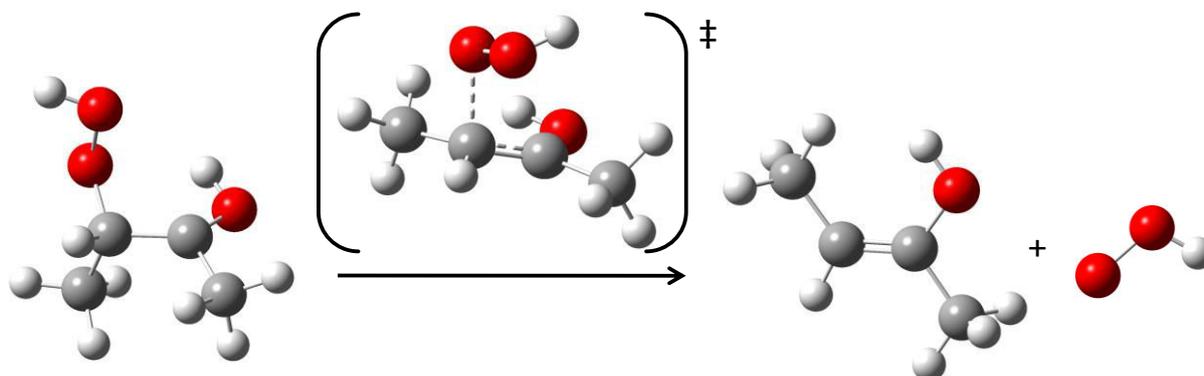


Figure I-7. Exemple d’une réaction de β -scission.

Dans EXGAS, les paramètres cinétiques des β -scissions des liaisons C-O dans le cas des radicaux hydroperoxyalkyles (•QOOH) sont déterminés selon les produits formés. Aucune distinction n’est faite entre les radicaux •QOOH et HOQ•OOH. Dans le cas de ces derniers, la β -scission de la liaison C-O conduira systématiquement à un énol et HO₂• selon les paramètres cinétiques présentés dans le **Tableau I-3**.

Tableau I-3. Corrélation structure-réactivité utilisée dans EXGAS pour calculer les données cinétiques des réactions HOQ•OOH → produit insaturé + HO₂•.

Produits	$k_{\beta\text{-scission}}$
énol + HO ₂ •	$8,5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{26000}{RT}\right)$

Dans ce travail, nous examinerons les conséquences de la présence du groupement –OH sur les paramètres cinétiques et la pertinence de l’approximation consistant à négliger ce groupe hydroxyle.

Au cours de la thèse de *M. Cord (2012)*, une nouvelle réaction conduisant à une élimination d’eau sur des radicaux HOQ•OOH a pu être mise en évidence. Cette réaction se

produit lorsque le point radicalaire se trouve sur le carbone portant le groupement hydroxyle (**Figure I-8**). La rupture de la liaison O-H dans ce groupement, s’accompagne d’une rupture simultanée de la fonction hydroperoxyde O-OH. Le groupement –OH libéré s’associe alors avec l’atome d’hydrogène pour former une molécule d’eau.

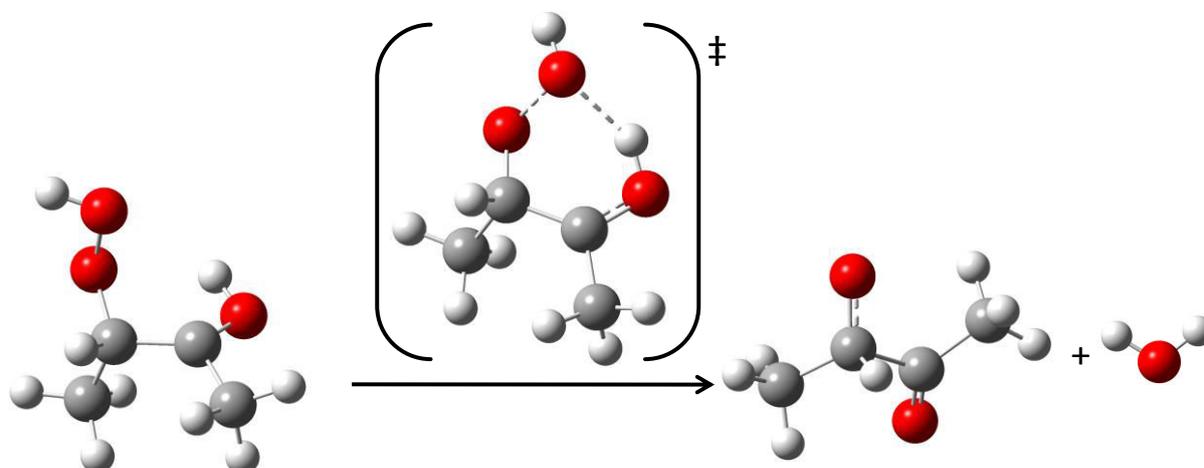


Figure I-8. Exemple d'une réaction d'élimination d'eau étudiée dans le chapitre III

Ce processus, typique de l’oxydation des alcènes et des alcools a été récemment étudié par *Welz et al. (2013)* et reste très peu connu. Il n’est, par exemple, présent dans aucun modèle cinétique d’oxydation des alcènes. Nous avons choisi de le prendre en compte dans cette étude afin d’approfondir nos connaissances sur ce processus et d’étudier l’influence de l’environnement intra-moléculaire sur les données cinétiques.

2.1.4. Elimination de HO₂•.

L’étude théorique des réactions d’oxydation des alcanes a montré que ce processus élémentaire se faisait principalement à partir des réactions de décomposition unimoléculaire des radicaux RO₂• [*Zádor et al. (2011a et 2011b)*]. Auparavant, cette réaction était supposée avoir lieu selon un processus élémentaire d’arrachage d’un atome d’hydrogène en position β du centre radicalaire, de type R• + O₂ → alcène + HO₂•. Ainsi, les données expérimentales antérieures à 2011, sur lesquelles sont basées les corrélations structure-réactivité, sont données pour une réaction bimoléculaire. Les paramètres cinétiques générés par EXGAS (**Tableau I-4**) pour ce type de processus sont identiques pour les radicaux hydroperoxyalkyles et HOQ•OOH, i.e., la présence du groupement –OH est négligée.

Tableau I-4. Corrélation structure-réactivité utilisée dans EXGAS pour calculer les données cinétiques des réactions d’oxydation conduisant à la formation d’un radical HO₂• et d’une molécule. Constantes de vitesse sur la forme $k = A T^n \exp(-E/RT)$, en cm³, mol, s, cal.

Radical initial	Hydrogène arraché	H primaire			H secondaire			H tertiaire		
		A	b	E	A	b	E	A	b	E
Alkyle C _n , n ≤ 4	alkylique	3,9 × 10 ¹¹	0	5000	1,4 × 10 ¹²	0	5000	9,7 × 10 ¹¹	0	5000
Alkyle C _n , n > 4	alkylique	2,7 × 10 ¹¹	0	5000	9,7 × 10 ¹²	0	5000	6,4 × 10 ¹¹	0	5000

Il apparaît, dans le **Tableau I-4**, que les paramètres structuraux pris en compte sont dépendant de la taille du radical alkyle et de la nature de l'atome d'hydrogène arraché.

Les récents travaux théoriques ont montré que l'oxydation conduisant à un alcène et $\text{HO}_2\cdot$ se déroulait selon la séquence $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightleftharpoons \cdot\text{RO}_2 \rightarrow \text{alcène} + \text{HO}_2\cdot$. Dans le cas des alcènes, la réaction d'élimination de $\text{HO}_2\cdot$ peut avoir lieu à partir des radicaux $\text{HOROO}\cdot$ (**Figure I-9**).

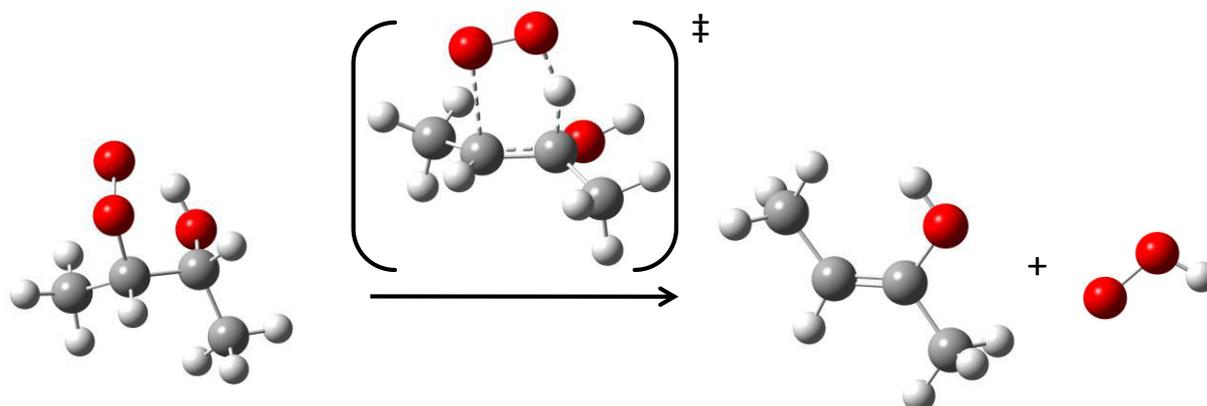


Figure I-9. Exemple d'une réaction d'oxydation avec élimination d' $\text{HO}_2\cdot$.

Cette réaction s'applique seulement lorsque l'hydrogène arrachable se trouve sur le carbone adjacent au carbone portant le centre radicalaire (groupe peroxy). Là encore, la présence d'un groupement hydroxyle sur le carbone portant l'hydrogène arraché peut conduire à des différences notables sur les énergies d'activation par rapport au cas des alcanes.

2.2. Réactions élémentaires des radicaux stabilisés par résonance ($\cdot\text{R}_{\text{allylique}} + \text{O}_2$)

Les radicaux allyliques sont caractéristiques de la chimie des composés insaturés. À basse température, ils sont principalement formés par arrachage de l'atome d'hydrogène allylique comme, par exemple, à partir d'une métathèse avec un radical hydroxyle (**Figure I-10**).

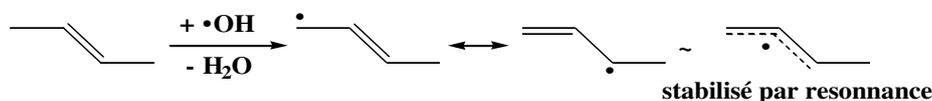


Figure I-10. Exemple d'une réaction de métathèse avec stabilisation par résonance.

Les radicaux stabilisés par résonance, aussi appelés allyliques car le radical allyle (C_3H_5) constitue le motif le plus simple, sont caractérisés par une enthalpie de formation plus basse que les radicaux alkényles (centre radicalaire en γ et au-delà, par rapport à la double liaison). *Benson (1976)* estime que l'énergie stabilisatrice due à la résonance est d'environ 15 kcal mol^{-1} . La **Figure I-11** montre les énergies de liaison calculées pour le propène.

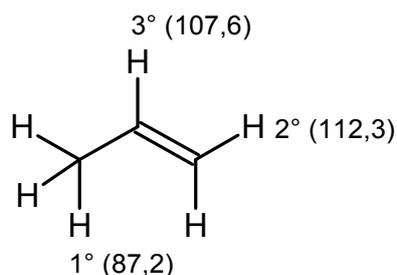


Figure I-11. Énergies des liaisons C-H du propène, en kcal mol⁻¹, calculées au niveau CBS-QB3.

La valeur basse de l'énergie de liaison C-H allylique met en évidence une réactivité fortement favorisée des sites allyliques : les atomes d'hydrogène sont plus facilement transférables de façon intra et intermoléculaire. Des lors, pour un alcène long (C₅ et plus) dans un milieu réactif, la population des radicaux allyliques tendra à être favorisée par rapport à celle des radicaux alkényles moins stables. La population relative entre les radicaux alkényles et allyliques peut être estimée à partir des constantes d'équilibre. La **Figure I-12** présente l'évolution de cette population, dans le cas du 1-hexène, en fonction de la température.

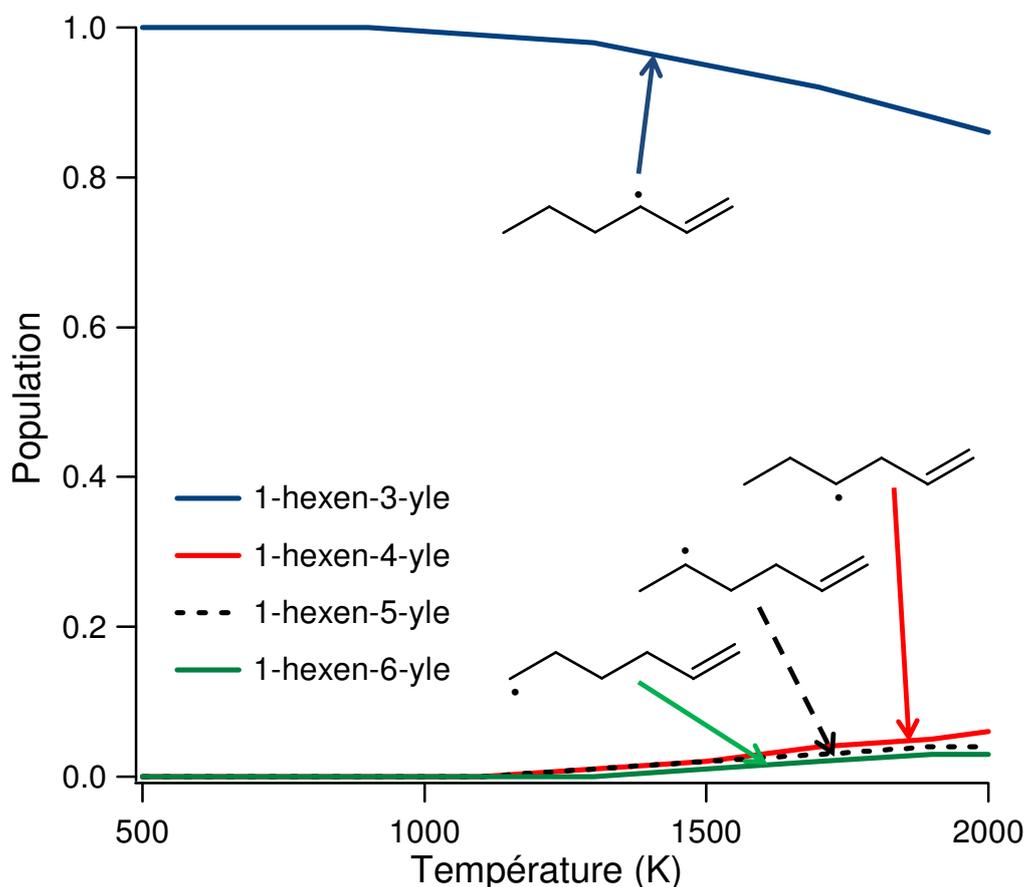


Figure I-12. Evolution de la population des radicaux issus du 1-hexène en fonction de la température. Les données thermodynamiques sont tirées du travail de Bounaceur et al. (2009). Les radicaux vinyliques ont été ignorés.

La combustion des alcènes met donc en jeu une quantité importante de radicaux stabilisés par résonance dans le milieu réactionnel. A basse température, ces radicaux peuvent s'additionner sur O₂ pour former des radicaux allylperoxy. Cependant, les études de la littérature considèrent que l'influence du radical allylperoxy sur la cinétique de combustion

est négligeable car sa réaction de formation serait déplacée vers les réactifs (radical allylique et O_2). Le processus d’addition sur l’oxygène est thermodynamiquement défavorisé par rapport au cas des alcanes, à cause de la perte de la stabilisation par résonance dans le produit d’addition. Les modèles actuels montrent que la terminaison avec le radical $HO_2\bullet$ est favorisée à basse température. Il convient de noter que les conclusions de ces études sont basées uniquement sur des modèles utilisant des corrélations de type structure-réactivité. Etant donné la quantité importante de radicaux allyliques présents dans les milieux réactifs de combustion d’alcènes, il nous semble intéressant d’explorer les voies de décomposition des radicaux allylperoxy à l’aide des méthodes théoriques.

Une particularité des radicaux stabilisés par résonance réside dans le fait que les deux formes mésomères sont équiprobables, l’addition sur O_2 peut donc conduire à deux radicaux allylperoxy (**Figure I-13**) :

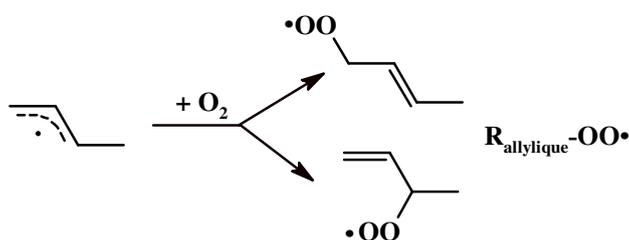


Figure I-13. Exemple d’une réaction d’addition d’un radical stabilisé par résonance sur O_2 .

La mésomérie de ces radicaux complique très fortement l’écriture de modèles cinétiques détaillés de combustion d’alcènes.

A cette complexité accrue s’ajoute de grandes incertitudes sur les données cinétiques dues aux réactions d’isomérisation des radicaux allyliques ou plus généralement des radicaux insaturés qui peuvent être largement influencés par la position de la double liaison dans la chaîne carbonée [Mehl *et al.* (2008)]. Ainsi, la formation d’un complexe activé peut être rendue impossible ou très difficile si cela nécessite une rotation autour d’une liaison double ou d’une liaison impliquée dans une délocalisation électronique.

Dans le cadre de cette étude, nous avons entrepris d’étudier de façon systématique les réactions unimoléculaires des radicaux $R_{allylique}-OO\bullet$, c’est-à-dire des radicaux provenant de l’addition de radicaux stabilisés par résonance sur le dioxygène O_2 . Dans ce travail, nous avons considéré l’addition du radical hex-1-èn-3-yle sur O_2 . Nous avons choisi ce radical issu du 1-hexène, car il est représentatif des alcènes présents dans les carburants et la longueur de la chaîne carbonée permet, *a priori*, de considérer un nombre important de réactions ayant un rôle crucial dans les mécanismes d’oxydation à basse température (par exemple isomérisations à 6 centres).

Les processus unimoléculaires appliqués aux radicaux $R_{allylique}-OO\bullet$ sont identiques aux processus définis précédemment pour les réactions des radicaux $HOROO\bullet$, à savoir :

- les réactions d’oxydation avec élimination de $HO_2\bullet$,
- les réactions d’isomérisations par transfert interne d’hydrogène,
- les réactions de formation d’éthers cycliques,

– les réactions de β -scissions.

Un type supplémentaire de réaction élémentaire doit être pris en compte pour ces radicaux contenant une insaturation : réactions d'isomérisations par fermeture de cycle (**Figure I-14**). En effet, les radicaux insaturés peuvent réagir à partir d'une addition intramoléculaire du centre radicalaire sur la double liaison. Si, lors de la fermeture du cycle le point radicalaire est contenu dans le cycle on parle de « fermeture endo ». Dans le cas contraire, si le point radicalaire reste hors du cycle, on parle alors de « fermeture exo » [Sirjean (2007)].

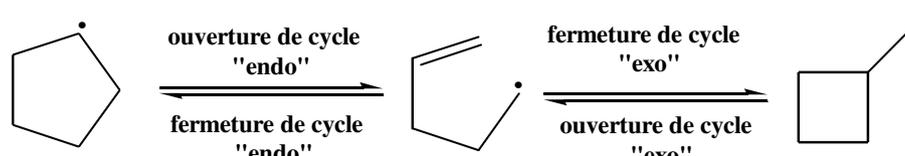


Figure I-14. Exemple de réactions d'ouverture et fermeture de cycle « endo et exo » [Sirjean (2007)].

Les résultats de l'étude des radicaux allylperoxytes seront présentés dans le chapitre IV.

3. État de l'art des études théoriques des réactions des alcènes

Si les mécanismes d'oxydation des alcanes ont été très largement étudiés ces dernières années, la modélisation de l'oxydation des alcènes à basse température est beaucoup moins avancée. Pourtant, il a été indiqué dans l'introduction de ce rapport de thèse que les alcènes font partie des carburants, soit comme espèces primaires (~19% dans l'essence commerciale européenne et dans le biodiesel avec la présence d'acides gras de grande taille), soit comme intermédiaires réactionnels lors de la combustion de carburants usuels. D'un point de vue théorique, les études sur l'oxydation à basse température des alcènes se sont principalement focalisées sur des molécules de petite taille comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre. Une des raisons est liée à la présence de la double liaison dans ces molécules qui complique l'écriture des mécanismes en augmentant nettement le nombre de processus à prendre en compte. D'autre part, la présence de radicaux stabilisés par résonance entraîne de nouveau une complication supplémentaire, car les formes mésomères peuvent réagir selon des voies réactionnelles différentes.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter un état de l'art des études théoriques réalisées sur la combustion des alcènes à basse température en nous focalisant sur les processus précédemment décrits (cf. § 2) et récapitulés dans la **Figure I-15**.

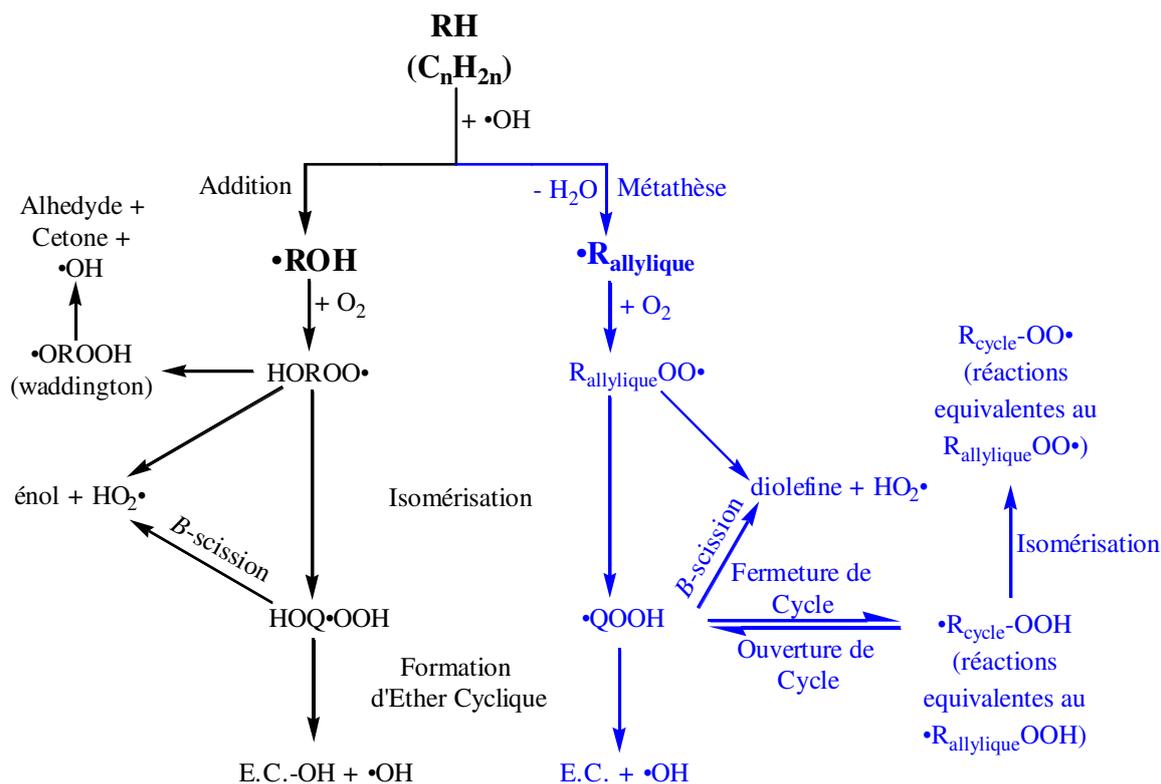


Figure I-15. Réactions d'oxydation primaires des alcènes à basse température.

Pour garder une certaine cohérence avec la description faite précédemment pour les radicaux issus de la combustion des alcènes (Figure I-15), nous présenterons deux sections en lien avec la nature des radicaux formés à partir de la réaction *alcène* + $\cdot\text{OH}$. Ainsi, la première section sera relative aux études théoriques réalisées sur des réactions résultant de l'addition des radicaux $\cdot\text{ROH}$ sur la double liaison de l'oxygène, tandis que la deuxième partie sera dédiée à l'état de l'art des réactions résultant de la réaction de métathèse sur la double liaison ($\cdot\text{R}_{\text{allylique}} + \text{O}_2$).

3.1. Etudes théoriques des réactions de $\cdot\text{ROH} + \text{O}_2$

L'addition de radicaux $\cdot\text{OH}$ sur les alcènes conduit à la formation des radicaux $\cdot\text{ROH}$, où le point radicalaire se trouve en position β par rapport au substituant $-\text{OH}$. Ces radicaux peuvent s'additionner sur le dioxygène, dans les conditions de basse température, pour conduire à la formation des radicaux β -hydroxyalkylperoxy (HOROO \cdot). Les réactions de ces radicaux ont été étudiées théoriquement pour des petites espèces comme le radical β -hydroxyethylperoxy [Kuwata *et al.* (2007), Vereecken *et Peeters* (1999) et Zádor *et al.* (2009)] ou le radical β -hydroxybutylperoxy [Chen *et Bozzelli* (1999) et Sun *et al.* (2007)].

Vereecken *et Peeters* (1999) ont étudié théoriquement le rôle des liaisons hydrogène dans la structure moléculaire du radical β -hydroxyethylperoxy (HOCH₂CH₂OO \cdot), lors de l'oxydation troposphérique de l'éthylène. Tous les isomères de rotation ont été optimisés au niveau B3LYP/6-31G** et ces auteurs ont mis en évidence une interaction stabilisante, non-liante, entre le H du groupement hydroxyle et la fonction peroxy. Une stabilisation de 1,5 – 2,5 kcal mol⁻¹ de l'énergie du radical β -hydroxyethylperoxy a été mise en évidence. D'un point de vue de la réactivité, cette étude est focalisée sur la chimie troposphérique de ce radical à travers d'une étude détaillée de la dégradation unimoléculaire du radical

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ formé par la réaction $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}\cdot + \text{NO}$. L'intérêt de cette étude dans le cadre de cette thèse de combustion réside dans la mise en évidence du rôle important que peuvent jouer les liaisons de type hydrogène.

Olivella et Solé (2004) ont étudié aussi de façon théorique la décomposition unimoléculaire du radical β -hydroxyethylperoxy, afin de connaître le sort de l'éthylène dans les régions plus propres de la troposphère (faible concentration de NO_x). Les réactions répertoriées sont l'isomérisation à 5 centres, élimination de $\text{HO}_2\cdot$, l'isomérisation de Waddington, ainsi que la décomposition du produit de l'isomérisation en hydroxy-oxirane et la β -scission en énol et $\text{HO}_2\cdot$. L'optimisation des différentes espèces radicalaires ainsi que des états de transition a été faite au niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p). D'autre part les auteurs ont estimé que l'utilisation du niveau de calcul RCCSD(T)/6-311+G(3df,2p) était plus approprié pour analyser les barrières d'énergie à 0 K des processus envisagés, car le niveau de calcul B3LYP sous-estime les barrières d'énergie, notamment pour les réactions où le transfert d'un atome d'hydrogène était impliqué. Ainsi ils ont trouvé que le processus le plus favorable était l'isomérisation de Waddington conduisant à la formation de deux molécules de formaldéhyde et du radical $\cdot\text{OH}$. Ce processus passe dans un premier temps par une isomérisation à 6 centres avec une barrière d'énergie de $29,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour former un radical alcoyle qui, se décompose en produits finaux (formaldéhyde), avec une barrière de $5,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Comme le travail effectué par *Vereecken et Peeters (1999)* sur ce même composé, *Olivella et Solé (2004)* ont mis en évidence l'interaction non liante de type hydrogène qui va conduire à stabiliser le radical β -hydroxyethylperoxy.

Un étude théorique plus récente [*Kuwata et al. (2007)*], s'est intéressée à la décomposition du radical β -hydroxyethylperoxy. Ce travail est basé sur des surfaces d'énergie potentielle calculées en utilisant plusieurs niveaux de calculs (fonctionnelles de la densité et méthodes composites), des simulations utilisant la résolution de l'équation maîtresse pour modéliser la cinétique d'activation chimique et un calcul des coefficients de transmission multidimensionnel. Les réactions étudiées incluent : l'isomérisation de Waddington [2], l'isomérisation avec un TS à 5 centres [3] et à 4 centres [4] (**Figure I-16**). Ces auteurs ont montré que l'isomérisation à 4 centres n'est pas énergétiquement réalisable, car la barrière énergétique reste au-dessus de l'énergie du réactif de départ ($\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$), cela est due à la forte tension de cycle qu'implique un état de transition cyclique à 4 centres. De plus, leurs calculs démontrent que l'isomérisation de Waddington est favorisée énergétiquement par rapport à l'isomérisation à 5 centres. Il peut être noté que la réaction d'élimination conduisant à l'éthénol et $\text{HO}_2\cdot$ ne fait pas partie des voies calculées mais les auteurs ont effectués une simulation basée sur la SEP déterminée par *Olivella et Solé (2004)* qui, elle, inclue l'oxydation. A très basse pression et 298 K, la réaction d'isomérisation de Waddington est prépondérante dans tous les cas de figure. Ces simulations à basse pression permettent de s'affranchir de la stabilisation du radical $\text{HOROO}\cdot$, qui est très peu réactif unimoléculairement à 298 K, et de déterminer directement les produits de la réaction $\text{HOR}\cdot + \text{O}_2$ via un mécanisme d'adduit $\text{HOROO}\cdot$ excité (contenant une énergie interne suffisante pour se décomposer directement).

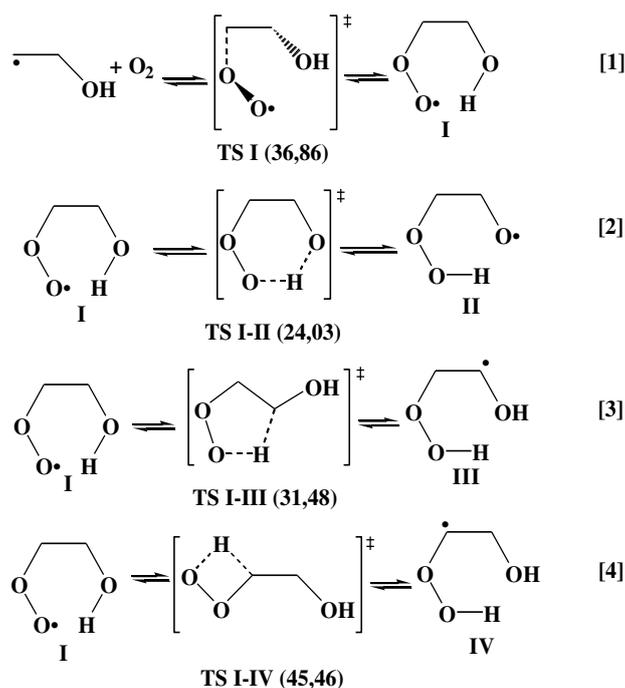


Figure I-16. Réactions de décomposition unimoléculaire du β -hydroxyethylperoxy [Kuwata et al. (2007)]. Barrières d'énergie à 0 K calculées avec la méthode BB1K/6-31+G(d,p).

Zádor et al. (2009) ont étudié les réactions d'oxydation du radical hydroxyéthyle dans le contexte de la combustion de l'éthanol. Le radical β -hydroxyethylperoxy peut être formé de la manière suivante :

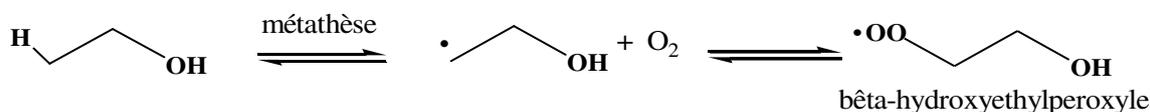


Figure I-17. Formation du radical β -hydroxyethylperoxy par métathèse de l'éthanol et addition sur l'oxygène.

Dans le cadre de ce travail, ces auteurs ont étudié la surface d'énergie potentielle liée à la décomposition unimoléculaire du radical β -hydroxyethylperoxy ($\bullet\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Le diagramme d'énergie potentielle à 0 K de l'oxydation du radical β -hydroxyéthyle (**Figure I-17**) a été obtenu au niveau de théorie RQCISD(T)/cc-pV ∞ Z//B3LYP/6-311++G(d,p) et montre les différentes voies de décomposition du radical β -hydroxyethylperoxy. Pour certains états de transition, des calculs utilisant des méthodes multi-référentielles de type CASPT2 ou MRCI ont été utilisées. La prise en compte des effets de pression a été réalisée en résolvant l'équation maîtresse. Il ressort de cette étude que les réactions d'isomérisation à 5 centres, la réaction de Waddington ($\beta\text{-RO}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-QOOH-2} \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{O} + \bullet\text{OH}$) ainsi que l'élimination de $\text{HO}_2\bullet$ sont les processus primaires les plus faciles car les barrières d'énergie mises en jeu restent en-dessous de l'énergie des réactifs de départ. Du point de vue de la surface d'énergie potentielle, les voies de décomposition des radicaux formés par isomérisation du radical β -hydroxyethylperoxy initial [$\beta\text{-QOOH-1}$ et $\beta\text{-QOOH-2}$, (**Figure I-18**)] sont donc majoritairement la décomposition en éther cyclique ($\beta\text{-P3}$), la seconde étape de la réaction de Waddington conduisant à 2 molécules de formaldéhyde ($\beta\text{-P5}$) et la réaction de β -scission menant à l'éthénol ($\beta\text{-P2}$). Notons que d'autres voies de décomposition ont été envisagées par ces auteurs mais que celles-ci peuvent être négligées étant donné les barrières d'énergie élevées mises en jeu par rapport aux processus décrits ci-dessus.

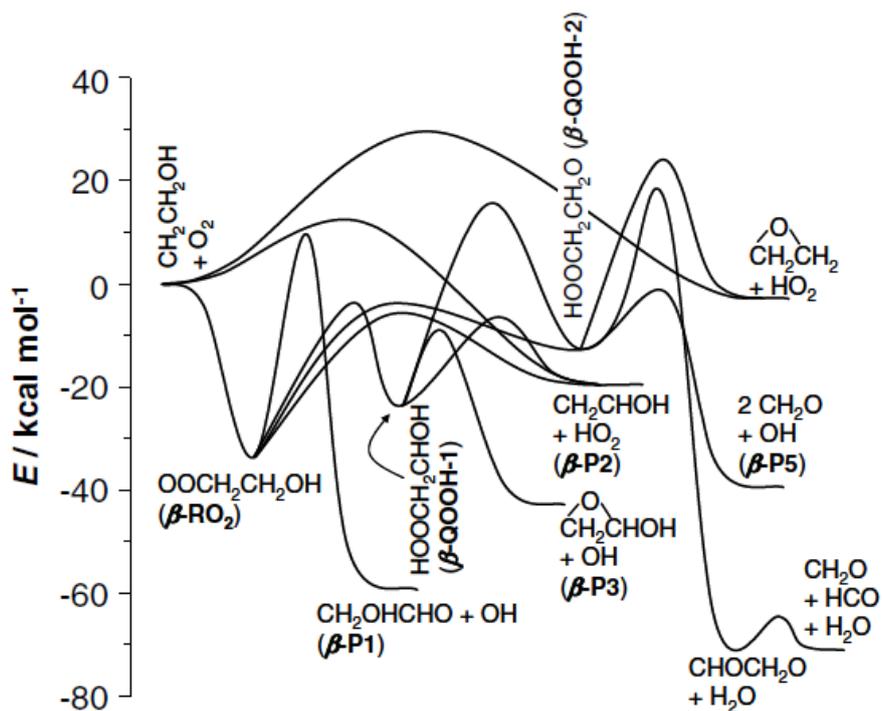


Figure I-18. Surface d'Énergie Potentielle de la réaction β -hydroxyéthyle + O_2 [Zádor et al. (2009)].

Parallèlement aux calculs théoriques, une étude expérimentale a été réalisée à 4 Torr dans un domaine de température compris entre 300 et 600 K et en utilisant un système d'analyse composé d'un spectromètre de masse couplé avec un rayonnement synchrotron. L'analyse expérimentale a montré la présence importante de formaldéhyde et de C_2H_4O (acétaldéhyde principalement + éthénol). Les facteurs de branchement théoriques ont été calculés et confrontés aux résultats expérimentaux. Les simulations prédisent qu'à la limite basse pression, la voie prépondérante de décomposition du radical $HOROO\cdot$ conduit à la formation de l'éthénol et de $HO_2\cdot$ (β -P2, 92%) via la réaction d'élimination. La formation de l'hydroxyoxirane et de $\cdot OH$ (β -P3) est calculée comme une voie mineure (5%). Ces simulations sont en désaccord avec les résultats expérimentaux qui caractérisent une formation importante de formaldéhyde et ne détectent aucune présence d'hydroxyoxirane. Un signal à $m/z=44$ est détecté expérimentalement correspondant aux isomères C_2H_4O : l'éthénol et l'acétaldéhyde. Les auteurs attribuent ce désaccord aux incertitudes sur les barrières d'énergie calculées et sur le caractère multi-référentiel de certains états de transition. D'autre part, le radical β -hydroxyethylperoxy ($\cdot O O C H_2 C H_2 O H$) n'a pas été détecté expérimentalement. Ce résultat est en accord avec le calcul théorique et peut s'expliquer par la très faible pression expérimentale considérée (4 Torr) qui limite fortement la stabilisation du radical $HOROO\cdot$.

Les analyses cinétiques théoriques des voies de décomposition du radical β -hydroxyethylperoxy de *Kuwata et al. (2007)* et *Zádor et al. (2009)* sont en désaccord. Ces derniers auteurs prédisent un rôle prépondérant de la réaction d'élimination de $HO_2\cdot$ alors que *Kuwata et al. (2007)* concluent que l'isomérisation de Waddington sera largement favorisée. Ces différences sont principalement dues à la dispersion des valeurs d'énergies potentielles calculées à partir de plusieurs niveaux de calculs. L'utilisation d'une approche systématique et cohérente semble indispensable pour étudier ce système. Il peut également être mis en avant que la formation importante de formaldéhyde mesurée par *Zádor et al. (2009)* semble démontrer que le mécanisme de Waddington est une voie majeure de décomposition du radical β -hydroxyethylperoxy. Ce constat semble favoriser les conclusions de *Kuwata et al.*

(2007) mais il convient de noter que dans leur modèle, les auteurs traitent le radical hydroperoxyalcoyle (β -QOOH-2 dans la **Figure I-18**) comme une voie de sortie irréversible, i.e., la cinétique de β -scission de ce radical (vers le formaldéhyde) ainsi que celle de la réaction inverse conduisant au radical HOROO• sont négligées. Dès lors les conclusions de cette étude, extrapolées aux conditions de combustion, peuvent être faussées.

Chen et Bozzelli (1999) ont étudié les mécanismes de décomposition des radicaux hydroxyalkylperoxytes obtenus dans le cadre de l'oxydation de l'isobutène (**Figure I-19**).

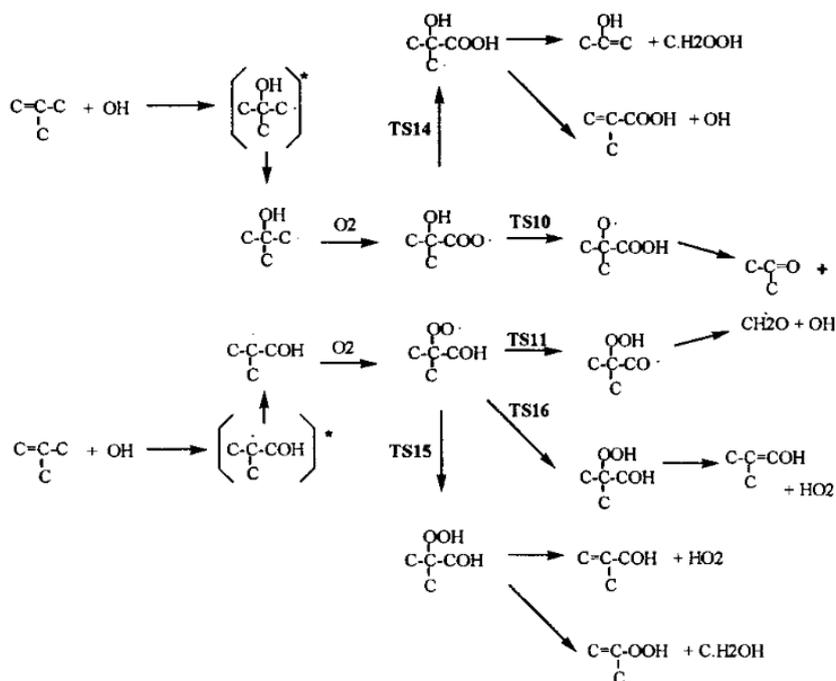


Figure I-19. Voies de décomposition des radicaux HOROO• envisagées par Chen et Bozzelli (1999) pour l'oxydation de l'isobutène.

Une approche semi-empirique a été employée dans cette étude : les facteurs pré-exponentiels sont basés sur la théorie de l'état de transition et des calculs PM3 (variations d'entropie) tandis que les énergies d'activation sont calculées à partir de corrélations structure-réactivité du type de celles présentées dans le paragraphe 2.1. Les réactions envisagées sont à nouveau les isomérisations (ici à 5 et 6 centres), le mécanisme de Waddington, avec la prise en compte explicite des β -scissions des radicaux alcoyles, et les réactions de β -scission des radicaux HOQ•OOH. Dans ce travail, les auteurs n'ont pas pris en compte les réactions d'oxydation conduisant à un énol et $\text{HO}_2\cdot$, ni les réactions de formation des éthers cycliques. Ce dernier point affecte forcément les conclusions des simulations cinétiques de ces auteurs, pour qui, le mécanisme de Waddington est prépondérant.

Huit ans plus tard, l'équipe de Bozzelli [Sun et al. (2007)], a réexaminé les mécanismes de réaction du radical HOROO• issu de l'isobutène, dans le cadre de l'oxydation du néopentane. Les points stationnaires sur les surfaces d'énergie potentielle des réactions des radicaux 2-hydroxy-2-méthylpropyle et 1-hydroxy-2-méthylpropyle avec O_2 , ainsi que les propriétés thermo-chimiques des espèces impliquées dans ces systèmes de réaction ont été calculés au niveau de théorie CBS-Q//B3LYP/6-31G(d,p). Les rotations internes ont été traitées avec la méthode du rotor empêché à 1 dimension (1-DHR, cf. Chapitre II, § 3.2). Afin d'effectuer les corrections des basses fréquences de vibration, correspondant à des rotations internes, les potentiels de torsion ont été calculés au niveau B3LYP/6-31G(d,p). Enfin, les

paramètres cinétiques pour la formation des intermédiaires et produits primaires pour ce système ont été calculés en fonction de la température à l'aide de la théorie de l'état de transition.

A titre d'exemple, la surface d'énergie potentielle calculée pour le radical β -1-hydroxy-2-peroxy-2-méthylpropyle est présentée sur la **Figure I-20**.

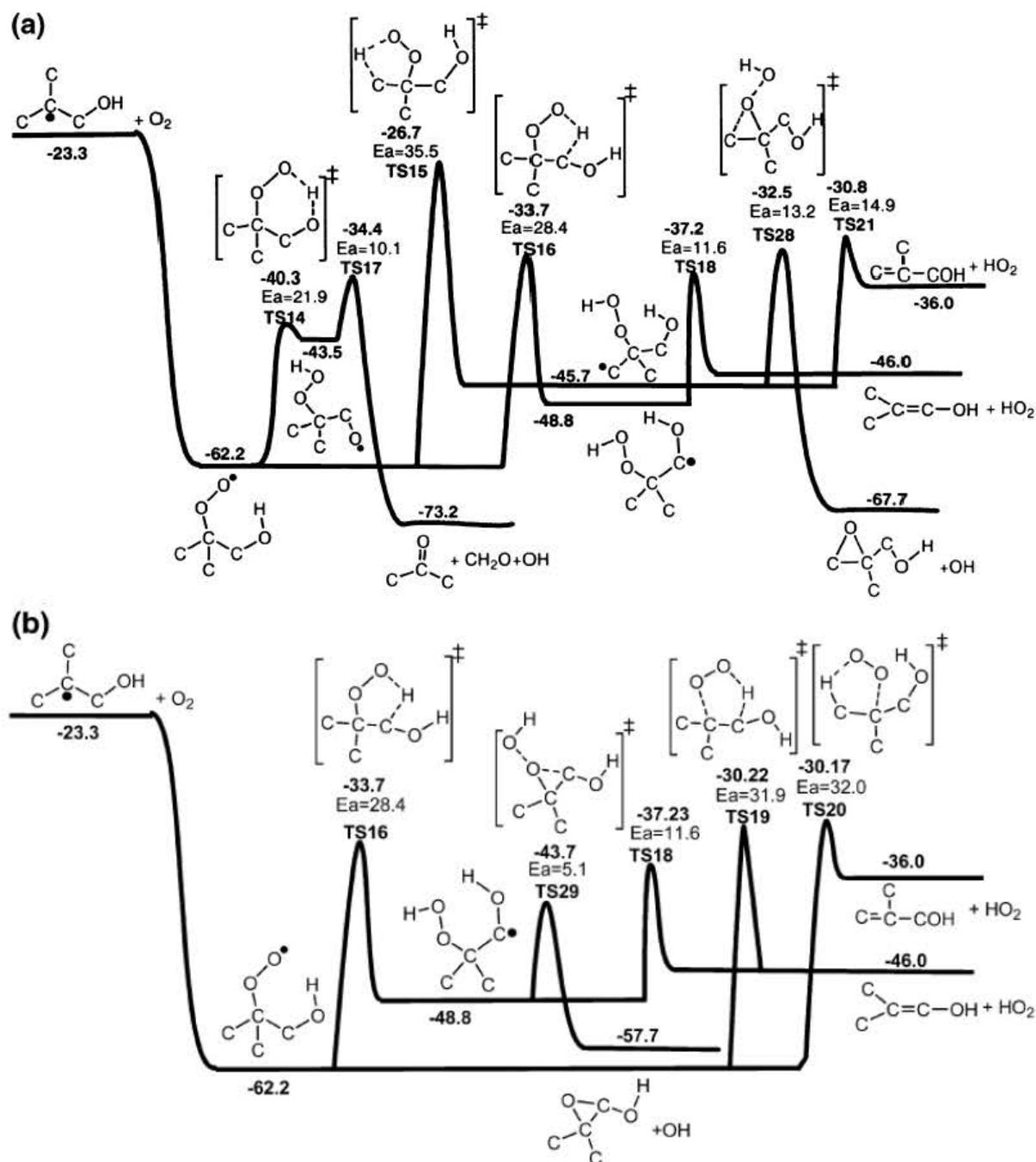


Figure I-20. Surface d'Énergie Potentielle à 0 K (niveau de calcul CBS-Q//B3LYP) de la décomposition du radical β -1-hydroxy-2-peroxy-2-méthylpropyle [Sun et al. (2007)].

L'ensemble des réactions classiques considérées pour la décomposition des radicaux HOROO•, dans les mécanismes d'oxydation des alcènes, ont été calculées par Sun et al. (2007). Du point de vue de l'énergie potentielle, le mécanisme de Waddington (TS14 et TS17

sur la **Figure I-20a**) constitue le chemin réactionnel le plus favorable. Les simulations effectuées par ces auteurs confirment le rôle central de ce mécanisme pour ce système.

Une des perspectives mise en avant par *Sun et al. (2007)* consiste à utiliser ces résultats comme réactions modèles pour la combustion de l'éthanol. Ceci soulève un point intéressant car cette méthode d'analogie se basant sur une réaction modèle est très répandue dans le développement de mécanismes cinétiques détaillés de combustion. Ici, les auteurs considèrent que la réactivité du radical β -hydroxyéthyle est quasi identique à celle du radical β -1-hydroxy-2-peroxy-2-méthylpropyle. L'influence des groupes méthyles au pied du groupement peroxy dans le radical β -1-hydroxy-2-peroxy-2-méthylpropyle est donc jugée négligeable sur la cinétique. Une comparaison directe entre les études de *Sun et al. (2007)* et *Zádor et al. (2009)* montre un désaccord important entre les deux études qui peut être imputée, en partie, aux différents niveaux de calcul utilisés. Ainsi, la barrière d'isomérisation du mécanisme de Waddington est calculée à $21,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ par *Sun et al. (2007)* contre $30,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ par *Zádor et al. (2009)*. L'énergie de l'état de transition de la réaction d'élimination de $\text{HO}_2\cdot$ ($\text{HOROO}\cdot \rightarrow \text{énol} + \text{HO}_2\cdot$) est calculée à $31,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ et $27,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivement par de *Sun et al. (2007)* et *Zádor et al. (2009)*. Cependant, la présence des méthyles supplémentaires dans le radical β -1-hydroxy-2-peroxy-2-méthylpropyle peut jouer un rôle non-négligeable sur les barrières d'énergie, bien que les différences de niveaux de calcul empêchent toute conclusion. Notons également qu'au sein des résultats de *Sun et al. (2007)*, qui sont auto-cohérents du point de vue des méthodes, l'effet des méthyles sur les barrières d'énergie est mis en évidence. La **Figure I-21** présente les barrières calculées par *Sun et al. (2007)* pour les mécanismes de Waddington des deux radicaux $\text{HOROO}\cdot$ issus des additions successives de $\cdot\text{OH}$ et O_2 sur l'isobutène.

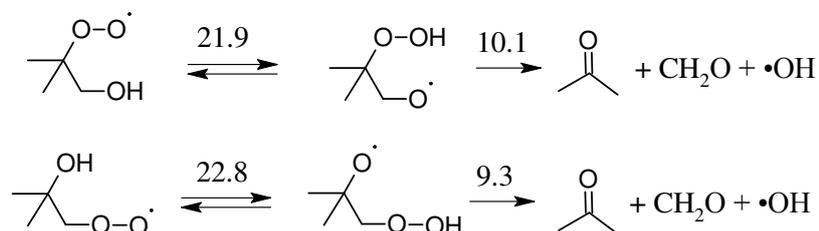


Figure I-21. Mécanismes de Waddington pour les radicaux $\text{HOROO}\cdot$ de l'isobutène. Barrières d'activation relatives à $\text{HOROO}\cdot$ et $\cdot\text{OROOH}$ calculées au niveau CBS-Q//B3LYP/6-31G(d,p) [*Sun et al. (2007)*].

On observe sur la **Figure I-21**, que malgré un état de transition cyclique similaire au sens des corrélations structure-réactivité, la position des deux groupes méthyles, qui n'interviennent pas dans la partie réactive de l'état de transition, influence la barrière d'activation du transfert d'atome d'hydrogène.

Ceci démontre la nécessité d'entreprendre une étude systématique et cohérente de l'influence des paramètres structuraux sur les paramètres cinétiques des réactions élémentaires impliquées dans la décomposition des alcènes à basse température. Les études de la littérature qui sont ciblées sur un faible nombre de composés et présentent une grande disparité de méthodes théoriques ne permettent pas à l'heure actuelle de déduire des corrélations utiles à la génération automatique de modèles. De plus, le désaccord entre les travaux publiés, dû à l'utilisation de méthodes quantiques et thermostatiques différentes, démontre la nécessité de développer une approche méthodologique cohérente pour appréhender ces systèmes. Ce dernier point est abordé dans le Chapitre II.

3.2. Mécanismes détaillés des réactions de $\bullet R_{\text{allylique}} + O_2$

Dans le cadre de ce travail, seuls les radicaux allyliques primaires mis en jeu dans la combustion des alcènes seront envisagés. Les radicaux stabilisés par résonance de type propargyle (C_3H_3), par exemple, ne seront pas considérés. Les études théoriques concernant les réactions de décomposition des radicaux allylperoxy traitent principalement des réactions des radicaux allyles et méthylallyle (issu du butène) avec O_2 . Nous avons déjà évoqué plus haut, que l'addition d'un radical allylique sur O_2 est considérée comme défavorable car la réaction inverse demeure le processus le plus facile. Cette hypothèse est tirée des études sur les petits radicaux allyliques comme le montre la **Figure I-22**.

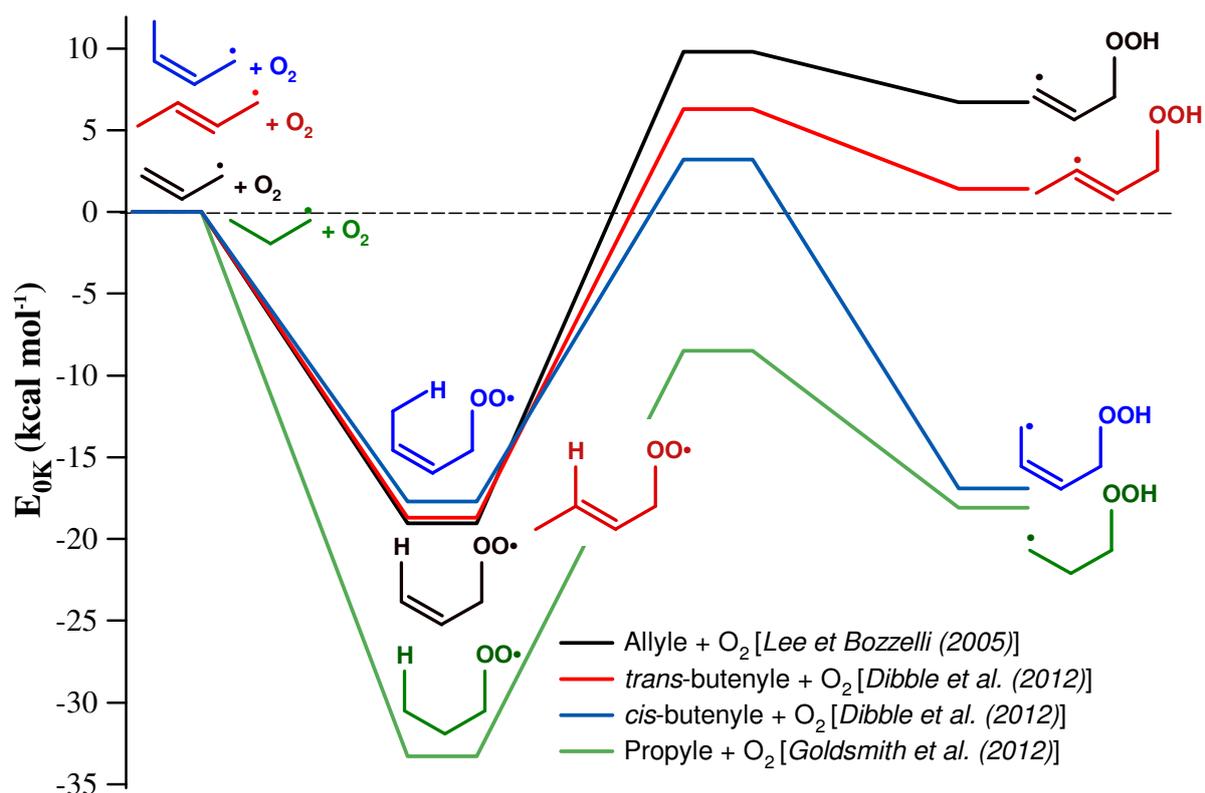


Figure I-22. Surface d'Énergie Potentielle (relatives) à 0 K des réactions $R_{\text{allylique}} + O_2$ pour l'allyle [Lee et Bozzelli (2005)], pour le trans-Butényle et cis-Butényle [Dibble et al. (2012)] et $R_{\text{allylique}} + O_2$ pour le propyle [Goldsmith et al. (2012)].

La perte de la stabilisation par résonance lors de l'addition sur O_2 conduit à une plus faible exothermicité de la réaction. Lee et Bozzelli (2005) ont trouvé que le radical allylperoxy se situe $19,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ sous les réactifs allyle + O_2 . A titre de comparaison, la formation du radical propylperoxy est exothermique de $33,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [Goldsmith et al. (2012)]. La profondeur du puits, pour la formation des alkylperoxy, permet aux voies de décomposition unimoléculaires de ce radical de se situer sous l'énergie de la voie d'entrée ($C_3H_7 + O_2$). En revanche, pour les radicaux allyliques, les voies de décomposition unimoléculaires impliquent des valeurs d'énergies potentielles supérieures à celle de la voie d'entrée (allyle + O_2). Dès lors, le chemin réactionnel de dégradation principal du radical allylperoxy ne peut être que la réaction inverse vers $R_{\text{allylique}} + O_2$. Il peut être noté que, dans la **Figure I-22**, seule l'étape d'isomérisation est présentée car elle constitue une étape clé vers les réactions de ramifications qui produisent les radicaux nécessaires pour l'auto-inflammation [Bounaceur et al. (2009)]. Les réactions d'élimination, conduisant à $HO_2\bullet + \text{diène}$, sont

également très défavorables par rapport à la réaction inverse. Il peut être noté que pour des températures inférieures à ~ 500 K, la réaction d'addition allyle + O₂ conduit à la stabilisation du radical allylperoxy qui peut dès lors réagir bimoléculairement.

Lee et Bozzelli (2005) ont étudié en détail la surface d'énergie potentielle de la réaction allyle + O₂ au niveau CBS-Q//B3LYP/6-31G(d,p). Les voies classiques de décomposition du radical allylperoxy ont été envisagées (isomérisation, élimination de HO₂•) ainsi que le devenir des intermédiaires •QOOH formés (décomposition en éthers cycliques, β -scission). A ces processus s'ajoute une réaction de cyclisation du radical C₃H₅OO• en un composé radicalaire à 5 centres (cC₃H₅OO). Toutes les voies envisagées se situent au dessus de la barrière d'entrée et sont donc défavorisées d'un point de vue énergétique par rapport à la dissociation inverse du radical allylperoxy. Leurs calculs cinétiques confirment les conclusions tirées de la surface d'énergie potentielle. Les auteurs notent que la voie énergétiquement la plus basse consiste en la cyclisation du radical allylperoxy en cC₃H₅OO avec l'énergie calculée de l'état de transition correspondant se situant 5,0 kcal mol⁻¹ au dessus du niveau d'énergie de allyle + O₂. Etant donné la valeur élevée de la barrière de décomposition de ce radical cyclique vers CH₂O + CH₂CHO, *Lee et Bozzelli (2005)* émettent l'hypothèse que ce radical pourrait se stabiliser dans le système et réagir bimoléculairement avec O₂ pour des températures inférieures à 1000 K.

Chen et Bozzelli (2000) ont étudié, d'un point de vue théorique, la réaction d'oxydation de l'isobutène en explorant la surface d'énergie potentielle du système isobutylallyle + O₂. Ce radical stabilisé par résonance peut être aisément formé à partir de l'isobutène par un amorçage bimoléculaire avec O₂ ou encore par métathèse, notamment avec le radical hydroxyle •OH. Les calculs théoriques ont été réalisés en considérant deux niveaux de théorie : CBS-q//MP2(full)/6-31G(d) et B3LYP/6-31G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d). Le diagramme d'énergie potentielle obtenu à 298 K est présenté dans la **Figure I-23**. Les auteurs ont considéré un certain nombre de processus élémentaires comme les réactions d'isomérisation par transfert interne d'un atome d'hydrogène, la formation d'éthers cycliques ou encore les β -scissions par coupure de la liaison C-OOH (**Figure I-23**). D'autre part, *Chen et Bozzelli (2000)* ont aussi pris en compte des réactions de cyclisation grâce à la présence de la double liaison (**Figure I-23b**). A partir des radicaux cycliques formés, les auteurs ont envisagé des réactions d'isomérisation suivies par des ouvertures de cycle, conduisant à une grande complexité des produits formés. L'ensemble des calculs menés a cependant montré que seule l'isomérisation à 6 centres présentait une barrière d'activation inférieure à la voie d'entrée. D'autre part, les auteurs n'ont pas considéré la seconde addition sur l'oxygène ce qui fait que le radical issu de l'isomérisation à 6 centres ne peut réagir que par formation d'un éther cyclique à 4 centres, ce qui est défavorable d'un point de vue énergétique (**Figure I-23a**). Finalement, *Chen et Bozzelli (2000)* ont conclu que les voies de décomposition du radical isobutylallyle avec l'oxygène n'étaient pas favorisées en raison de la perte de résonance du radical formé ce qui se traduit par un puits peu profond (21,5 kcal mol⁻¹) en comparaison avec ceux classiquement obtenu dans le cas des radicaux alkyls (entre 32 et 37 kcal mol⁻¹). De ce fait le radical formé réagira principalement par des processus de terminaison. Ce comportement explique en partie le fort comportement antidétonant de l'isobutène dans les moteurs à combustion interne.

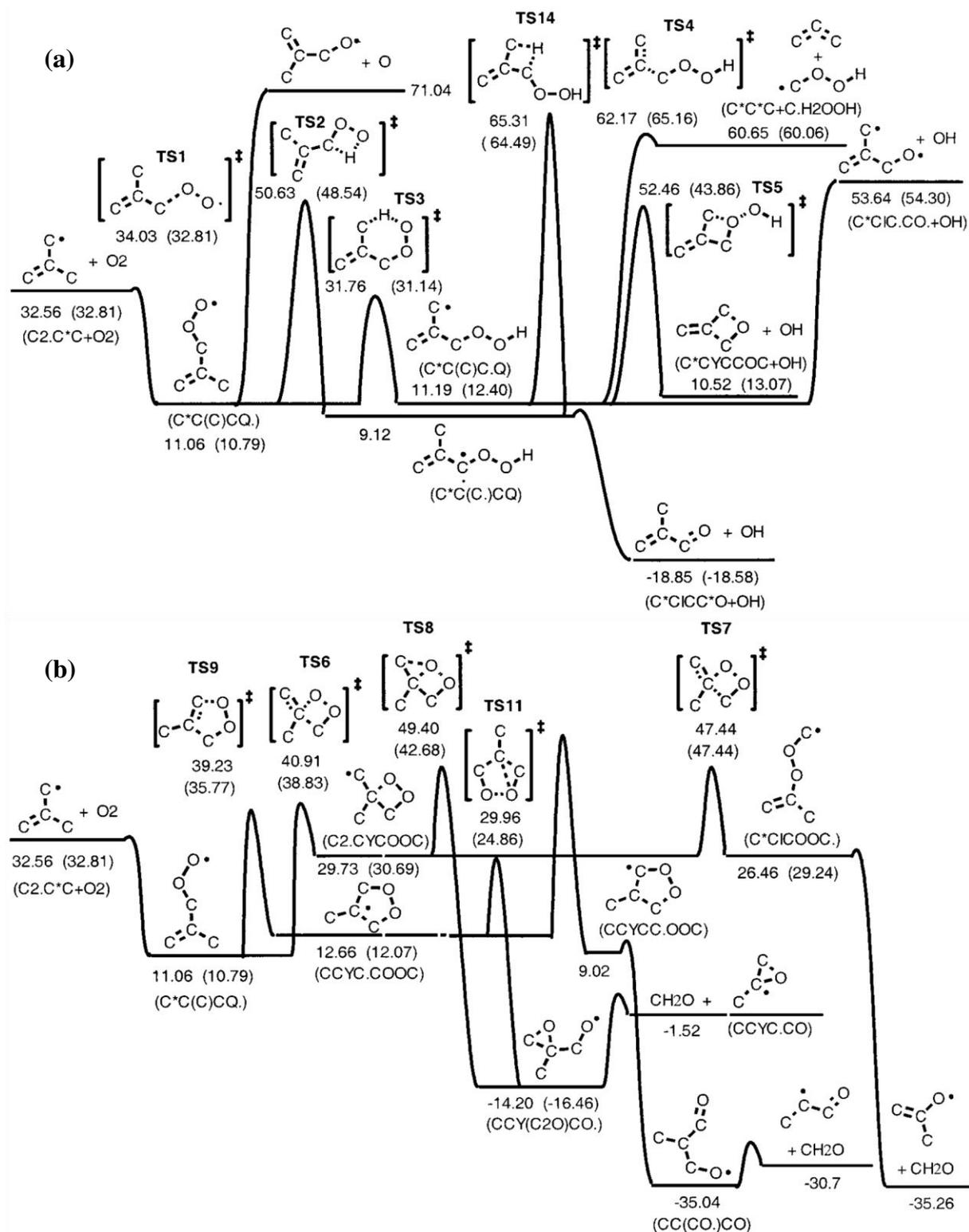


Figure I-23. Diagramme d'énergie potentielle à 298 K des réactions de décomposition de l'isobutyl radical + O₂, calculée au niveau CBS-q/MP2(full)/6-31G(d) et B3LYP/6-31G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d) (entre parenthèse) pour (a) réactions de cyclisation et (b) réactions d'isomérisation [Chen et Bozzelli (2000)].

Dibble et al. (2012) ont étudié la réaction du radical méthylallyle (C₄H₇) avec O₂. L'allongement de la chaîne par rapport au radical allyle conduit à l'existence de deux sites radicalaires non-équivalents (un centre radicalaire « primaire » et un « secondaire ») pour les

formes mésomères, et à la prise en compte de deux conformations *cis* et *trans*. Les travaux de *Dibble et al. (2012)* ont montré que lorsque le radical méthylallyle est formé par la métathèse de $\bullet\text{OH}$ sur le *trans*-2-butène, l'exothermicité de cette réaction ($\sim 36 \text{ kcal mol}^{-1}$) est suffisamment élevée pour créer un radical C_4H_7 excité. La quantité d'énergie interne de ce dernier est alors suffisante pour franchir la barrière de rotation interne ($\sim 15 \text{ kcal mol}^{-1}$, [*Bounaceur et al. (2009)*]) permettant de passer de la conformation *trans* à *cis* du radical méthylallyle. Cet argument conduit les auteurs à considérer que ces deux conformations peuvent s'additionner sur O_2 conduisant à deux radicaux allylperoxydes *cis* et *trans*. Notons que si la barrière de rotation *cis* \rightleftharpoons *trans* de $\sim 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ est peu élevée dans le radical stabilisé par résonance méthylallyle (*Benson (1976)* parle de rotation autour d'une liaison à 3 électrons), la réaction avec O_2 conduit à la perte de la résonance et donc à la formation d'une double liaison dans le radical peroxyde (**Figure I-22**). La formation de cette liaison π fige le radical dans sa conformation *cis* ou *trans* car la barrière de rotation autour de la double liaison est très élevée ($\sim 60 \text{ kcal mol}^{-1}$ [*Perrin et al. (1988)*]). Dans leur étude, *Dibble et al. (2012)* ont exploré au niveau CBS-QB3 les réactions classiques de combustion à basse température (isomérisation, élimination de $\text{HO}_2\bullet$, formation d'éthers cycliques, β -scission et cyclisation du radical allylperoxyde) pour les conformations *cis* et *trans* du radical méthylallyle. Leurs surfaces d'énergie potentielle démontrent qu'aucune voie de décomposition unimoléculaire du radical allylperoxyde ne se situe pas sous l'énergie de la voie d'entrée méthylallyle + O_2 . Dès lors, ils concluent que la dissociation inverse du radical initiale est probablement la voie prépondérante. Un point intéressant apparaît dans l'étude de *Dibble et al. (2012)*, dans la conformation *cis*, une isomérisation à 7 centres mettant en jeu le transfert d'un atome H allylique devient « favorable » énergétiquement ($\sim 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ seulement au dessus de l'énergie de la voie d'entrée, cf. **Figure I-22**). Cette isomérisation n'est pas possible dans la conformation *trans* car la coordonnée de réaction requiert une rotation autour de la double liaison. Cet aspect des conformations *cis* et *trans* s'avère donc crucial pour la réactivité de ces radicaux stabilisés par résonance. Ce point sera largement abordé dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Cet état de l'art sur les études théoriques des réactions $\text{R}_{\text{allylique}} + \text{O}_2$ montre que seuls les petits radicaux ont été abordés dans la littérature. Cependant, nous avons vu que les alcènes présents dans les essences sont des composés de plus grande taille (C_5 - C_6). Dès lors, on peut se demander si la taille plus importante de la chaîne alkyle pourrait favoriser la réactivité de ces radicaux allylperoxydes. La **Figure I-24** schématise une voie supplémentaire de décomposition unimoléculaire comparée au radical méthylallylperoxyde.

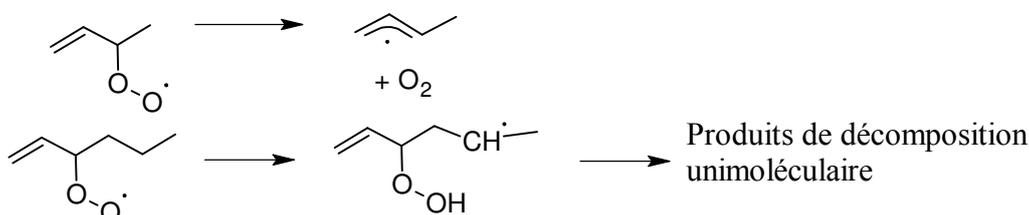


Figure I-24. Exemple de voie de décomposition envisageables pour un radical issu de la réaction hex-1-èn-3-yle + O_2 .

Il apparaît sur la **Figure I-24**, que l'allongement de la taille de la chaîne alkyle dans un 1-alcène contribue à rendre possible les réactions de propagation classiques (isomérisation, élimination de $\text{HO}_2\bullet$, etc.) des alcanes. Cependant, le processus d'addition $\text{R}_{\text{allylique}} + \text{O}_2$ reste peu exothermique comparé aux alkyles et la faisabilité de ces réactions reste une question qui n'a jamais été abordée théoriquement dans la littérature. Dans le chapitre IV de ce manuscrit, nous étudierons en détail ces processus afin de répondre à cette question.

Références du chapitre I

Benson (1976)

Benson, S.W., 1976. *Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*, 2d ed. ed. Wiley & Sons, New York.

Bounaceur et al. (2009)

Bounaceur, R., Warth, V., Sirjean, B., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2009. Influence of the position of the double bond on the autoignition of linear alkenes at low temperature. *Proc. Combust. Inst.* 32, 387–394.

Brocard et al. (1983)

Brocard, J.C., Baronnet, F., O'Neal, H.E., 1983. Chemical kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Combust. Flame* 52, 25–35.

Chen et Bozzelli (1999)

Chen, C.-J., Bozzelli, J.W., 1999. Analysis of Tertiary Butyl Radical + O₂, Isobutene + HO₂•, Isobutene + OH, and Isobutene–OH Adducts + O₂: A Detailed Tertiary Butyl Oxidation Mechanism. *J. Phys. Chem. A* 103, 9731–9769.

Chen et Bozzelli (2000)

Chen, C.-J., Bozzelli, J.W., 2000. Thermochemical Property, Pathway and Kinetic Analysis on the Reactions of Allylic Isobutenyl Radical with O₂: an Elementary Reaction Mechanism for Isobutene Oxidation. *J. Phys. Chem. A* 104, 9715–9732.

Cord (2012)

Cord, M., 2012. *Modélisation de la chimie de la combustion des alcanes et des alcènes à basse température par des approches de chimie quantique* (Thèse). Université de Lorraine.

Dibble et al. (2012)

Dibble, T.S., Sha, Y., Thornton, W.F., Zhang, F., 2012. Cis–Trans Isomerization of Chemically Activated 1-Methylallyl Radical and Fate of the Resulting 2-Buten-1-peroxy Radical. *J. Phys. Chem. A* 116, 7603–7614.

Goldsmith et al. (2012)

Goldsmith, C.F., Green, W.H., Klippenstein, S.J., 2012. Role of O₂ + QOOH in Low-Temperature Ignition of Propane. 1. Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients. *J. Phys. Chem. A* 116, 3325–3346.

Hellier et al. (2013)

Hellier, P., Ladommatos, N., Allan, R., Filip, S., Rogerson, J., 2013. The importance of double bond position and cis–trans isomerization in diesel combustion and emissions. *Fuel* 105, 477–489.

Kuwata et al. (2007)

Kuwata, K.T., Dibble, T.S., Sliz, E., Petersen, E.B., 2007. Computational Studies of Intramolecular Hydrogen Atom Transfers in the β -Hydroxyethylperoxy and β -Hydroxyethoxy Radicals. *J. Phys. Chem. A* 111, 5032–5042.

Lee et Bozzelli (2005)

Lee, J., Bozzelli, J.W., 2005. Thermochemical and kinetic analysis of the allyl radical with O₂ reaction system. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1015–1022.

Mehl et al. (2008)

Mehl, M., Vanhove, G., Pitz, W.J., Ranzi, E., 2008. Oxidation and combustion of the n-hexene isomers: A wide range kinetic modeling study. *Combust. Flame* 155, 756–772.

Mehl et al. (2011)

Mehl, M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Yasunaga, K., Conroy, C., Curran, H.J., 2011. Autoignition behavior of unsaturated hydrocarbons in the low and high temperature regions. *Proc. Combust. Inst.* 33, 201–208.

Olivella et Solé (2004)

Olivella, S., Solé, A., 2004. Unimolecular Decomposition of β -Hydroxyethylperoxy Radicals in the HO•-Initiated Oxidation of Ethene: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* 108, 11651–11663.

Perrin et al. (1988)

Perrin, D., Richard, C., Martin, R., 1988. H₂S-promoted thermal isomerization of cis-2-pentene to 1-pentene and trans-2-pentene around 800 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 20, 621–632.

Ray et al. (1973)

Ray, D.J.M., Redfearn, A., Waddington, D.J., 1973. Gas-phase oxidation of alkenes: decomposition of hydroxy-substituted peroxy radicals. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 540–543.

Scacchi et al. (2011)

Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J.-F., Fournet, R., 2011. *Cinétique et catalyse*. Éd. Tec & doc, Paris.

Sirjean (2007)

Sirjean, B., 2007. *Étude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par les approches de chimie quantique* (Thèse). Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Sun et al. (2007)

Sun, H., Bozzelli, J.W., Law, C.K., 2007. Thermochemical and Kinetic Analysis on the Reactions of O₂ with Products from OH Addition to Isobutene, 2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl, and 2-Hydroxy-2-methylpropyl Radicals: HO₂• Formation from Oxidation of Neopentane, Part II. *J. Phys. Chem. A* 111, 4974–4986.

Touchard et al. (2005)

Touchard, S., Fournet, R., Glaude, P.A., Warth, V., Battin-Leclerc, F., Vanhove, G., Ribaucour, M., Minetti, R., 2005. Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1073–1081.

Tsang (1991)

Tsang, W., 1991. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry Part V. Propene. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20, 221–273.

Vereecken et Peeters (1999)

Vereecken, L., Peeters, J., 1999. Theoretical Investigation of the Role of Intramolecular Hydrogen Bonding in β -Hydroxyethoxy and β -Hydroxyethylperoxy Radicals in the Tropospheric Oxidation of Ethene. *J. Phys. Chem. A* 103, 1768–1775.

Warth (1999)

Warth, V., 1999. *Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques* (Thèse). Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Welz et al. (2013)

Welz, O., Klippenstein, S.J., Harding, L.B., Taatjes, C.A., Zádor, J., 2013. Unconventional Peroxy Chemistry in Alcohol Oxidation: The Water Elimination Pathway. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 350–354.

Zádor et al. (2009)

Zádor, J., Fernandes, R.X., Georgievskii, Y., Meloni, G., Taatjes, C.A., Miller, J.A., 2009. The reaction of hydroxyethyl radicals with O₂: A theoretical analysis and experimental product study. *Proc. Combust. Inst.* 32, 271–277.

Zádor et al. (2011a)

Zádor, J., Klippenstein, S.J., Miller, J.A., 2011a. Pressure-Dependent OH Yields in Alkene + HO₂• Reactions: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* 115, 10218–10225.

Zádor et al. (2011b)

Zádor, J., Taatjes, C.A., Fernandes, R.X., 2011b. Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry. *Prog. Energy Combust. Sci.* 37, 371–421.

CHAPITRE -II-
**Approche théorique et
méthodologie de calcul**

Les méthodes de calcul dérivées de la chimie quantique sont devenues des outils indispensables pour l'estimation des paramètres cinétiques de réactions de combustion et l'évaluation des propriétés thermochimiques des espèces mises en jeu dans ces mécanismes [Klippenstein *et al.* (2014) et Pfaendtner *et al.* (2007)]. Le succès impressionnant de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou de méthodes *ab initio* comme les méthodes composites de type CBS (« Complete Basis Set »), associé à des capacités de calcul toujours plus performantes permettent actuellement l'étude de systèmes moléculaires d'intérêts, rencontrés notamment dans la combustion de carburants usuels (essence, Diesel, ...).

Dans ce chapitre, nous présentons les approches théoriques utilisées pour réaliser une étude systématique de la cinétique de combustion des alcènes à basse température. La méthodologie appliquée s'appuie en partie sur celle utilisée dans les travaux précédemment effectués au laboratoire [Cord (2012) et Sirjean (2007)]. Ainsi, un bref rappel sera donné sur la méthode CBS-QB3, utilisée pour le calcul des énergies, ainsi que sur les approches mises en œuvre pour en déduire les propriétés thermodynamiques (enthalpie de formation, entropie, capacité calorifique) et cinétiques (constantes de vitesse). Cependant, plusieurs aspects ont été approfondis dans le cadre de cette étude :

Un point important a été consacré à la prise en compte des rotations empêchées pour lesquelles une approche plus précise que celle utilisée dans les études antérieures, a été développée sur la base de méthodes proposées dans la littérature. Cette étude a permis d'initier la création d'un logiciel (THERMROT) qui est actuellement en cours de développement au laboratoire pour automatiser cette procédure assez complexe.

Un autre point développé dans ce travail de thèse est la prise en compte des différentes conformations associées à une espèce donnée et à son influence sur les paramètres calculés (cinétique et thermodynamique). Cet aspect n'a pas été appliqué de façon systématique à l'ensemble des systèmes moléculaires étudiés dans la thèse, du fait de la complexité mise en jeu, mais elle a été abordée pour des cas relativement simples afin de mettre en évidence ce problème rarement pris en compte dans les études théoriques.

1. Optimisation des géométries, calcul des fréquences et de l'énergie à partir de la méthode CBS-QB3

Les progrès réalisés dans le domaine des approches *ab initio* pour la description de la structure électronique, a permis l'élaboration de méthodes de calcul des énergies électroniques avec une précision dite « chimique » ($1-2 \text{ kcal mol}^{-1}$), pour des molécules ne dépassant pas une vingtaine d'atomes lourds. Ces méthodes sont désignées sous le nom de méthodes composites ou multi-niveaux. Des exemples de telles méthodes sont les méthodes Gaussian-n développées par Pople et co-auteurs [Curtiss *et al.* (1991)], ainsi que l'ensemble des méthodes d'extrapolation de bases (CBS) développées par Peterson et co-auteurs [Montgomery *et al.* (1994)]. Des méthodes encore plus précises comme W1 et W2, développées par Martin *et de Oliveira* (1999), visent à assurer une très haute précision ($0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) mais elles ne sont malheureusement applicables qu'à des systèmes moléculaires ne dépassant pas plus de 5 atomes lourds.

L'objectif principal des méthodes issues de la chimie quantiques consiste à calculer l'énergie potentielle E_0 (proche de l'énergie interne U à 0 K)¹ des réactifs, des produits et de l'état de transition (TS) afin de pouvoir remonter aux barrières d'activation. Cette énergie est directement liée à la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps.

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

où H est l'opérateur Hamiltonien, constitué des termes d'énergies cinétiques et d'énergies potentielles des noyaux et des électrons. Ψ désigne la fonction d'onde polyélectronique. La corrélation instantanée des mouvements des électrons (problème à N corps) rend la résolution analytique de cette équation impossible, ce qui fait appel à un certain nombre d'approximations afin de la résoudre.

Les méthodes *ab-initio* consistent à résoudre l'équation (1) en introduisant certaines approximations simplificatrices, mais sans faire appel à des paramètres empiriques dans les calculs. Pour plus de détails sur la résolution de cette équation le lecteur pourra se référer à des ouvrages généraux [*Cramer (2004)* et *Rivail (1989)*] ou encore à l'annexe 1 de la thèse de *B. Sirjean (2007)*. Il convient de noter que le calcul de l'énergie permet de remonter aux grandeurs cinétiques et thermodynamiques en faisant appel à la thermodynamique statistique et notamment aux fonctions de partition.

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode CBS-QB3 qui est une variante de la famille CBS [*Montgomery et al. (1999)*] implémentée dans le logiciel commercial Gaussian 09W [*Frisch et al. (2009)*]. Cette méthode est largement utilisée dans la littérature pour aborder la cinétique des réactions de combustion et elle a été notamment utilisée lors d'études antérieures au laboratoire [*Cord (2012)* et *Sirjean (2007)*]. La méthode CBS-QB3 permet d'obtenir des énergies électroniques d'une bonne précision (~ 1 kcal mol⁻¹ sur la base G₂) [*Curtiss et al. (1998)*] avec un coût de calcul raisonnable, notamment pour les molécules envisagées dans ce travail. Il est bien connu que les principales erreurs commises lors d'un calcul d'énergie sont de deux types : une erreur liée à la prise en compte de l'énergie de corrélation et une autre liée à la troncature faite sur la base d'orbitales atomiques. Les méthodes composites ont pour objectif de prendre en compte ces deux effets en effectuant plusieurs calculs à des niveaux de théorie différents et pour des bases d'orbitales variées. Les différentes étapes de la méthode CBS-QB3 ont été optimisées pour représenter aux mieux les propriétés expérimentales de molécules connues.

1.1. Optimisation et calcul des fréquences

Dans la méthode CBS-QB3, l'optimisation de la géométrie est effectuée au niveau B3LYP/6-311G(2d,d,p)². La notation (2d,d,p) signifie que 2 fonctions de type d sont ajoutées à la base pour les éléments de la seconde ligne de la classification périodique des éléments (Na à Ar) et une fonction de polarisation de type d est ajoutée pour les éléments de la

¹ En fait, l'énergie interne U_0 à 0 K contient en plus l'énergie vibrationnelle résiduelle à 0 K appelée ZPE et ne correspond donc pas complètement à la valeur de l'énergie électronique E_0 (cf. § 1.2).

² Il convient de signaler que les méthodes DFT comme B3LYP ne sont pas des méthodes *ab initio* au sens strict car les fonctionnelles contiennent des paramètres optimisés.

première ligne (Li à Ne). La fonction de type p représente les fonctions de polarisation ajoutée à la base pour les hydrogènes. La base 6-311G(2d,d,p) est aussi appelée *base cbsb7*. Toutes les autres étapes de calcul (calcul de fréquences et d'énergie) sont appliquées sur la géométrie optimisée au niveau B3LYP/cbsb7.

Les fréquences de vibration sont évaluées au même niveau de calcul que l'optimisation [B3LYP/6-311G(2d,d,p)]. Les fréquences obtenues ont été systématiquement inspectées pour s'assurer de la nature de l'espèce chimique optimisée (0 fréquence imaginaire pour un réactif ou un produit et 1 pour un état de transition). En effet, le calcul de fréquences permet de déterminer les fréquences de vibration d'un système moléculaire dans l'approximation de l'oscillateur harmonique. Ces fréquences peuvent se déduire de la racine carrée des valeurs propres du Hessien (dérivée seconde de l'énergie par rapport aux coordonnées des atomes). Le nombre de fréquences est relié au nombre total de degrés de libertés de la molécule, à savoir $3N-6$, pour un système non-linéaire et $3N-5$, pour un système linéaire (N étant le nombre d'atomes). Pour un état de transition (TS), une valeur propre du Hessien est négative (correspondant à un maximum sur la surface d'énergie potentielle), ce qui se traduit par une fréquence imaginaire.

D'autre part, il existe une déviation systématique des fréquences calculées en fonction du niveau de théorie et de la base d'orbitales atomiques considérée (anharmonicité). Pour corriger les fréquences calculées, on utilise généralement un facteur d'échelle (« scaling factor ») qui consiste à multiplier les fréquences par ce facteur constant. Ces facteurs d'échelles sont obtenus de façon empirique pour différents niveaux de calcul. Par exemple, *Scott et Radom (1996)* ont déterminé des facteurs d'échelle pour huit niveaux de calcul sur une base de 122 molécules. D'autres facteurs d'échelle peuvent être trouvés dans la littérature [*Truhlar et al. (2010)*]. Le facteur d'échelle utilisé dans la méthode CBS-QB3 a été déterminé par *Bauschlicher et Partridge (1995)* pour un niveau de calcul B3LYP/cbsb7, il est égal à 0,99.

Un autre point important concernant l'optimisation d'un état de transition est sa connexion avec le(s) réactif(s) et le(s) produit(s). Afin de s'assurer de la cohérence du TS optimisé, il peut être intéressant d'effectuer un calcul IRC (« Intrinsic Reaction Coordinate ») qui consiste à partir de l'état de transition et à suivre le chemin réactionnel pour s'assurer qu'il mène vers les réactifs et les produits désirés. Ce calcul, implanté dans le logiciel Gaussian, étant assez lourd seuls certains chemins réactionnels, pouvant être sujets à caution, ont été vérifiés à l'aide de cette procédure.

1.2. Calcul de l'énergie

La méthode CBS-QB3 utilise plusieurs niveaux de théorie associée à des bases d'orbitales plus ou moins étendues pour calculer l'énergie. Une extrapolation de base permet au final d'aboutir à une énergie dite « à base infinie » (CBS). La procédure de calcul peut-être résumée de la façon suivante :

Un premier calcul d'énergie est réalisé au niveau de théorie MP2/6-311+G(3d2f,2df,2p). L'extrapolation de base CBS est appliquée à ce niveau de théorie MP2.

Un calcul d'énergie au niveau MP4SDQ/6-31+G(d(f),p). La notation (d(f),p) signifie que des fonctions de type d sont ajoutées à la base pour les éléments de la première et deuxième ligne de la classification périodique, et que des fonctions de type f sont utilisées sur

certains atomes de la seconde ligne. Il convient de noter qu'en parallèle au calcul MP4, un calcul MP2 est effectué avec la même base.

Un calcul d'énergie au niveau CCSD(T)/6-31+G[†]. La base 6-31+G[†] est une modification de la base 6-31G+(d) obtenue en utilisant les exposants des fonctions de polarisation de 6-311G(d,p) [Ochterski et al. (1996)]. Là encore, un calcul MP2 utilisant cette base est effectué.

L'énergie totale CBS-QB3 est alors calculée à partir de l'équation (2) :

$$E(CBS - QB3) = E(MP2) + \Delta E(CBS) + \Delta E(MP4) + \Delta E(CCSD(T)) + \Delta E(ZPE) + \Delta E(emp) + \Delta E(CBS - int) + \Delta E(spin) \quad (2)$$

où $\Delta E(CBS)$ est obtenu par le processus d'extrapolation CBS.

$$\Delta E(MP4) = E[MP4/6 - 31 + G(d(f), p)] - E[MP2/6 - 31 + G(d(f), p)] \quad (3)$$

et

$$\Delta E(CCSD(T)) = E[CCSD(T)/6 - 31 + G^{\dagger}] - E[MP4SDQ/6 - 31 + G^{\dagger}] \quad (4)$$

L'énergie de point zero, $\Delta E(ZPE)$ est obtenue à partir du calcul de fréquence au niveau B3LYP/cbsb7 et est pondérée par un facteur de 0,99 (scaling factor) ;

$\Delta E(emp)$ est un terme de correction empirique introduit, entre autre, pour compenser les erreurs induites par l'utilisation de petites bases dans le calcul de $\Delta E(CCSD(T))$ et $\Delta E(MP4)$.

$\Delta E(spin)$ représente une correction empirique proportionnelle à la déviation de $\langle S^2 \rangle$ obtenue au niveau MP2/6-311+G(3d2f,2df,2p) par rapport à la valeur théorique de $\langle S^2 \rangle$ (systèmes à couche ouverte) : le coefficient de proportionnalité vaut -9,54 milihartree (1 Hartree = 627,5095 kcal mol⁻¹) et a été obtenue à partir de huit valeurs expérimentales de référence (l'énergie de liaison C-H de HCN, C₂H₄ et C₂H₂, les potentiels d'ionisation de CS et CO, et les affinités électroniques de CN, NO et PO).

L'utilisation de la méthode CBS-QB3 permet d'obtenir des énergies avec une précision de l'ordre de 1 à 2 kcal mol⁻¹. Les énergies ainsi calculées sont utilisées pour la détermination des barrières d'activation ou des enthalpies de formation des réactifs et des produits. Afin d'améliorer l'estimation de ces grandeurs, nous avons utilisé la méthode des réactions isodesmiques déjà mise en œuvre dans des études précédentes au laboratoire [Cord (2012) et Sirjean (2007)]. Nous rappelons ici le principe de base de ce type de calcul.

Une réaction isodesmique est un processus chimique réel ou hypothétique [Hehre et al. (1970)], dans lequel le nombre de liaisons de chaque type reste la même de chaque côté de l'équation. Le principe consiste à écrire une équation chimique équilibrée dans laquelle intervient l'espèce (par exemple B) dont on veut déterminer l'enthalpie de formation :



où A , B , C et D sont des espèces chimiques et m , n , r et s sont les coefficients stœchiométriques respectifs. L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$, peut être calculée de la manière suivante :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [r\Delta_f H_{298}^\circ(C) + s\Delta_f H_{298}^\circ(D)] - [m\Delta_f H_{298}^\circ(A) + n\Delta_f H_{298}^\circ(B)] \quad (6)$$

Le calcul des enthalpies issues de la chimie quantique ($H_{298 K}^\circ$) ne correspondent pas aux enthalpies de formation. Cependant, cette enthalpie « apparente » peut être utilisée pour calculer l'enthalpie « réelle » de la réaction :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [rH_{298}(C) + sH_{298}(D)] - [mH_{298}(A) + nH_{298}(B)] \quad (7)$$

Ainsi, si l'on souhaite déterminer l'enthalpie de formation du composé B , on calcule dans un premier temps l'enthalpie de la réaction à l'aide des enthalpies apparentes obtenues par calcul *ab initio* [équation (7)], puis on exprime l'enthalpie de formation de l'espèce B à partir de l'équation (6), ce qui permet d'en déduire son enthalpie de formation $\Delta_f H_{298}^\circ(B)$ [équation (8)].

$$\Delta_f H_{298}^\circ(B) = -\frac{1}{n} \left\{ [rH_{298}(C) + sH_{298}(D)] - [mH_{298}(A) + nH_{298}(B)] \right\} - [r\Delta_f H_{298}^\circ(C) + s\Delta_f H_{298}^\circ(D)] + m\Delta_f H_{298}^\circ(A) \quad (8)$$

Il faut, bien entendu, que les enthalpies de formation des autres constituants de la réaction soient bien connus (valeurs expérimentales) afin d'obtenir un calcul précis. Dans notre étude les valeurs des enthalpies de formation pour les molécules de référence ont été tirées de *NIST (2013)*. D'autre part, la réaction doit être construite de telle sorte que le nombre et le type de liaisons soient identiques de part et d'autre de l'équation.

2. Calcul des paramètres thermodynamiques et cinétiques

Les paramètres thermodynamiques et cinétiques, comme la constante d'équilibre ou les constantes de vitesse de la réaction sont des quantités macroscopiques associées à un ensemble de molécules. Pour les calculer, la thermodynamique statistique est nécessaire et permet d'établir un lien entre les niveaux microscopiques et macroscopiques.

2.1. Calcul des grandeurs thermodynamiques

Une application importante des calculs de chimie quantique est la possibilité de déduire des informations thermodynamique et cinétique relatives à un processus réactionnel élémentaire. Toutefois, cela implique le calcul des fonctions de partition pour relier les informations liées à la structure électronique d'un système moléculaire, générée par un calcul *ab initio*, aux enthalpies et entropies de ce système à une température et une pression données.

La fonction de partition (Q) d'un système moléculaire peut-être définie de la façon suivante :

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (9)$$

Dans cette équation, T est la température, k_B est la constante de Boltzmann et les valeurs ϵ_i sont les niveaux d'énergie du système moléculaire, chacun ayant un nombre d'états dégénérés g_i . La fonction de partition totale (Q) est habituellement séparée en un produit de termes de translation, de rotation, de vibration et électronique [Cramer (2004)].

$$Q = q_{elec} q_{trans} q_{rot} q_{vib} \quad (10)$$

où q_{elec} , q_{trans} , q_{rot} , q_{vib} représentent, respectivement, les fonctions de partition électronique, de translation, de rotation (externes) et de vibrations.

Des expressions analytiques pour ces termes distincts peuvent être obtenues en considérant des modèles simples pour les différents degrés de liberté comme le modèle de l'oscillateur harmonique ou encore du rotateur rigide et en résolvant l'équation de Schrödinger correspondante [McQuarrie (1973)].

Le calcul des fonctions de partition va servir à l'estimation des grandeurs thermodynamiques comme l'entropie ou la capacité calorifique ainsi qu'aux calculs cinétiques (cf. § 2.2). En effet, les fonctions thermodynamiques peuvent se déduire des fonctions de partition à partir des équations (11) à (13) [McQuarrie (1973)] :

$$S = R \left[\ln(q_{elec} q_{trans} q_{rot} q_{vib} e) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right] \quad (11)$$

$$E = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (12)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (13)$$

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons décrire les contributions des fonctions de partition aux grandeurs thermodynamiques.

2.1.1. Fonction de partition de translation

La fonction de partition de translation peut être obtenue à partir du modèle de la particule dans une boîte cubique de volume V. La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'énergie conduit à une expression de la fonction de partition de translation de la forme :

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (14)$$

Dans le cas d'un gaz parfait on obtient la relation :

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \quad (15)$$

où m est la masse moléculaire, h la constante de Planck, k_B , la constante de Boltzmann, T la température et P la pression. Le rapport $\frac{k_B T}{P}$ correspond ici à un volume par molécule et permet à l'équation (15) d'être cohérente avec la formulation de l'entropie donnée par l'équation (11).

2.1.2. Fonction de partition électronique

La fonction de partition électronique est calculée selon :

$$q_e = \sum_i d_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (16)$$

où d_i et ϵ_i sont, respectivement, la dégénérescence et l'énergie de l'état électronique i .

On suppose généralement que la première énergie d'excitation électronique est beaucoup plus grande que $k_B T$, (quel que soit T), ce qui permet de prendre en compte uniquement le niveau d'énergie fondamental avec une énergie égale à zéro. L'expression de la fonction de partition électronique se met alors sous la forme :

$$q_e = d_0 \quad (17)$$

où d_0 est la dégénérescence électronique de l'état fondamental.

2.1.3. Fonction de partition de rotation externe

La fonction de partition de rotation externe pour une molécule poly-atomique s'écrit sous la forme :

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left(\frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2} \quad (18)$$

où I_x , I_y et I_z sont les moments d'inertie principaux de la molécule, \hbar est la constante de Planck réduite, $\hbar = h/2\pi$; σ_r est le nombre de symétrie de la rotation externe.

2.1.4. Fonction de partition de vibration

Le calcul de la fonction de partition de vibration est réalisé en supposant que l'énergie vibrationnelle totale peut être exprimée comme la somme des énergies individuelles associées à chaque mode de vibration [Cramer (2004)]. Dans le cas d'une molécule non-linéaire contenant N atomes, on obtient :

$$q_{vib} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{[\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_{3N-6}]_j}{k_B T}} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{[\epsilon_1]_j}{k_B T}} \times \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{[\epsilon_2]_j}{k_B T}} \times \dots \times \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{[\epsilon_{3N-6}]_j}{k_B T}} \quad (19)$$

Pour évaluer les différents termes intervenant dans l'équation (19), nous supposons que les vibrations peuvent être modélisées à partir d'oscillateurs harmoniques (OH). Dans ce cas, l'énergie associée à un mode de vibration ω est donnée par [Cramer (2004)] :

$$E_{\omega} = \sum_{j=0}^{\infty} h\omega \left(\frac{1}{2} + j \right) \quad (20)$$

En choisissant le zéro de l'énergie à partir du premier niveau vibrationnel (c'est-à-dire en n'incluant pas la ZPE), cette dernière est donnée, pour le mode de vibration ω , par :

$$q_{vib,\omega}^{OH} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{\frac{-jh\omega}{k_B T}} \quad (21)$$

L'équation (22) est une série géométrique convergente, qui peut être exprimée par :

$$q_{vib,\omega}^{OH} = \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\omega}{k_B T}}} \quad (22)$$

Finalement, la fonction de partition globale est le produit des fonctions de partition de chaque mode de vibration [équation (21)] et est donnée par l'équation (23) :

$$q_{vib} = \prod_{i=1}^F \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\omega_i}{k_B T}}} \quad (23)$$

où ω_i est la fréquence de vibration harmonique du mode i , F est le nombre de modes de vibration : $3N-6$, pour une molécule non-linéaire ; $3N-5$, pour une molécule linéaire et $3N-7$, pour un état de transition³.

2.2. Cinétique de réaction et constantes de vitesse

La connaissance des grandeurs thermodynamiques pour les réactifs, l'état de transition et les produits, permet de calculer les constantes de vitesse directes et inverses d'un processus élémentaire en appliquant la théorie de l'état de transition (TST).

2.2.1. Théorie de l'état de transition (TST)

La théorie de l'état de transition ou théorie du complexe activé a été développée simultanément en 1935 par Eyring d'une part et par Evans et Polanyi d'autre part [Eyring (1935) et Laidler et King (1983)]. Cette théorie, largement utilisée dans le domaine de la combustion, permet de donner une expression de la constante vitesse [Laidler et King (1983) et Scacchi et al. (2011)] à partir d'une formulation dite « thermodynamique » et en utilisant les résultats de la mécanique statistique. Cette théorie introduit la notion fondamentale d'état de transition ou complexe activé (TS), structure intermédiaire entre le(s) réactif(s) et le(s) produit(s) et positionnée au point selle sur le chemin réactionnel (**Figure II-1**).

³ Dans le cas où le zéro de l'énergie est pris au minimum de la courbe d'énergie potentielle, la fonction de partition de vibration s'écrit $q_{vib} = \prod_{i=1}^F \frac{e^{\frac{-h\omega_i}{2k_B T}}}{1 - e^{\frac{-h\omega_i}{k_B T}}}$ et contient déjà l'énergie de point zéro (ZPE). Cette convention est celle utilisée dans le logiciel Gaussian 09.

Une autre formulation de la théorie du complexe activé peut-être donnée à partir de la notion de « surface de division ». En effet, l'état de transition peut-être interprété, dans l'espace des configurations, comme une surface qui sépare (ou divise) les réactifs des produits et qui passe par le point selle [Truhlar et Garrett (1980)].

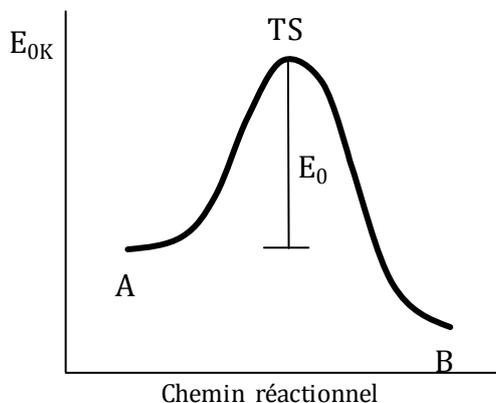


Figure II-1. Chemin réactionnel associé à une réaction unimoléculaire $A \rightarrow B$.

Dans le cas d'un processus unimoléculaire, la constante de vitesse à haute pression peut s'écrire sous la forme :

$$k_{\infty}(T) = L \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}(T)}{Q_R(T)} \exp \left[-\frac{V^{\ddagger}}{RT} \right] \quad (24)$$

avec h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, Q_{TS} et Q_R les fonctions de partition, respectivement, de l'état de transition et du réactif, T la température, V^{\ddagger} la différence d'énergie entre l'état de transition et le réactif à 0 K, et L le facteur statistique sur lequel nous reviendrons au paragraphe 2.2.3. Il convient de noter que selon la convention choisie pour calculer la fonction de partition de vibration, le calcul de V^{\ddagger} va inclure ou non l'énergie de point zéro (ZPE). D'autre part, des risques de confusion peuvent se produire pour les unités dans le cas d'un processus bimoléculaire. En effet, dans ce cas, l'équation (24) s'écrit :

$$k_{\infty}(T) = L \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}(T)}{Q_{R1}(T)Q_{R2}(T)} \exp \left[-\frac{V^{\ddagger}}{RT} \right] \quad (25)$$

où R_1 et R_2 représentent les réactifs. Même si les fonctions de partition sont des grandeurs sans dimension, il convient de signaler que la constante de vitesse bimoléculaire s'exprime en $\text{concentration}^{-1} \text{ s}^{-1}$. $\frac{k_B T}{h}$ a la dimension d'une fréquence (s^{-1}), et la fonction de partition de translation dépend du volume V [équation (15)]. Les unités obtenues pour $k_{\infty}(T)$ dépendront donc de celles utilisées pour exprimer ce volume⁴.

Les constantes de vitesses représentées par les équations (24) et (25) sont généralement exprimées à partir d'une loi d'Arrhenius modifiée à trois paramètres du type :

⁴ En règle générale, on exprime un volume molaire ou moléculaire. En utilisant l'équation (15), avec $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, T en K et P en Pascal, la constante de vitesse sera exprimée en $\text{molécule m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

$$k_{\infty} = A \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^n \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (26)$$

où A , n et E sont les paramètres d'Arrhenius et k_{∞} correspond à la constante de vitesse à haute pression. T_{ref} correspond à une température de référence et est souvent prise égale à 1 K ou 298 K.

Dans le cadre de la thèse, les constantes de vitesses ont été ajustées sur ce modèle pour des températures comprises entre 500 et 1000 K, l'erreur obtenue en modélisant la constante de vitesse à partir de l'équation (26) ne dépassant pas 5%.

Si la théorie de l'état de transition conventionnelle est très largement utilisée, elle peut présenter deux inconvénients :

- Dans la TST conventionnelle, l'état de transition est systématiquement localisé au point selle sur la surface d'énergie potentielle. Cette hypothèse n'est pas toujours valide, notamment à haute température où les effets entropiques peuvent conduire à une localisation différente du TS, conduisant alors à une surestimation de la constante de vitesse [Truhlar et Garrett (1980)]. En d'autres termes dans la TST conventionnelle, la surface de division est choisie uniquement à partir de critères « énergétiques ». La solution utilisée pour améliorer la précision des constantes de vitesse consiste alors à optimiser cette surface de division en prenant en compte les effets entropiques, c'est-à-dire en optimisant la position de cette surface afin de maximiser l'enthalpie libre d'activation $\Delta^{\circ}G^{\ddagger}(T)$ et donc minimiser la constante de vitesse. On parle alors de théorie de l'état de transition généralisée et les méthodes correspondantes sont connues sous le nom de méthodes variationnelles. Cependant, cette approche n'a pas été prise en compte dans le cadre de cette étude, étant donné le nombre important d'états de transition envisagé et le nombre de calculs à effectuer pour mettre en œuvre cette procédure. D'autre part, des études réalisées par Dibble et al. [Kuwata et al. (2007) et Zhang et Dibble (2011)] sur des réactions d'isomérisation et d'élimination de HO_2^{\bullet} pour des radicaux peroxy ont montré que les effets étaient très faibles aux températures étudiées (moins de 3% entre 500 et 1000 K).
- Un autre aspect non pris en compte dans la théorie de l'état de transition conventionnelle est l'effet tunnel. L'effet tunnel désigne la propriété que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour la franchir. La probabilité dépend exponentiellement de la masse de la particule ce qui implique que l'effet tunnel est beaucoup plus important pour les réactions impliquant des atomes légers comme l'hydrogène. L'effet tunnel a donc tendance à augmenter la valeur de la constante de vitesse calculée à partir de la théorie de l'état de transition. Le paragraphe 2.2.2 donne un aperçu plus détaillé des approches utilisées fréquemment pour traiter ce problème ainsi que celle retenue dans cette étude.

2.2.2. Prise en compte de l'effet tunnel

Dans le cas d'un système unidimensionnel, la correction de l'effet tunnel, appelé facteur de transmission ($\kappa(T)$), est dépendante de la forme globale du chemin réactionnel. Elle dépend ainsi des barrières de réactions directe et inverse, ainsi que de la fréquence imaginaire (ν^{\ddagger}) qui intervient dans le calcul de la largeur de la barrière. Plusieurs approches ont été proposées pour prendre en compte l'effet tunnel à une dimension. Ces méthodes consistent à

résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant une barrière de potentiel appropriée pour laquelle des solutions analytiques de la fonction d'onde peuvent être déterminées. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de remonter à un coefficient de transmission. Les barrières de potentiel sont souvent assimilées à des barrières paraboliques symétriques ou encore à un potentiel dit « d'Eckart » [Eckart (1930)].

Parmi les formes courantes utilisées pour prendre en compte l'effet tunnel, nous pouvons citer la correction de Wigner [Elm et al. (2013)] :

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} (\beta h v^\ddagger)^2 \quad (27)$$

Cette correction est très utilisée dans la littérature pour sa simplicité car elle ne nécessite que la connaissance de la valeur de la fréquence imaginaire. Cependant, la correction de Wigner ne fonctionne bien que pour des valeurs de $\text{Im}(v^\ddagger) \ll \frac{k_B T}{h}$ [Cramer (2004)].

D'autres approches ont été proposées pour améliorer la précision du facteur de transmission et prennent en compte des barrières de potentiel paraboliques non symétriques (prise en compte de l'endo ou de l'exothermicité de la réaction). Ainsi, Skodje et Truhlar (1981) ont proposé une formulation de $\kappa(T)$ à partir des travaux de Bell (1959).

$$\kappa(T) = \begin{cases} \frac{\beta\pi/\alpha}{\sin(\beta\pi/\alpha)} - \frac{\beta}{\alpha - \beta} e^{[(\beta-\alpha)(\Delta V^\ddagger - V)]} & \text{pour } \beta \leq \alpha \\ \frac{\beta}{\beta - \alpha} [e^{[(\beta-\alpha)(\Delta V^\ddagger - V)]} - 1] & \text{pour } \alpha \leq \beta \end{cases} \quad (28)$$

avec $\alpha = \frac{2\pi}{h \text{Im}(v^\ddagger)}$ et $\beta = \frac{1}{k_B T}$. ΔV^\ddagger est la différence d'énergie potentielle (incluant la ZPE) entre la structure du TS et le réactif. $V = 0$ pour une réaction exothermique et pour une réaction endothermique, V correspond à la différence d'énergie (incluant la ZPE) entre les réactifs et les produits à 0 K.

Cette approche reste assez simple à utiliser et donne généralement de meilleurs résultats que la méthode de Wigner. Cependant, pour les températures les plus basses ($T < 500$ K), les valeurs du coefficient de transmission peuvent s'écarter fortement des valeurs calculées à partir de méthodes plus précises (méthodes multidimensionnelles).

La prise en compte de l'effet tunnel peut encore être améliorée en considérant une barrière de potentiel plus réaliste permettant de reproduire le comportement asymptotique d'une surface d'énergie potentielle unidimensionnelle (à l'inverse d'une fonction parabolique). Cela peut être fait en utilisant la correction d'Eckart (1930) qui postule une barrière de potentiel de la forme :

$$V_{\text{Eckart}}(s) = \frac{A e^{2\pi s/L}}{1 + e^{2\pi s/L}} + \frac{B e^{2\pi s/L}}{(1 + e^{2\pi s/L})^2} \quad (29)$$

s représente la coordonnée de réaction et L est une longueur caractéristique. A correspond à la différence des énergies d'activation directe et inverse à 0 K. B est donné par l'expression :

$$B = \left[(E_{dir})^{\frac{1}{2}} + (E_{inv})^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (30)$$

où E_{dir} et E_{inv} représentent, respectivement, l'énergie d'activation directe et inverse à 0 K (incluant la ZPE).

Le coefficient de transmission est ensuite obtenu par résolution de l'équation de Schrödinger et prend la forme suivante :

$$\Gamma_{Eckart}(E) = \frac{\cosh(a+b) - \cosh(a-b)}{\cosh(a+b) + \cosh(d)} \quad (31)$$

où a , b et d sont des expressions assez complexes définies par des équations disponibles dans la littérature et dépendant notamment de l'énergie potentielle et de la masse réduite [Eckart (1930), Garrett et Truhlar (1979) et Johnston et Heicklen (1962)]. La convolution de $\Gamma_{Eckart}(E)$ par une distribution de Boltzmann permet finalement d'obtenir l'expression du coefficient de transmission en fonction de la température [Zhang et Dibble (2011)].

$$\kappa(T) = \frac{e^{-E_{dir}/k_B T}}{k_B T} \int_0^{\infty} \Gamma_{Eckart}(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (32)$$

Cette méthode est très performante pour les réactions de combustion. À titre d'exemple nous pouvons citer le travail réalisé par Sirjean *et al.* (2012) sur les réactions d'isomérisation des radicaux n-alkyles (**Figure II-2**).

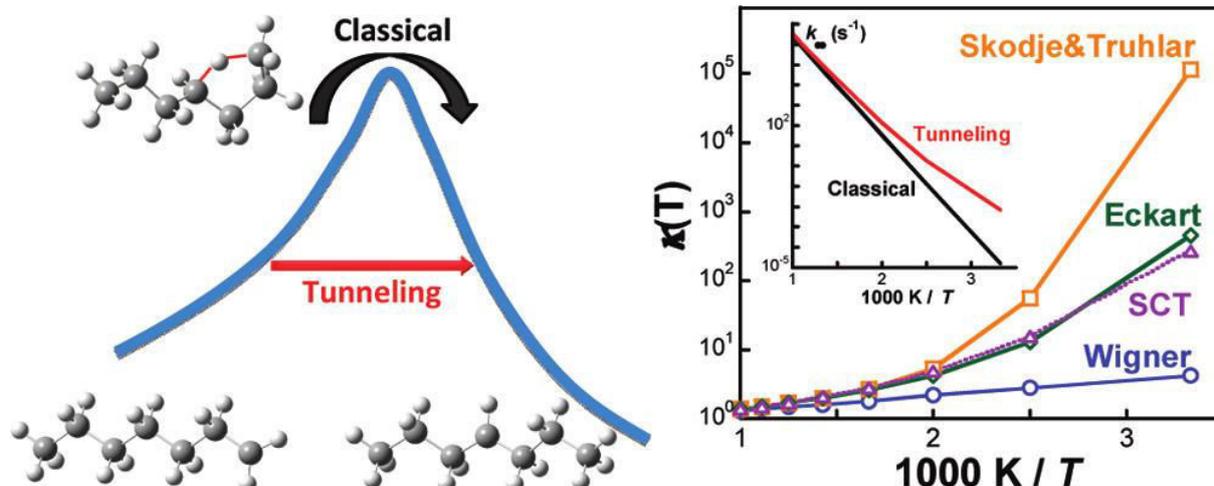


Figure II-2. Effet tunnel pour la réaction d'isomérisation d'un radical n-alkyle et comparaison avec les approximations décrites précédemment [Sirjean *et al.* (2012)]. La méthode multidimensionnelle SCT (pour Small Curvature Tunneling) peut être considérée ici comme la méthode de référence.

La **Figure II-2** montre clairement un bon accord entre la méthode d'Eckart 1-D et une méthode multidimensionnelle de référence (SCT), tandis que les méthodes de Wigner et de Skodje et Truhlar, respectivement, sous-estime et surestime le facteur de transmission.

D'autres études réalisées sur les réactions d'isomérisation du radical n-propylperoxy [Zhang *et Dibble* (2011)] ou sur les réactions d'isomérisation des radicaux hydroperoxyalkylperoxy [Hu *et Dibble* (2013)] ont montré une bonne précision de la méthode d'Eckart 1-D par rapport à des méthodes multidimensionnelles.

La méthode d'Eckart 1-D a déjà été utilisée au laboratoire lors de la thèse réalisée par *M. Cord (2012)* et portant sur l'étude de l'oxydation des alcanes. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'utiliser, à nouveau, cette approche compte tenu de sa bonne précision pour des températures comprises entre 500 et 1000 K. La constante de vitesse issue de la théorie de l'état de transition conventionnelle s'écrit alors pour une réaction unimoléculaire :

$$k_{\infty}(T) = \kappa(T)L \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}(T)}{Q_R(T)} \exp\left[-\frac{V^{\ddagger}}{RT}\right] \quad (33)$$

où $\kappa(T)$ représente l'effet tunnel (facteur de transmission) calculée à partir de la méthode d'Eckart.

2.2.3. Quantification du facteur statistique (L) et prise en compte de la chiralité des espèces

La constante de vitesse déduite de la théorie de l'état de transition [équation (24) ou (25)] met en jeu un paramètre L appelé facteur statistique (ou *rpd* pour « Reaction Path Degeneracy »). Ce facteur L est défini de la façon suivante [*Fernández-Ramos et al. (2007)*] :

$$L = \frac{\sigma_R \times n_{TS}}{\sigma_{TS} \times n_R} \quad (34)$$

où σ_R et σ_{TS} représentent les symétries externes, respectivement, du réactif et de l'état de transition alors que n_R et n_{TS} correspondent au nombre de structures chirales correspondantes. Il convient de noter que l'utilisation du facteur statistique dans le calcul de la constante de vitesse nécessite d'ôter la symétrie externe dans la fonction de partition de rotation pour ne pas la compter deux fois [équation (18)]. Pour des molécules assez complexes comme celles étudiées au cours de la thèse, les symétries externes des réactifs et des TS sont généralement égales à 1 et leur détermination reste assez simple. En revanche, il nous semble utile d'aborder dans ce chapitre le problème de la détermination du nombre de molécules chirales (n_R ou n_{TS}) qui reste un problème toujours délicat à traiter. Nous allons prendre, à titre d'exemple, des molécules étudiées dans la thèse et montrer comment il est possible de comptabiliser le nombre de structures chirales correspondantes.

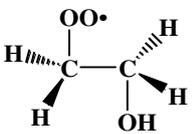
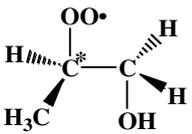
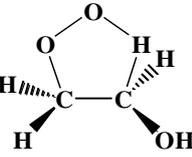
Une espèce chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image dans un miroir, contrairement à une molécule achirale. Dans le cas d'une espèce chirale, les deux formes obtenues sont appelées énantiomères et sont optiquement actives. Les espèces chirales peuvent avoir un ou plusieurs centres d'inversion. Dans les structures envisagées dans ce travail, les centres d'inversion sont représentés par des atomes de carbone asymétriques⁵.

Un autre point lié au dénombrement des structures chirales concerne le traitement des rotations internes. Deux cas doivent être distingués selon que l'on effectue un traitement harmonique ou un traitement en rotation libre (ou empêchée). Dans le premier cas, la structure obtenue par miroir est supposée figée et seules des opérations de symétries externes peuvent être envisagées pour superposer les structures étudiées. Dans le cas d'un traitement des rotations internes, par une approche de type rotation libre ou empêchée, les rotations autour des liaisons correspondantes sont susceptibles de faire passer la structure d'un conformère de

⁵ Un carbone substitué asymétriquement est un carbone tétraédrique qui possède quatre substituants de nature différentes.

rotation à un autre permettant ainsi une superposition. Le **Tableau II-1** donne trois exemples type de structures rencontrées dans l'oxydation des alcènes. Le radical A ne possède pas de carbone asymétrique. Dans le cas d'un traitement des rotations internes par une approche de type rotor libre ou empêché, le radical A et son image dans un miroir sont superposables du fait des rotations internes qui permettent de passer d'un conformère à l'autre. Dans le cas d'un traitement purement harmonique, les rotations internes sont décrites à partir d'oscillateurs harmoniques avec une barrière de potentiel infinie, ce qui interdit tout passage du radical A à son image dans un miroir ; dans ce cas il faut comptabiliser deux structures chirales.

Tableau II-1. Exemple de détermination du nombre d'isomères optiques du réactif (n_R) pour des rotors rigide et libre.

Structure	#C*	n_R	
		Oscillateur Harmonique	Traitement de Rotor
A 	0	2	1
B 	1	2	2
C 	0	2	2

Pour le radical B, la présence d'un carbone asymétrique conduit à deux configurations différentes ; l'image dans un miroir de la configuration B conduisant à une autre configuration B'. Ces deux configurations ne sont pas superposables et quel que soit le traitement choisi pour traiter les rotations internes, il existera deux structures chirales car le passage de l'une à l'autre nécessite des ruptures de liaisons.

Dans le cas de l'état de transition C (**Tableau II-1**), le nombre de structures chirales (n_{TS}) est égal à 2 quel que soit le type de traitement envisagé pour les rotations internes, car les atomes composant le cycle formé dans le TS sont non coplanaires et les rotations internes qui le composent sont supposées figées.

3. Correction de la fonction de partition par traitement des rotations internes – méthodes mono-structurales

Nous avons vu que la thermodynamique statistique pouvait être utilisée pour calculer l'enthalpie, la capacité calorifique et l'entropie de molécules en phase gazeuse à partir d'informations portant sur leur masse, leur géométrie ou encore leurs fréquences de vibration. Cependant, des erreurs significatives peuvent se produire sur le calcul de l'entropie et de la capacité calorifique si on utilise les procédures décrites précédemment pour le calcul des coefficients de partition de vibration.

La source principale d'erreur liée au calcul de la fonction de partition de vibration provient de l'utilisation de l'approximation harmonique (procédure présentée jusqu'ici) pour décrire certaines basses fréquences comme celles liées à des rotations internes. Dans une molécule, la rotation interne correspond à une rotation autour d'une liaison, d'un fragment de la molécule par rapport à l'autre [Ayala et Schlegel (1998)]. La modélisation de ce degré de liberté à partir d'un oscillateur harmonique peut conduire à une surestimation de la fonction de partition pour des basses fréquences ou à haute température (**Figure II-3**).

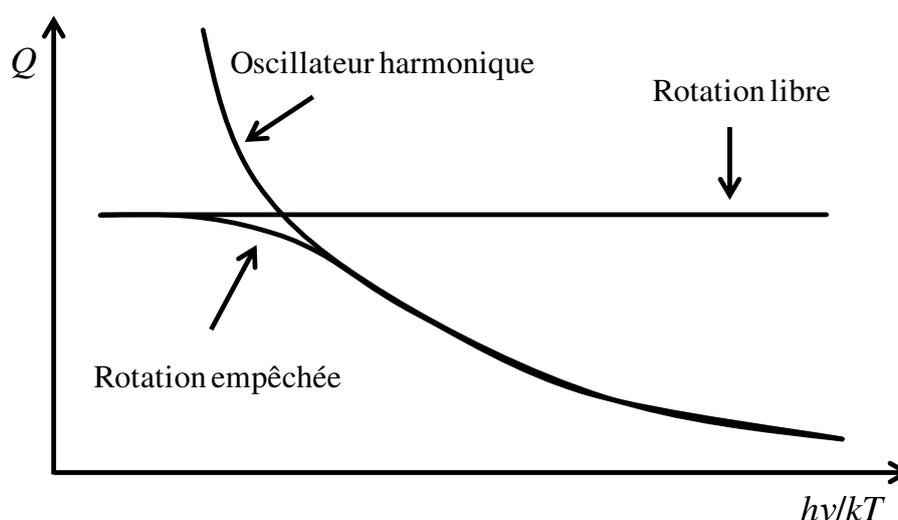


Figure II-3. Évolution de la fonction de partition pour un rotor libre, un rotor empêché ou un oscillateur harmonique en fonction de la fréquence [Ayala et Schlegel (1998)].

A l'opposé, il est possible de traiter les basses fréquences correspondant à des rotations internes à partir d'une rotation libre, c'est-à-dire sans barrière de potentiel. Dans ce cas, une expression analytique simple peut être obtenue pour la fonction de partition. Les contributions à l'énergie interne et à l'entropie peuvent alors être obtenues à partir des équations (35) et (36) [Pitzer et Gwinn (1942)].

$$U_{\text{rotor libre}} = \frac{1}{2}RT \quad (35)$$

$$S_{\text{rotor libre}} = R \left\{ \ln \left| \frac{(8\pi^3 I_{\text{int}} k_B T)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{\text{int}} h} \right| + \frac{1}{2} \right\} \quad (36)$$

où σ_{int} et I_{int} sont respectivement le nombre de symétrie interne et le moment d'inertie réduit du rotor libre.

Cependant, lorsque la rotation interne met en jeu une barrière non nulle (de l'ordre de $k_B T$) l'approximation du rotor libre devient très discutable et peut engendrer une erreur dans l'estimation de la fonction de partition (**Figure II-3**). Ce cas est très souvent rencontré pour les molécules organiques intervenant en combustion.

Plusieurs approches ont donc été proposées dans la littérature pour prendre en compte plus précisément l'effet des rotations internes sur le calcul de la fonction de partition. Ce problème est relativement complexe du fait des couplages qui peuvent exister entre les différents modes de vibrations ou de rotations. Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter quelques approches communément utilisées pour traiter les rotations internes et qui reposent toutes sur la notion de rotation empêchée.

3.1. Approximation de Pitzer et Gwinn

L'approximation de Pitzer et Gwinn est souvent utilisée pour prendre en compte les rotations empêchées [*Pitzer et Gwinn (1942)*] et a été implantée dans un certain nombre de codes de calculs comme le logiciel ChemRate [*Mokrushin et al. (2009)*], utilisé au laboratoire pour déterminer les données cinétiques et thermodynamiques à partir de résultats issus de calculs quantiques. Pitzer et Gwinn ont pu établir des tables répertoriant les solutions de l'équation de Schrödinger monodimensionnelle pour des rotations internes symétriques, décrites par le potentiel de torsion ($V_{rotor\ empêché}$) suivant [*Zheng et al. (2011a)*] :

$$V_{rotor\ empêché} = \frac{1}{2}V(1 - \cos M\theta) \quad (37)$$

où V est la barrière d'énergie potentielle associée au rotor symétrique et θ l'angle de torsion, M représente le nombre de minimas et correspond, dans le cas d'un rotor symétrique, à la symétrie du rotor. Ces tables permettent d'avoir très facilement accès à la contribution à l'entropie, la capacité calorifique ou encore l'énergie d'une rotation interne, modélisée comme une rotation empêchée. À titre d'exemple considérons la rotation du groupe méthyle du radical β -1-hydroxy-2-peroxypropyle (**Figure II-4**).

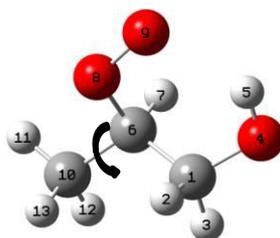


Figure II-4. Rotation du groupe méthyle du radical β -1-hydroxy-2-peroxypropyle

L'évolution de l'énergie électronique en fonction de l'angle de torsion a été calculée au niveau B3LYP/cbsb7, avec un pas de rotation égal à 10° .

La **Figure II-5** montre une périodicité de 3, en accord avec la symétrie du groupement méthyle ($\sigma_{int} = 3$), ainsi qu'une barrière de potentiel de $2,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Le traitement de cette rotation interne par la méthode de Pitzer et Gwinn et à l'aide du logiciel ChemRate

[Mokrushin *et al.* (2009)], conduit à une augmentation de l'entropie à 700 K, de $0,31 \text{ cal mol}^{-1}$ par rapport à l'approximation de l'oscillateur harmonique.

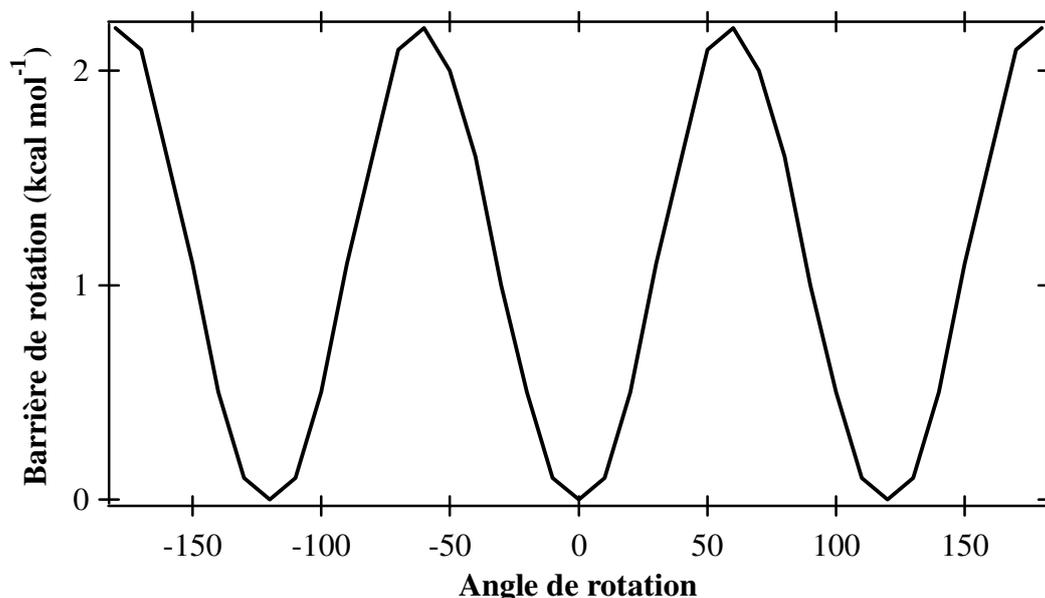


Figure II-5. Scan relaxé de la rotation du groupe méthyle du radical β -1-hydroxy-2-peroxypropyle.

Cette approche, développée pour des rotors symétriques, donne généralement de très bons résultats. En revanche, l'utilisation de cette méthode pour le traitement des rotations internes non-symétriques pose un problème car l'équation (37) ne permet plus de représenter correctement le profil de la barrière de rotation. La solution généralement utilisée consiste alors à choisir une barrière de potentiel moyenne [Zheng *et al.* (2011a)] ou encore à utiliser la valeur la plus élevée [Cord (2012) et Lin *et al.* (2008)]. Par exemple, la rotation autour de la liaison C_1-C_6 du radical β -1-hydroxy-2-peroxypropyle (Figure II-4), présente 3 pics non-symétriques, avec une hauteur de barrière maximale égale à $8,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Figure II-6). La valeur moyenne de la barrière de potentiel peut-être estimée, quant-à-elle, à $6,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Le traitement de cette rotation interne conduit à un écart entre les deux traitements d'environ $0,4 \text{ cal mol}^{-1}$ sur la valeur de l'entropie à 700 K, ce qui représente une différence notable.

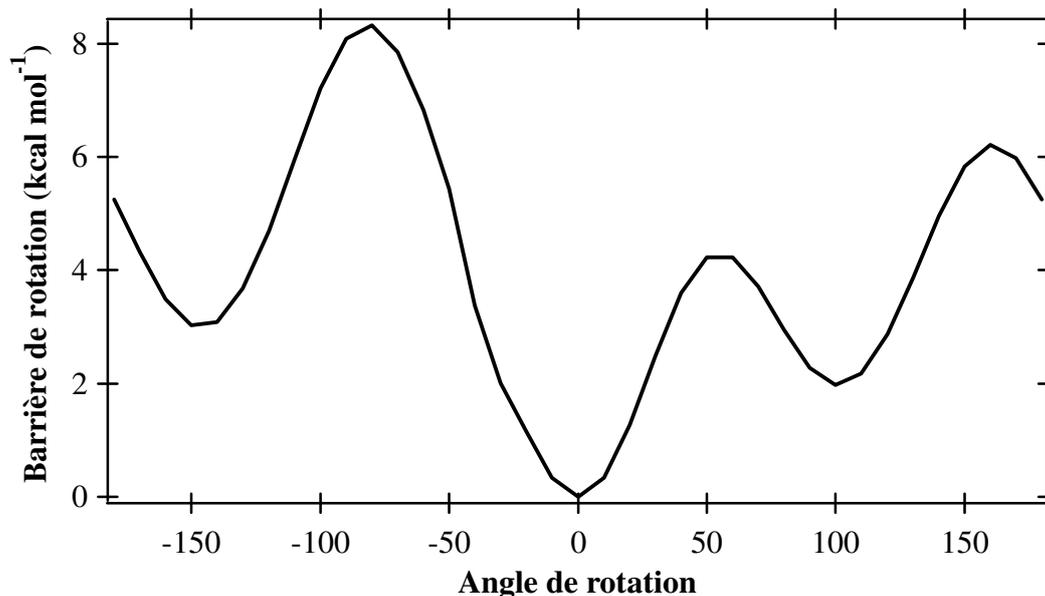


Figure II-6. Scan relaxé du rotor C_1-C_6 du radical β -1-hydroxy-2-peroxypropyle

Pour faire face à ce problème, un traitement plus adéquat des rotations internes non-symétriques semble nécessaire. Une approche possible consiste à utiliser la méthode 1-DHR (« one-dimensional hindered rotor ») [Pfaendtner et al. (2007)].

3.2. Méthode 1-DHR

Cette méthode permet de prendre en compte des rotations internes non-symétriques en résolvant l'équation de Schrödinger [équation (38)] sur la base de l'évolution réelle de l'énergie potentielle en fonction de l'angle de torsion [Lin et al. (2008)].

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_{red}} \frac{d^2}{d\theta^2} \Psi + V(\theta)\Psi = E\Psi \quad (38)$$

où I_{red} est le moment d'inertie réduit pour la rotation empêché et $V(\theta)$ est le potentiel correspondant.

$V(\theta)$ est généralement modélisé à partir d'une série de Fourier en utilisant les résultats de scans relaxés, calculés à l'aide d'un logiciel de chimie quantique comme Gaussian, pour chaque rotor empêché :

$$V(\theta) = a_0 + \sum_{k=1}^n [a_k \cos k\theta + b_k \sin k\theta] \quad (39)$$

Les énergies ϵ_i , des différents niveaux rotationnels sont calculées à partir de l'équation (38) et sont utilisées pour déterminer la fonction de partition [équation (40)].

$$q_{1-DHR,j} = \frac{1}{\sigma_{int}} \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (40)$$

où $q_{1-DHR,j}$ représente la fonction de partition de la rotation interne j , σ_{int} correspond à la symétrie du rotor et g_i est la dégénérescence du niveau rotationnel i .

Une fois les fonctions de partition pour chaque rotor connues, les propriétés thermodynamiques peuvent être facilement calculées en utilisant les équations présentées au paragraphe 2.1. Les grandeurs thermodynamiques globales sont donc obtenues en ajoutant l'ensemble des contributions des rotations empêchées à partir de l'équation (40), tandis que leur contribution dans la fonction de partition de vibration harmonique est enlevée.

Si la méthode 1-DHR permet de mieux rendre compte de la rotation interne, il subsiste souvent un problème lié à l'identification de la fréquence de vibration correspondant à la rotation interne empêchée. En effet, l'analyse en modes normaux réalisée par le logiciel Gaussian conduit la plupart du temps à un couplage entre les différents mouvements internes de la molécule. Ainsi, le mode de vibration identifié comme une rotation interne ne correspondant pas forcément à une rotation pure mais se trouve « contaminée » par d'autres mouvements qui peuvent être d'autres torsions, des variations d'angles (bend) ou encore de liaisons (stretch). En enlevant la contribution de cette vibration à la fonction de partition correspondante et en la remplaçant par une fonction de partition de rotation, on commet donc une erreur car on enlève aussi des contributions liées à d'autres mouvements. Un certain nombre d'approches ont été proposées pour prendre en compte ce phénomène [Sharma et al.

(2010), Vansteenkiste et al. (2006) et Zheng et al. (2011a)]. Ces méthodes nécessitent, soit de retravailler sur la matrice des constantes de force pour séparer les vibrations de faibles amplitudes des rotations internes [Sharma et al. (2010) et Zheng et al. (2011a)], soit de recalculer la contribution harmonique associée à la rotation interne « pure » [Vansteenkiste et al. (2006)]. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi, d'utiliser cette dernière approche qui a été appliquée avec succès par Welz et al. (2008), dans le cas de la décomposition unimoléculaire du radical cyclohexoxyle.

Dans cette approche, la fonction de partition « découplée » est exprimée comme suit :

$$Q_{1-DHRU} = Q_{OH} \prod_{j=1}^N \frac{q_{1-DHR,j}}{q_{OH,j}} \quad (41)$$

où Q_{OH} est la fonction de partition totale dans l'approximation de l'oscillateur harmonique et calculable à partir de logiciels comme Gaussian ou ChemRate, $q_{1-DHR,j}$ est la fonction de partition du rotor interne de mode j traité à partir de la méthode 1-DHR vue précédemment [équation (40)]. Enfin, $q_{OH,j}$ est la fonction de partition harmonique, associée à la rotation interne considérée. De cette manière, il n'est plus nécessaire de « choisir » une fréquence de vibration issue de l'analyse en modes normaux mais simplement de la recalculer sur la base du potentiel de rotation ($V(\theta)$) obtenu à partir d'un scan relaxé (**Figure II-6**). Pour pouvoir calculer $Q_{OH,j}$, on se place au minimum de la fonction $V(\theta)$ et on calcule la fréquence harmonique à partir de la constante de force selon :

$$\omega_j = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{I_{red,j}} \left(\frac{d^2V(\theta)}{d\theta^2} \right)_{min} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (42)$$

où $I_{red,j}$ correspond au moment d'inertie réduit du rotor j et calculé à partir du logiciel ChemRate.

Dans le cadre de ce travail, nous avons systématiquement utilisé cette méthode, appelée méthode « 1-DHR-U » afin d'améliorer le traitement des rotors empêchés. Ce traitement reste cependant complexe à mettre en œuvre manuellement et il est apparu nécessaire d'informatiser cette procédure en développant un logiciel adéquat (cf. § 5).

4. Prise en compte des méthodes multi-structurales pour le calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques

L'approche présentée précédemment permet un traitement relativement précis des rotations internes en tenant compte de la barrière de rotation réelle, et en évitant d'éventuels couplages avec d'autres modes de vibrations (ou de rotations). En revanche, l'analyse se fait toujours en partant de la conformation la plus stable à 0 K, c'est-à-dire celle obtenue sur le minimum global de la surface d'énergie potentielle. Le traitement des rotations internes à partir de cette conformation permet de décrire plusieurs autres conformations (à travers les différents puits accessibles par rotation interne) mais ne peut généralement pas les décrire toutes. Cependant, la prise en compte de l'ensemble des conformations permettrait d'améliorer, dans certains cas, la précision des grandeurs cinétiques ou thermodynamiques calculées [Klippenstein et al. (2014)]. Ainsi, Sharma et al. (2010) ont montré des différences non négligeables dans le calcul de grandeurs thermodynamiques (S_{298K}° , $\Delta_f H_{298K}^{\circ}$, C_p°) pour des radicaux hydroperoxyalkylperoxy ($\bullet\text{OOQOOH}$) dérivés d'alcane. Pour ces radicaux, la présence de liaisons hydrogènes génère une stabilisation qui peut dépasser 3 kcal mol⁻¹. En revanche, l'entropie des conformations présentant une liaison hydrogène est nettement plus faible, du fait d'une structure quasi-cyclique qui minimise l'entropie avec des écarts qui peuvent atteindre 8 cal mol⁻¹ K⁻¹. Dans ces conditions, on peut se demander si la prise en compte de l'ensemble des conformations n'est pas nécessaire.

Dans cette partie, nous présentons un nouveau type de traitement des rotations internes : les méthodes multi-structurales (MS) développées par l'équipe de Truhlar [Yu et al. (2011a) et Zheng et al. (2011a et 2011b)]. Ces méthodes considèrent, à la base, l'ensemble des conformations associées à une structure moléculaire pour en déduire les grandeurs thermodynamiques (S_{298K}° , $\Delta_f H_{298K}^{\circ}$, C_p°) « moyennes », c'est-à-dire tenant compte de l'ensemble des structures possibles, obtenues par des rotations internes. Ces études ont donné lieu à la création d'un logiciel nommé MSTor [Zheng et al. (2012)], qui permet de calculer les fonctions de partition ainsi que les grandeurs thermodynamiques comme l'énergie libre, l'enthalpie, l'entropie et la capacité calorifique en utilisant une approche multi-structurale. Ces méthodes ont été appliquées avec succès sur un certain nombre de systèmes d'intérêt en combustion comme l'isomérisation du radical pentyle [Yu et al. (2011a)], la dissociation des liaisons C-H de l'hexane et de l'isohexane [Zheng et al. (2011b)] ou encore le calcul des grandeurs thermodynamiques du 1-butanol, du 2-méthyl-1-propanol et du butanal [Seal et al. (2012)].

Plusieurs niveaux d'approximations ont été pris en compte dans ce logiciel [Zheng et al. (2011a et 2011b)] pour calculer la fonction de partition rovibrationnelle globale associée à l'ensemble des conformations.

Le premier niveau de calcul considère l'approximation harmonique locale (MS-LH). Les fonctions de partition pour l'ensemble des conformations sont calculées séparément dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide et la fonction de partition globale s'écrit alors :

$$Q_{con-rovib}^{MS-LH} = \sum_{j=1}^J n_j^{iso-opt} Q_{rot,j} \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right) Q_j^{OH} \quad (43)$$

où j représente une conformation particulière, J est le nombre totale de conformations, le terme « con-rovib » signifie que la fonction de partition calculée est le produit de la fonction de partition vibrationnelle (Q_j^{OH}) et rotationnelle ($Q_{rot,j}$) associée à la structure j . Cette dernière inclus, par ailleurs, la symétrie de la rotation interne, σ_r , dans le dénominateur et calculée à partir de l'équation (18). Q_j^{OH} est la fonction de partition vibrationnelle de la structure j . $n_j^{iso-opt}$ représente le nombre de structures chirales (isomères optiques) avec le même décompte que celui présenté au paragraphe 2.2.3. U_j représente l'énergie relative de la structure j par rapport à la conformation d'énergie minimale à 0 K et n'incluant pas la ZPE. Cette dernière est directement intégrée dans le calcul de la fonction de partition harmonique Q_j^{OH} à partir de l'expression :

$$Q_j^{OH} = \prod_{i=1}^F \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_{j,i}}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{j,i}}{k_B T}}} \quad (44)$$

Le deuxième niveau de calcul (MS-T) considère un traitement anharmonique des vibrations correspondant à des rotations internes. L'équation (43) est alors remplacée par l'équation (45).

$$Q_{con-rovib}^{MS-T} = \sum_{j=1}^J n_j^{iso-opt} Q_{rot,j} \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right) Q_j^{OH} Z_j \prod_{\tau=1}^t f_{j,\tau} \quad (45)$$

Dans cette expression, $f_{j,\tau}$ est une fonction qui prend en compte l'effet des rotations internes (au total t rotations internes) sur la fonction de partition globale, pour une conformation j donnée. L'hypothèse de base pour calculer $f_{j,\tau}$ est celle proposée par *Pitzer et Gwinn (1942)*, à savoir que la fonction de partition quantique pour les rotations empêchées peut être exprimée à partir de la fonction de partition quantique harmonique et du rapport entre les fonctions de partitions de rotations et de vibrations calculées à partir d'une approche classique selon :

$$Q_{j,rotations}^{quantique} \approx Q_{j,harmonique}^{quantique} \frac{Q_{j,rotations}^{classique}}{Q_{j,harmonique}^{classique}} = Q_j^{OH} \frac{Q_{j,rotations}^{classique}}{Q_{j,harmonique}^{classique}} \quad (46)$$

Ainsi, $f_{j,\tau}$ est donné par :

$$f_{j,\tau} = \frac{Q_{j,rotations}^{classique}}{Q_{j,harmonique}^{classique}} \quad (47)$$

La fonction de partition de rotation calculée par une approche classique peut s'exprimer à partir de la fonction de partition associée à un rotor libre et en tenant compte d'une barrière de rotation $W_{j,\tau}$ pour traduire le fait que la rotation est empêchée. Cette barrière est décrite à partir d'un potentiel de rotation symétrique, similaire à celui décrit dans le paragraphe 3.1 [équation (37)]. Pour ces barrières de potentiel symétriques, il est possible d'estimer la hauteur $W_{j,\tau}$ à partir d'une expression analytique simple [équation (48)] :

$$W_{j,\tau} = \frac{2I_{j,\tau}\bar{\omega}_{j,\tau}^2}{M_{j,\tau}^2} \quad (48)$$

où $I_{j,\tau}$ représente le moment d'inertie de la rotation interne, $M_{j,\tau}$, le nombre de minimum et $\bar{\omega}_{j,\tau}$ la fréquence de torsion associée à la rotation interne τ . Au final, la prise en compte des fonctions de partitions classique pour les rotations internes et les vibrations harmoniques dans l'équation (47) conduit à une expression de $f_{j,\tau}$ donnée par :

$$f_{j,\tau} = \frac{\bar{\omega}_{j,\tau} \sqrt{\frac{2\pi I_{j,\tau}}{k_B T}}}{M_{j,\tau}} e^{\left(\frac{-\hbar W_{j,\tau}}{2k_B T}\right)} I_0\left(\frac{\hbar W_{j,\tau}}{2k_B T}\right) \quad (49)$$

I_0 représente une fonction de Bessel modifiée [Zheng et al. (2011a)] qui tend vers 1 lorsque la température tend vers 0 K, permettant à $f_{j,\tau}$ de tendre aussi vers 1. De cette façon la fonction de partition dans l'approximation MS-T [équation (45)] devient égale à la fonction de partition purement harmonique [équation (43)] et permet de garder une cohérence de l'approche MS-T à basse température.

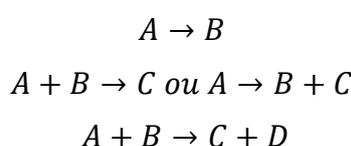
Le facteur Z_j qui intervient dans l'équation (45) est un facteur empirique qui permet de s'assurer que la fonction de partition $Q_{con-rovib}^{MS-T}$ atteint une valeur correcte lorsque $T \rightarrow \infty$ (sachant que Z_j tend vers 1 quand $T \rightarrow 0$). Ce facteur empirique, tient compte, notamment, du couplage existant à haute température entre les différents moments d'inertie intervenant dans la fonction de partition de rotation. Il convient de noter que dans la dernière version de ce logiciel [Zheng et Truhlar (2013)], une approche, nommée MS-T(C) a été développée afin de prendre en compte ces couplages directement, sans introduire ce facteur empirique Z_j .

Ces méthodes multi-structurales peuvent être appliquées à des molécules possédant de multiples torsions, couplées les unes avec les autres ou avec d'autres modes de vibration. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé le logiciel MS-Tor afin de comparer les résultats obtenus avec l'approche 1-DHR-U qui n'est appliquée qu'à la conformation d'énergie minimale (cf. chapitre III). Cependant, l'approche multi-structurale étant très lourde à mettre en œuvre, nous avons uniquement abordé les réactions d'isomérisation à 5 centres des radicaux HOROO•.

5. Présentation du logiciel THERMROT

Comme cela a été souligné dans le paragraphe 3, la méthode 1-DHR-U a été systématiquement employée pour améliorer le traitement des rotors empêchés. Ce traitement reste cependant complexe à mettre en œuvre manuellement et il est apparu nécessaire d'informatiser cette procédure en développant un logiciel adéquat. Ce paragraphe a pour but de présenter, succinctement, le logiciel THERMROT qui a été développé en collaboration avec Roda Bounaceur, Ingénieur de Recherche au CNRS et membre du laboratoire.

L'objectif du logiciel THERMROT consiste à prendre en compte les rotations internes dans le calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques d'une réaction élémentaire, en utilisant les méthodes 1-DHR ou 1-DHR-U. Pour cela plusieurs types de processus élémentaires peuvent être pris en compte :



Il convient de noter que ce logiciel est en cours de développement et un certain nombre de modifications ou d'ajouts restent nécessaires pour parfaire son fonctionnement et le rendre plus autonome.

Le logiciel THERMROT a été initialement conçu afin de modifier les grandeurs thermodynamiques d'une espèce ou encore la constante de vitesse d'une réaction, par rapport aux valeurs obtenues dans l'approximation purement harmonique⁶. D'une façon générale, le logiciel THERMROT fonctionne sous Windows avec une interface graphique permettant à l'utilisateur d'introduire un certain nombre d'informations⁷ :

- facteur d'échelle (scaling factor),
- symétrie externe et nombre d'isomères optiques,
- moments d'inertie réduits pour les rotations internes,
- paramètres cinétiques des constantes de vitesse dans l'approximation harmonique,
- enthalpie de formation à 298 K.

D'autres données sont, quant-à-elles, automatiquement lues à partir de fichiers de sortie Gaussian [*Frisch et al. (2009)*] correspondant à un calcul de fréquences ou encore à des scans relaxés :

- fréquences harmoniques,

⁶ Les grandeurs thermodynamiques ou cinétiques calculées dans l'approximation harmonique ont été systématiquement calculées à partir du logiciel ChemRate [*Mokrushin et al. (2009)*].

⁷ Certaines informations comme les moments d'inertie réduits pour les rotations internes ou encore les paramètres cinétiques sont obtenus à partir du logiciel ChemRate.

- barrières de rotation pour chaque rotation interne en fonction de l'angle de rotation,
- dégénérescence électronique,
- moments d'inertie de la molécule,
- masse atomique.

Le principe de ce logiciel consiste à calculer les modifications apportées aux constantes de vitesses ainsi qu'aux données thermodynamiques en déterminant les écarts obtenus en 1-DHR ou 1-DHR-U, par rapport au modèle purement harmonique. Au final, le logiciel permet de récupérer les valeurs de l'entropie (S°), de la capacité calorifique (C_p°) ainsi que de l'énergie thermique ($E = E_{rot} + E_{vib} + E_{trans}$) d'une espèce, à différentes températures, avec un traitement des rotors utilisant les méthodes précédemment citées. Dans le cas d'une étude cinétique, THERMROT fournit, par ailleurs, les paramètres cinétiques sous la forme d'une loi d'Arrhenius modifiée à trois paramètres ainsi que les polynômes NASA pour les réactifs et les produits de la réaction.

5.1. Calcul des grandeurs thermodynamiques dans l'approximation 1-DHR

À partir des données fournies par l'utilisateur et celles récupérées dans les fichiers de sortie de Gaussian, les grandeurs thermodynamiques dans l'approximation purement harmoniques ($E_{OH}^\circ, S_{OH}^\circ, C_{p,OH}^\circ$) sont calculées à partir des formules présentées au paragraphe 2.1 pour un domaine de température défini au préalable.

Dans le cas de la méthode 1-DHR, il est nécessaire d'identifier les vibrations particulières assimilables à des rotations internes et issues du calcul de fréquence (calcul Gaussian). Après avoir sélectionné les vibrations correspondantes dans le logiciel THERMROT, la contribution particulière de ces vibrations aux grandeurs thermodynamiques ($E_{OH,vib}^\circ, S_{OH,vib}^\circ, C_{p,OH,vib}^\circ$) est calculée et soustraite aux grandeurs globales issues du calcul harmonique ($E_{OH}^\circ, S_{OH}^\circ, C_{p,OH}^\circ$). La contribution harmonique enlevée est ensuite remplacée par une contribution due aux rotations internes.

La contribution des rotations internes aux grandeurs thermodynamiques est obtenue en résolvant pour chaque rotor, l'équation de Schrödinger [équation (38)] avec un potentiel de rotation calculé à partir d'un scan relaxé (scan 1-D). Le potentiel issu du scan relaxé est représenté par une série de Fourier [équation (39)] contenant 21 coefficients (1 terme constant, 10 termes pour les cosinus et 10 termes pour les sinus). Le logiciel THERMROT effectue automatiquement cette opération et résout ensuite l'équation de Schrödinger à partir du module de résolution proposé par *Miyoshi (2012)*. Cette approche consiste à développer la fonction d'onde sur une base de rotors libres. Les énergies obtenues sont alors utilisées pour en déduire la fonction de partition de la rotation empêchée ainsi que les grandeurs thermodynamiques associées. Ce calcul est réalisé pour chaque rotation interne et la **Figure II-7** donne une représentation schématique de la procédure utilisée :

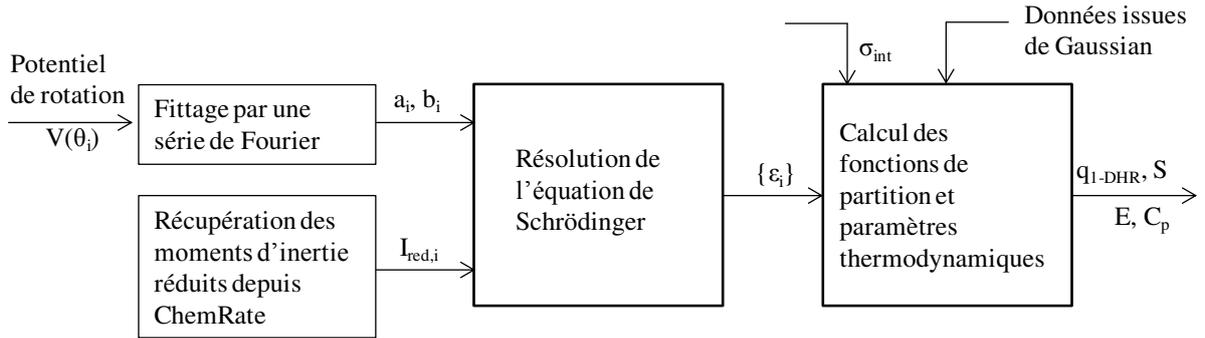


Figure II-7. Organigramme relatif au calcul des niveaux d'énergie et des grandeurs thermodynamiques de chaque rotor empêché.

La contribution totale due aux rotations empêchées, E_{HR}° , S_{HR}° et $C_{p,HR}^\circ$, sont ajoutées aux grandeurs thermodynamiques calculées précédemment, permettant ainsi d'obtenir les valeurs dans l'approximation 1-DHR. Ainsi, l'entropie calculée à partir de cette approche peut s'écrire sous la forme :

$$S_{1-DHR}^\circ(T) = S_{OH}^\circ(T) - S_{OH,vib}^\circ(T) + S_{HR}^\circ(T) \quad (50)$$

où $S_{OH}^\circ(T)$ représente l'entropie totale dans l'approximation harmonique, $S_{OH,vib}^\circ(T)$ correspond à la contribution des vibrations particulières associées aux rotations internes, et calculée dans l'approximation harmonique, tandis que $S_{HR}^\circ(T)$ correspond à la contribution des rotations internes calculée à partir de la méthode 1-DHR.

5.2. Calcul des grandeurs thermodynamiques dans l'approximation 1-DHR-U

Dans le cas de la méthode 1-DHR-U, le calcul se différencie du précédent (1-DHR) par le fait que les fréquences de vibrations harmoniques, associées aux rotations internes, sont calculées et non extraites du calcul de fréquence Gaussian. De cette façon, les fréquences obtenues correspondent bien à des vibrations associées à des rotations pures et non perturbées par d'autres mouvements (bends, stretches, autres rotations internes, ...).

Ainsi pour chaque rotation interne, la dérivée seconde du potentiel de rotation, exprimée à partir d'une série de Fourier (cf. § 5.1), est calculée par THERMROT et la fréquence de vibration en est déduite à partir de l'équation (42) :

$$\omega_j = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{I_{red,j}} \left(\frac{d^2V(\theta)}{d\theta^2} \right)_{min} \right]^{\frac{1}{2}},$$

en se plaçant au minimum de la fonction potentielle, c'est-à-dire pour la conformation d'énergie minimale (Figure II-8).

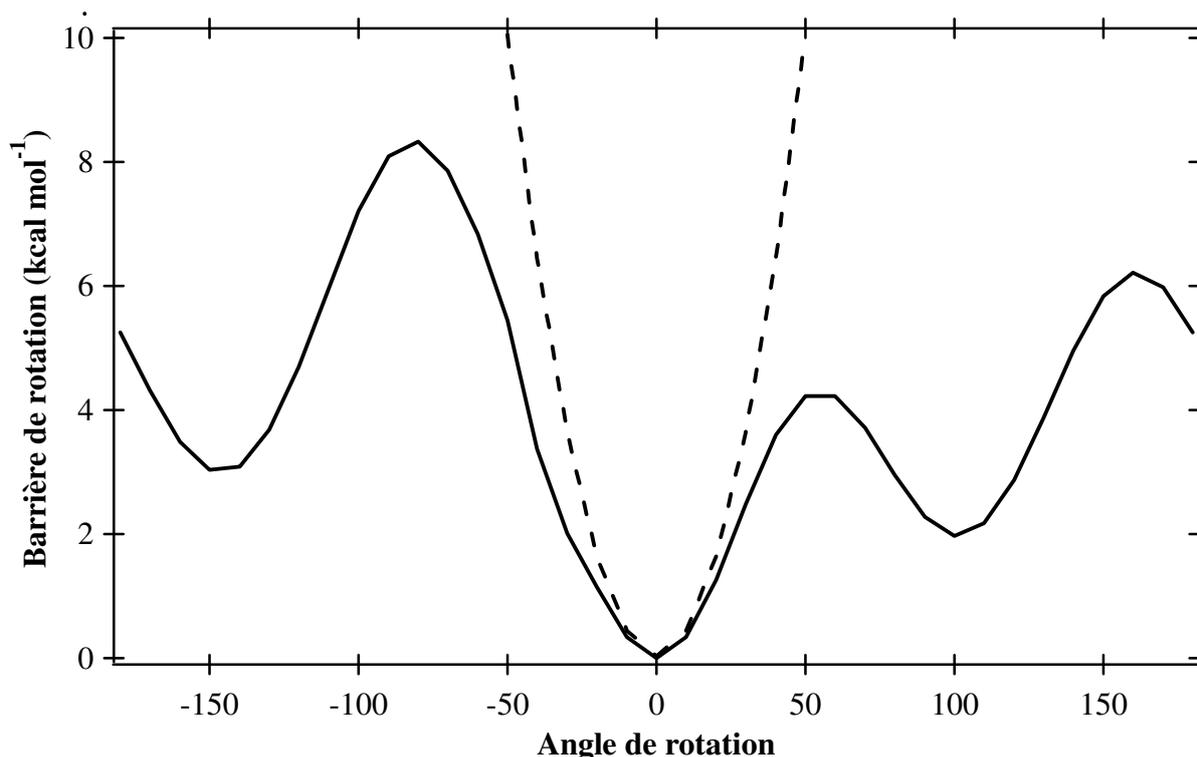


Figure II-8. Détermination de la fréquence de vibration « pure » (non couplée). (la ligne pointillée représente la deuxième dérivée au minimum de la fonction potentielle).

Une fois l'ensemble des fréquences de vibration calculées (pour les différentes rotations internes associées), les contributions de ces dernières à l'entropie, l'énergie et la capacité calorifique sont calculées en utilisant de nouveaux les relations liées à l'oscillateur harmonique. Le calcul des propriétés thermodynamiques dans l'approximation 1-DHR-U est alors réalisé de façon similaire au cas 1-DHR. Ainsi l'entropie peut se mettre sous la forme :

$$S_{1-DHR-U}^{\circ}(T) = S_{OH}^{\circ}(T) - S_{OH,U,vib}^{\circ}(T) + S_{HR}^{\circ}(T) \quad (51)$$

où $S_{OH}^{\circ}(T)$ représente l'entropie totale dans l'approximation harmonique, $S_{OH,U,vib}^{\circ}(T)$ correspond à la contribution des vibrations harmoniques (reliées aux rotations internes) et calculée à partir du potentiel de rotation, tandis que $S_{HR}^{\circ}(T)$ correspond à la contribution des rotations internes calculée à partir de la méthode 1-DHR.

5.3. Calcul des constantes cinétiques

Les calculs décrits dans le paragraphe 5.2 sont réalisés à l'aide du logiciel THERMROT pour l'ensemble des espèces intervenant dans la réaction élémentaire : réactifs, produits et états de transition. Les constantes de vitesses peuvent s'exprimer à partir des fonctions de partition [équations (24) et (25) du paragraphe 2.2.1] mais aussi à partir des grandeurs thermodynamiques correspondantes. Ainsi pour un processus unimoléculaire, la constante de vitesse s'écrira dans l'approximation harmonique :

$$k_{OH} = \frac{k_B T}{h} \times \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_{OH}}{R}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H_{OH}}{RT}\right) \quad (s^{-1}) \quad (52)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, h , la constante de Planck. $\Delta^\ddagger S_{OH}$ et $\Delta^\ddagger H_{OH}$ sont, respectivement, l'entropie et l'enthalpie d'activation dans l'approximation harmonique. Ces deux dernières quantités sont définies comme la différence d'entropie (d'enthalpie) entre le complexe activé et le réactif.

$$\begin{aligned} \Delta^\ddagger S_{OH} &= S_{TS} - S_{réactif} \\ \Delta^\ddagger H_{OH} &= H_{TS} - H_{réactif} \end{aligned} \quad (53)$$

La constante de vitesse calculée dans l'approximation 1-DHR ou 1-DHR-U peut donc se déduire très facilement de la constante de vitesse obtenue dans l'approximation purement harmonique. Ainsi, en considérant la méthode 1-DHR, on peut écrire que :

$$k_{1-DHR} = \frac{k_B T}{h} \times \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_{1-DHR}}{R}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H_{1-DHR}}{RT}\right) \quad (54)$$

Par analogie avec l'équation (50), on peut écrire que $\Delta^\ddagger S_{1-DHR}^\circ = \Delta^\ddagger S_{OH}^\circ - \Delta^\ddagger S_{OH,vib}^\circ + \Delta^\ddagger S_{HR}^\circ$ et $\Delta^\ddagger H_{1-DHR}^\circ = \Delta^\ddagger H_{OH}^\circ - \Delta^\ddagger H_{OH,vib}^\circ + \Delta^\ddagger H_{HR}^\circ$. En remplaçant ces expressions dans l'équation (54) et en tenant compte de l'équation (52), on obtient :

$$\frac{k_{1-DHR}}{k_{OH}}(T) = e^{\left(\frac{(\Delta^\ddagger S_{HR}^\circ - \Delta^\ddagger S_{OH,vib}^\circ)}{R}\right)} e^{\left(-\frac{(\Delta^\ddagger H_{HR}^\circ - \Delta^\ddagger H_{OH,vib}^\circ)}{RT}\right)} \quad (55)$$

Les différentes grandeurs d'activation, $\Delta^\ddagger S_{OH,vib}^\circ$, $\Delta^\ddagger S_{HR}^\circ$ et $\Delta^\ddagger H_{OH,vib}^\circ$, $\Delta^\ddagger H_{HR}^\circ$ sont calculées, à la température T, à partir des grandeurs thermodynamiques obtenues dans le paragraphe 5.1. La constante de vitesse k_{1-DHR} est donc déterminée, à une température T, à partir de la valeur de la constante de vitesse dans l'approximation purement harmonique et des corrections dues aux rotations internes. Dans le cas de la méthode 1-DHR-U, le calcul est similaire et conduit à la relation suivante :

$$\frac{k_{1-DHR-U}}{k_{OH}}(T) = e^{\left(\frac{(\Delta^\ddagger S_{HR}^\circ - \Delta^\ddagger S_{OH,U,vib}^\circ)}{R}\right)} e^{\left(-\frac{(\Delta^\ddagger H_{HR}^\circ - \Delta^\ddagger H_{OH,U,vib}^\circ)}{RT}\right)} \quad (56)$$

L'approche utilisée, pour déterminer les constantes de vitesses, peut apparaître un peu complexe étant donné que ces constantes peuvent se déduire directement des fonctions de partition à partir des équations (24) et (25) (cf. § 2.2.1). Comme cela a déjà été précisé le logiciel THERMROT a été initialement conçu pour permettre une évaluation des données cinétiques et thermodynamiques en lien avec des logiciels existants et utilisés dans le cadre de la thèse comme Gaussian et ChemRate. Ainsi la connaissance des constantes de vitesse « harmoniques » grâce au logiciel ChemRate a orienté nos calculs de k_{1-DHR} et $k_{1-DHR-U}$ à partir d'une estimation des écarts par rapport au modèle harmonique plutôt qu'un calcul direct à partir des fonctions de partition [équations (24) et (25)]. Cependant, il est prévu de faire évoluer le logiciel THERMROT afin, notamment, de déterminer directement les constantes de vitesse en calculant les fonctions de partitions correspondantes.

5.4. Validation du logiciel THERMROT et de la procédure 1-DHR-U

Afin de valider la méthode 1-DHR-U (utilisée dans la suite de la thèse) implantée dans le logiciel THERMROT, nous avons calculé les entropies à 298 K, ainsi que les capacités calorifiques de différents constituants pour lesquels des données expérimentales fiables sont disponibles dans la littérature. Nous avons aussi comparé nos résultats avec d'autres approches comme l'approximation de Pitzer et Gwinn, l'approche purement harmonique ou encore la méthode multi-structurale développée par Truhlar et al. [Yu et al. (2011a) et Zheng et al. (2011a et 2011b)] pour certaines molécules.

Le **Tableau II-2** présente les résultats obtenus à partir des méthodes précédemment exposées pour 4 constituants différents. Seul le radical OH-CH₂-CH₂-OO• ne possède pas de valeur expérimentale, mais nous avons souhaité traiter cet exemple car ce composé fait partie des radicaux étudiés dans le chapitre suivant.

Tableau II-2. Entropies et capacités calorifiques à pression constante pour différents constituants. Rouge : données expérimentales [NIST [NIST (2013)] et Handbook [Yaws (1999)]]. Noir : calcul 1-DHR-U. Bleu : calcul à partir de l'approximation de Pitzer et Gwinn (1942). Vert : calcul multi-structural à partir du logiciel MSTor [Zheng et al. (2013)]. Orange : calcul dans l'approximation harmonique.

Espèce	S [°] _{298K} (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	C _p [°] (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)				
		298 K	500 K	1000 K	1500 K	2000 K
1-C ₄ H ₈	73,57	20,45	30,85	46,85	54,71	58,72
	73,95	20,77	30,92	46,63	54,49	58,56
	73,77	20,87	31,27	46,83	54,60	58,63
	72,70	20,22	31,30	48,07	56,22	60,40
1,3-C ₄ H ₆	66,63	19,08	29,18	41,37	47,21	/
	66,53	18,79	29,17	41,43	46,81	49,63
	67,94	18,34	27,80	40,80	46,70	49,64
	67,09	18,28	27,63	40,87	47,17	50,24
	66,31	18,06	27,33	40,45	46,76	50,01
2-C ₄ H ₉ OH ⁸	84,93	26,95	39,59	58,63	68,03	72,87
	84,86	27,06	39,80	58,76	68,08	72,95
	85,33	27,07	40,02	59,06	68,28	73,08
	84,84	27,04	39,99	59,21	68,46	73,23
	79,92	26,34	40,15	61,01	71,13	76,36
OH-CH ₂ -CH ₂ -OO•	81,74	23,44	30,99	41,12		
	82,86	21,48	30,12	41,27	/	/
	77,73	20,63	29,77	42,23		

⁸ Présence d'un atome de carbone asymétrique dans le calcul de S[°]_{298K}.

Pour l'ensemble des calculs mettant en jeu une méthode mono-structurale, les calculs ont été réalisés à partir de la conformation d'énergie minimale à 0 K. Par ailleurs, il convient de noter que le niveau de calcul utilisé pour effectuer cette comparaison n'est pas le niveau de théorie CBS-QB3, décrit précédemment, mais M06/6-311+G(3df,2p) [Zhao et Truhlar (2008)] car nous avons souhaité rester cohérent avec les calculs réalisés par le groupe de Truhlar. En effet, les exemples donnés dans les publications se référant à MSTor [Seal et al. (2012), Yu et al. (2011a et 2011b), Zheng et al. (2011a et 2011b) et Zheng et Truhlar (2013)] sont généralement reliés à des fonctionnelles de type M06 (ou M08). Un autre intérêt consiste ici à travailler avec une grande base pour obtenir une très bonne précision lors de l'optimisation de la géométrie et du calcul des fréquences, et donc au final obtenir des valeurs précises de l'entropie et des capacités calorifiques.

Le **Tableau II-2** montre plusieurs résultats intéressants. Tout d'abord, si l'on compare les valeurs issues du calcul 1-DHR-U pour le 1-butène, le 1,3-butadiène et le 2-butanol, on constate un très bon accord entre ces valeurs et celles issues de l'expérience. Les valeurs de l'entropie à 298 K ainsi que des capacités calorifiques sont généralement très proches des valeurs de la littérature et les différences relevées ne sont pas significatives, étant donné les incertitudes à la fois sur le calcul et l'expérience. Il convient aussi de noter que pour les molécules présentées dans le **Tableau II-2**, les écarts entre la méthode 1-DHR-U et 1-DHR sont peu importants car l'analyse vibrationnelle effectuée dans Gaussian09 conduit à des vibrations qui peuvent facilement s'identifier avec des rotations internes et le couplage n'est pas très important. On constate aussi très nettement un désaccord, parfois important (plus de 5 cal mol⁻¹ K⁻¹ sur l'entropie du 2-butanol) avec l'approximation purement harmonique. Cet écart augmente avec le nombre de rotations internes dans la molécule mais aussi en fonction des hauteurs des barrières mises en jeu (plus les barrières sont faibles et plus l'approche harmonique diverge). Ces résultats confirment que l'approximation harmonique n'est généralement pas valable pour effectuer un calcul précis des grandeurs thermodynamiques. Une autre remarque porte sur l'utilisation de l'approximation de Pitzer et Gwinn (PG), c'est à dire sur l'utilisation d'un potentiel symétrique pour décrire la barrière de rotation. On constate que pour certaines molécules comme le 1-butène ou le 2-butanol, cette approximation donne des résultats très satisfaisants, alors que pour le 1,3-butadiène, par exemple, on observe un écart de l'ordre de 1,3 cal mol⁻¹ K⁻¹ sur la valeur expérimentale de l'entropie à 298 K. Ces différences ne s'expliquent pas par le nombre de rotations internes traitées mais plutôt par l'asymétrie des potentiels correspondants. En effet, la **Figure II-9** montre le potentiel de rotation du 1-butène autour de la rotation C₂H₅-C₂H₃. Même si le potentiel n'est pas parfaitement symétrique comme pour la rotation du groupement méthyle CH₃, l'approximation de Pitzer et Gwinn permet néanmoins de représenter correctement la barrière de potentiel en fonction de l'angle de rotation, avec ici 3 minimums distinguables. Dans le cas du 1,3-butadiène, la forme du potentiel de rotation n'est plus du tout symétrique (**Figure II-10**) et montre clairement que deux des puits sont très différents du troisième avec des barrières de rotation différentes (7,1 kcal mol⁻¹ contre 4,0 kcal mol⁻¹). Dans ce cas, l'approximation de PG n'est plus très réaliste et conduit à un écart notable sur l'entropie ainsi que sur les calculs de C_p.

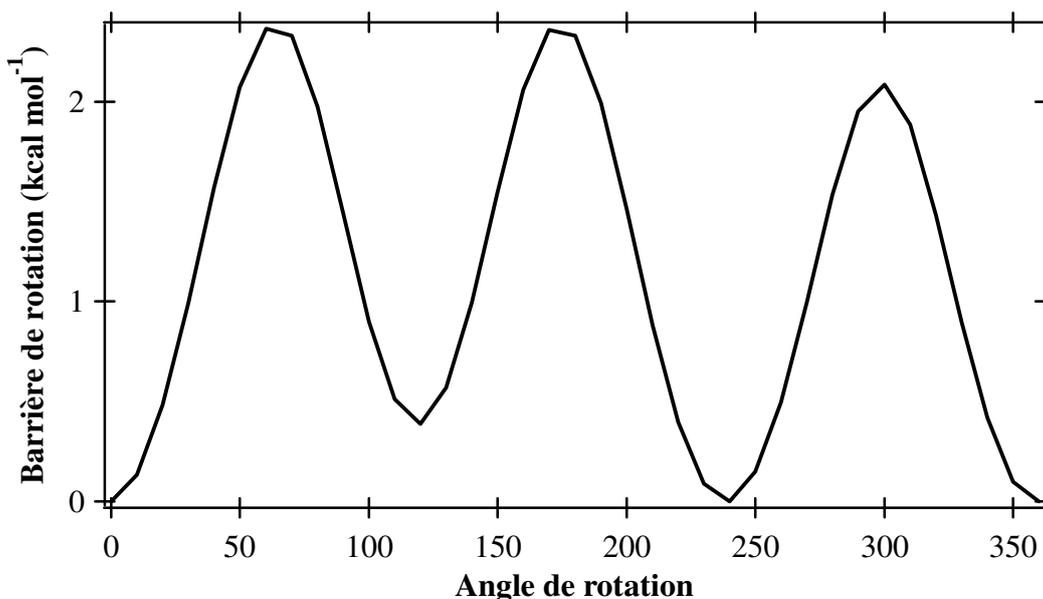


Figure II-9. Potentiel de rotation (en kcal mol^{-1}) autour de la liaison $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_3$ du 1-butène.

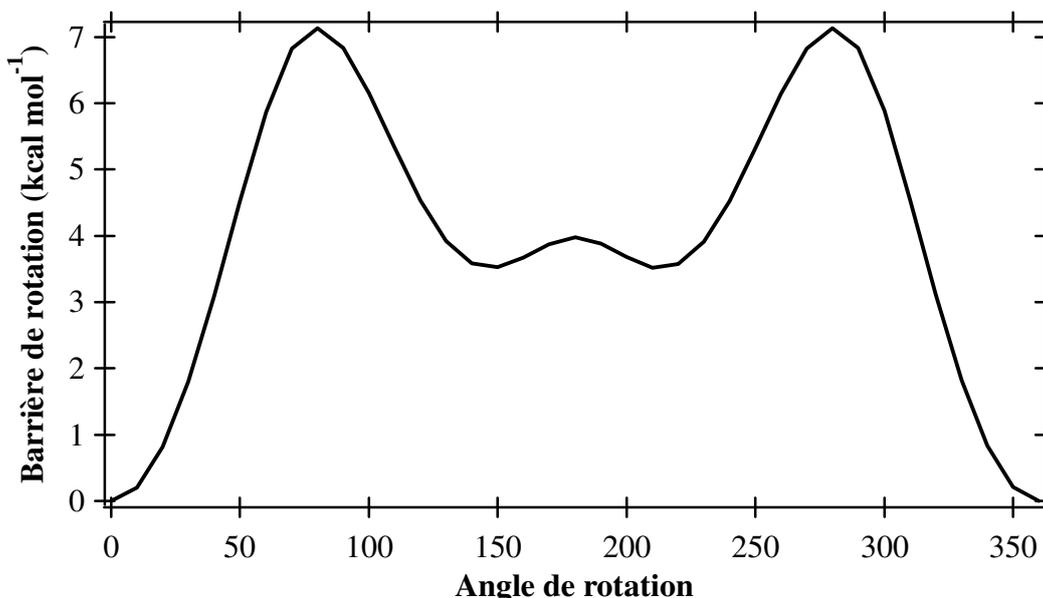


Figure II-10. Potentiel de rotation (en kcal mol^{-1}) autour de la liaison $\text{C}_2\text{H}_3\text{-C}_2\text{H}_3$ du 1,3-butadiène.

Des calculs similaires ont été réalisés sur le radical $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OO}\cdot$ qui est le plus simple des radicaux issus de l'addition d'un radical hydroxyle et d'une molécule d'oxygène sur un alcène. Là encore, on constate l'écart important entre l'approche purement harmonique et celles prenant en compte les rotations internes. Une autre remarque concerne les valeurs obtenues à partir de l'approximation de Pitzer et Gwinn qui conduit, à 298 K, à un écart de l'ordre de $1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour l'entropie et de $2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour la capacité calorifique.

Nous avons aussi cherché à comparer l'approche multi-structurale développée par Truhlar et al. [Yu et al. (2011a) et Zheng et al. (2011a et 2011b)] dans le cas du 1,3-butadiène et du 2-butanol. Les calculs ont été effectués avec la dernière version du logiciel MSTor [Zheng et Truhlar (2013)]. Pour le 1,3-butadiène, la génération des conformations à partir de MSTor conduit seulement à deux conformations présentant une différence d'énergie à 0 K d'environ 3 kcal mol^{-1} (Figure II-11). Par ailleurs ces deux conformations distinguables, possèdent une symétrie externe égale à 2.

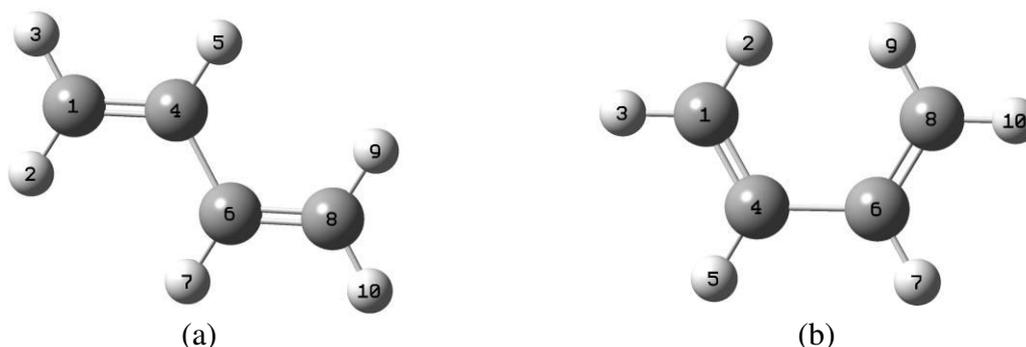


Figure II-11. Conformations associées à la rotation autour de la liaison C_5-C_3 du 1,3-butadiène. La conformation (a) possède l'énergie minimale à 0 K.

Dans le cas du 2-butanol, la génération des différentes conformations conduit, après optimisation, à neuf conformations d'énergie différente et ayant toutes une symétrie externe de 1 ; les différences d'énergie entre ces conformations ne dépassant pas 1 kcal mol^{-1} .

Les résultats obtenus à partir de MSTor, dans le cas du 2-butanol, montre un très bon accord avec les valeurs expérimentales et une très bonne cohérence avec les valeurs calculées à partir de la méthode 1-DHR-U. En revanche, dans le cas du 1,3-butadiène, les résultats sont un peu plus éloignés des valeurs expérimentales, ce qui peut certainement s'expliquer par le traitement de l'anharmonicité dans MSTor, qui est principalement basée sur l'approximation de Pitzer et Gwinn et qui n'est donc pas forcément bien adaptée pour des rotations internes non symétriques comme dans le cas du 1,3-butadiène. D'autre part, on peut constater que le traitement 1-DHR-U à partir de la seule conformation d'énergie minimale permet de très bien rendre compte des grandeurs thermodynamiques pour le 2-butanol malgré la présence de 9 conformations d'énergie différentes.

Références du chapitre II

Ayala et Schlegel (1998)

Ayala, P.Y., Schlegel, H.B., 1998. Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis. *J. Chem. Phys.* 108, 2314.

Bauschlicher et Partridge (1995)

Bauschlicher, C.W., Partridge, H., 1995. A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory. *J. Chem. Phys.* 103, 1788–1791.

Bell (1959)

Bell, R.P., 1959. The tunnel effect correction for parabolic potential barriers. *Trans. Faraday Soc.* 55, 1–4.

Cord (2012)

Cord, M., 2012. *Modélisation de la chimie de la combustion des alcanes et des alcènes à basse température par des approches de chimie quantique* (Thèse). Université de Lorraine.

Cramer (2004)

Cramer, C.J., 2004. *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2nd ed. ed. Wiley, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ.

Curtis et al. (1998)

Curtiss, L.A., Raghavachari, K., Redfern, P.C., Rassolov, V., Pople, J.A., 1998. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms. *J. Chem. Phys.* 109, 7764–7776.

Curtis et al. (1991)

Curtiss, L.A., Raghavachari, K., Trucks, G.W., Pople, J.A., 1991. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. *J. Chem. Phys.* 94, 7221–7230.

Eckart (1930)

Eckart, C., 1930. The Penetration of a Potential Barrier by Electrons. *Phys. Rev.* 35, 1303–1309.

Elm et al. (2013)

Elm, J., Jørgensen, S., Bilde, M., Mikkelsen, K.V., 2013. Ambient reaction kinetics of atmospheric oxygenated organics with the •OH radical: a computational methodology study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 9636–9645.

Eyring (1935)

Eyring, H., 1935. The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* 3, 107–115.

Fernández-Ramos et al. (2007)

Fernández-Ramos, A., Ellingson, B.A., Meana-Pañeda, R., Marques, J.M.C., Truhlar, D.G., 2007. Symmetry numbers and chemical reaction rates. *Theor. Chem. Acc.* 118, 813–826.

Frisch et al. (2009)

Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H., Izmaylov, A., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J., Peralta, J., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J., Brothers, E., Kudin, K., Staroverov, V., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J., Iyengar, S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J., Klene, M., Knox, J., Cross, J., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R., Yazyev, O., Austin, A., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J., Martin, R., Morokuma, K., Zakrzewski, V., Voth, G., Salvador, P., Dannenberg, J., Dapprich, S., Daniels, A., Farkas, Foresman, J., Ortiz, J., Cioslowski, J., Fox, D., 2009. *Gaussian 09*, Revision B.01.

Garrett et Truhlar (1979)

Garrett, B.C., Truhlar, D.G., 1979. Semiclassical tunneling calculations. *J. Phys. Chem.* 83, 2921–2926.

Hehre et al. (1970)

Hehre, W.J., Ditchfield, R., Radom, L., Pople, J.A., 1970. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. V. Molecular theory of bond separation. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4796–4801.

Hu et Dibble (2013)

Hu, H., Dibble, T.S., 2013. Quantum Chemistry, Reaction Kinetics, and Tunneling Effects in the Reaction of Methoxy Radicals with O₂. *J. Phys. Chem. A* 117, 14230–14242.

Johnston et Heicklen (1962)

Johnston, H.S., Heicklen, J., 1962. Tunnelling corrections for unsymmetrical Eckart potential energy barriers. *J. Phys. Chem.* 66, 532–533.

Klippenstein et al. (2014)

Klippenstein, S.J., Pande, V.S., Truhlar, D.G., 2014. Chemical Kinetics and Mechanisms of Complex Systems: A Perspective on Recent Theoretical Advances. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 528–546.

Kuwata et al. (2007)

Kuwata, K.T., Dibble, T.S., Sliz, E., Petersen, E.B., 2007. Computational Studies of Intramolecular Hydrogen Atom Transfers in the β -Hydroxyethylperoxy and β -Hydroxyethoxy Radicals. *J. Phys. Chem. A* 111, 5032–5042.

Laidler et King (1983)

Laidler, K.J., King, M.C., 1983. Development of transition-state theory. *J. Phys. Chem.* 87, 2657–2664.

Lin et al. (2008)

Lin, C.Y., Izgorodina, E.I., Coote, M.L., 2008. How Accurate Are Approximate Methods for Evaluating Partition Functions for Hindered Internal Rotations? *J. Phys. Chem. A* 112, 1956–1964.

Martin et de Oliveira (1999)

Martin, J.M.L., de Oliveira, G., 1999. Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry—W1 and W2 theory. *J. Chem. Phys.* 111, 1843–1856.

McQuarrie (1973)

McQuarrie, D.A., 1973. *Statistical thermodynamics*. University Science Books, Mill Valley, California.

Miyoshi (2012)

Miyoshi, A., 2012. *BEx1D software*, rev. 2012.03.12, available from the author. See <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/bex1d/>.

Mokrushin et al. (2009)

Mokrushin, V., Bedanov, V., Tsang, W., Zachariah, V., Knyazev, V., 2009. *ChemRate*, Version 1.5.8. National Institute of Standards and testing, Gaithersburg, MD 20899, U.S.A.

Montgomery et al. (1999)

Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W., Petersson, G.A., 1999. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *J. Chem. Phys.* 110, 2822–2827.

Montgomery et al. (1994)

Montgomery, J.A., Ochterski, J.W., Petersson, G.A., 1994. A complete basis set model chemistry. IV. An improved atomic pair natural orbital method. *J. Chem. Phys.* 101, 5900–5909.

NIST (2013)

NIST, 2013. , *NIST Chemistry WebBook*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

Ochterski et al. (1996)

Ochterski, J.W., Petersson, G.A., Montgomery, J.A., 1996. A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms. *J. Chem. Phys.* 104, 2598.

Pfaendtner et al. (2007)

Pfaendtner, J., Yu, X., Broadbelt, L., 2007. The 1-D hindered rotor approximation. *Theor. Chem. Acc.* 118, 881–898.

Pitzer et Gwinn (1942)

Pitzer, K.S., Gwinn, W.D., 1942. Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation I. Rigid Frame with Attached Tops. *J. Chem. Phys.* 10, 428–440.

Rivail (1989)

Rivail, J.-L., 1989. *Éléments de chimie quantique: à l'usage des chimistes*. Inter Editions: Editions du CNRS, Paris.

Scacchi et al. (2011)

Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J.-F., Fournet, R., 2011. *Cinétique et catalyse*. Éd. Tec & doc, Paris.

Scott et Radom (1996)

Scott, A.P., Radom, L., 1996. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* 100, 16502–16513.

Seal et al. (2012)

Seal, P., Papajak, E., Yu, T., Truhlar, D.G., 2012. Statistical thermodynamics of 1-butanol, 2-methyl-1-propanol, and butanal. *J. Chem. Phys.* 136, 034306.

Sharma et al. (2010)

Sharma, S., Raman, S., Green, W.H., 2010. Intramolecular Hydrogen Migration in Alkylperoxy and Hydroperoxyalkylperoxy Radicals: Accurate Treatment of Hindered Rotors. *J. Phys. Chem. A* 114, 5689–5701.

Sirjean (2007)

Sirjean, B., 2007. *Étude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par les approches de chimie quantique* (Thèse). Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Sirjean et al. (2012)

Sirjean, B., Dames, E., Wang, H., Tsang, W., 2012. Tunneling in Hydrogen-Transfer Isomerization of n-Alkyl Radicals. *J. Phys. Chem. A* 116, 319–332.

Skodje et Truhlar (1981)

Skodje, R.T., Truhlar, D.G., 1981. Parabolic tunneling calculations. *J. Phys. Chem.* 85, 624–628.

Truhlar et Garret (1980)

Truhlar, D.G., Garrett, B.C., 1980. Variational transition-state theory. *Acc. Chem. Res.* 13, 440–448.

Truhlar et al. (2010)

Truhlar, D.G., Zhao, Y., Lynch, B.J., Zheng, J., Alecu, I.M., 2010. *Database of Frequency Scale Factors for Electronic Model Chemistries*, <http://comp.chem.umn.edu/freqscale/>.

Vansteenkiste et al. (2006)

Vansteenkiste, P., Neck, D.V., Speybroeck, V.V., Waroquier, M., 2006. An extended hindered-rotor model with incorporation of Coriolis and vibrational-rotational coupling for calculating partition functions and derived quantities. *J. Chem. Phys.* 124, 044314.

Welz et al. (2008)

Welz, O., Striebel, F., Olzmann, M., 2008. On the thermal unimolecular decomposition of the cyclohexoxy radical—an experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 320–329.

Yaws (1999)

Yaws, C.L., 1999. *Chemical Properties Handbook*. McGraw-Hill, New York.

Yu et al (2011a)

Yu, T., Zheng, J., Truhlar, D.G., 2011. Multi-structural variational transition state theory. Kinetics of the 1,4-hydrogen shift isomerization of the pentyl radical with torsional anharmonicity. *Chem. Sci.* 2, 2199–2213.

Yu et al (2011b)

Yu, T., Zheng, J., Truhlar, D.G., 2011b. Statistical thermodynamics of the isomerization reaction between n-heptane and isoheptane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 482–494.

Zhang et Dibble (2011)

Zhang, F., Dibble, T.S., 2011. Impact of tunneling on hydrogen-migration of the n-propylperoxy radical. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 17969–17977.

Zhao et Truhlar (2008)

Zhao, Y., Truhlar, D., 2008. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* 120, 215–241.

Zheng et al. (2013)

Zheng, J., Meana-Pañeda, R., Truhlar, D.G., 2013. MSTor version 2013: A new version of the computer code for the multi-structural torsional anharmonicity, now with a coupled torsional potential. *Comput. Phys. Commun.* 184, 2032–2033.

Zheng et al. (2012)

Zheng, J., Mielke, S.L., Clarkson, K.L., Truhlar, D.G., 2012. MSTor: A program for calculating partition functions, free energies, enthalpies, entropies, and heat capacities of complex molecules including torsional anharmonicity. *Comput. Phys. Commun.* 183, 1803–1812.

Zheng et Truhlar (2013)

Zheng, J., Truhlar, D.G., 2013. Quantum Thermochemistry: Multistructural Method with Torsional Anharmonicity Based on a Coupled Torsional Potential. *J. Chem. Theory Comput.* 9, 1356–1367.

Zheng et al. (2011a)

Zheng, J., Yu, T., Papajak, E., Alecu, I.M., Mielke, S.L., Truhlar, D.G., 2011a. Practical methods for including torsional anharmonicity in thermochemical calculations on complex molecules: The internal-coordinate multi-structural approximation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 10885–10907.

Zheng et al. (2011b)

Zheng, J., Yu, T., Truhlar, D.G., 2011b. Multi-structural thermodynamics of C–H bond dissociation in hexane and isohexane yielding seven isomeric hexyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 19318–19324.

CHAPITRE -III-
Étude cinétique de la
décomposition des radicaux
 $\text{HOROO}\bullet$ et $\text{HOQ}\bullet\text{OOH}$

Le Chapitre I nous a permis de présenter les principales réactions mises en jeu dans l'oxydation des alcènes à basse température, ainsi que les paramètres structuraux pris en compte dans les corrélations cinétiques du logiciel EXGAS.

Dans ce chapitre, nous allons appliquer la méthodologie de calcul, développée au chapitre II, afin d'étudier de façon systématique l'influence d'un certain nombre de paramètres structuraux sur l'évolution des barrières d'énergie et des constantes de vitesse des réactions d'oxydation des alcènes. Plus particulièrement, nous allons nous intéresser à l'influence de ces paramètres lors de la décomposition des radicaux β -hydroxyalkylperoxy (HOROO•) et hydroxy-alkylhydroperoxy HOQ•OOH. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. chapitre I, § 2.1), ces radicaux sont formés par addition du radical •OH sur la double liaison de l'alcène, suivi par une addition directe sur une molécule d'oxygène. Dans ce travail, nous n'avons pas considéré de réactions d'isomérisation intermédiaires, ce qui fait que l'addition du radical •ROH formé sur O₂ se fait systématiquement en position β par rapport au groupement -OH.

Les processus élémentaires considérés lors de la décomposition des radicaux HOROO• sont les suivants :

- l'isomérisation par transfert interne d'un atome d'hydrogène avec des états de transition cycliques à 5, 6 ou 7 centres,
- la réaction avec O₂ conduisant à une élimination d'un radical HO₂• (oxydation),
- la réaction dite de « Waddington ».

D'autre part, les réactions de décomposition des produits de l'isomérisation (HOQ•OOH) ont aussi été étudiés et portent sur :

- la formation d'éthers cycliques. Les radicaux HOQ•OOH qui possèdent des centres radicalaires en position β -, γ - et δ - par rapport au groupement hydroperoxyde peuvent conduire à la formation d'hydroxy-oxiranes (cycle à 3), d'hydroxy-oxétanes (cycle à 4) ou d'hydroxy-oxolanes (cycle à 5) respectivement,
- la décomposition par β -scission des produits d'isomérisation avec le centre radicalaire en position β - pour former des énols et un radical HO₂•. En fait, seules ces β -scissions ont été prises en compte dans cette étude car elles correspondent à une liaison plus faible que celles intervenant entre deux atomes de carbone et possèdent donc une importance cinétique plus marquée dans le domaine de température étudié ici (T < 1000 K),
- la réaction d'élimination d'eau. Cette réaction concertée a été récemment mise en évidence par M. Cord dans le cadre de son travail de thèse [Cord (2012)] et a été étudiée de façon plus approfondie dans le cas de l'oxydation des alcools par Welz *et al.* (2013).

L'ensemble de ces processus ont été étudiés de manière systématique au niveau de calcul CBS-QB3. Les grandeurs thermodynamiques et cinétiques ont été déterminées en utilisant notamment la méthode 1-DHR-U, présentée dans le chapitre II, pour traiter les rotations internes dans les différentes structures. À titre de comparaison, nous avons aussi utilisé la méthode multi-structurale (MSTor) proposée par Truhlar *et al.* [Yu *et al.* (2011a) et Zheng *et al.* (2011a et 2011b)] pour déterminer les constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 5 centres des radicaux HOROO•.

1. Présentation des systèmes étudiés

Les réactions précédemment décrites pour la décomposition des radicaux HOROO• ainsi que les différents types de radicaux considérés sont représentés sur la **Figure III-1**. Ces radicaux ont été construits, soit en allongeant progressivement la longueur de la chaîne carbonée principale à partir de l'atome de carbone portant le groupement peroxy ($-\text{OO}\bullet$), soit en l'augmentant à partir de l'atome de carbone portant la fonction hydroxyle ($-\text{OH}$). Sur la **Figure III-1**, M_1 , M_2 , M_3 et M_4 correspondent, soit à un atome d'hydrogène, soit à un groupement méthyle.

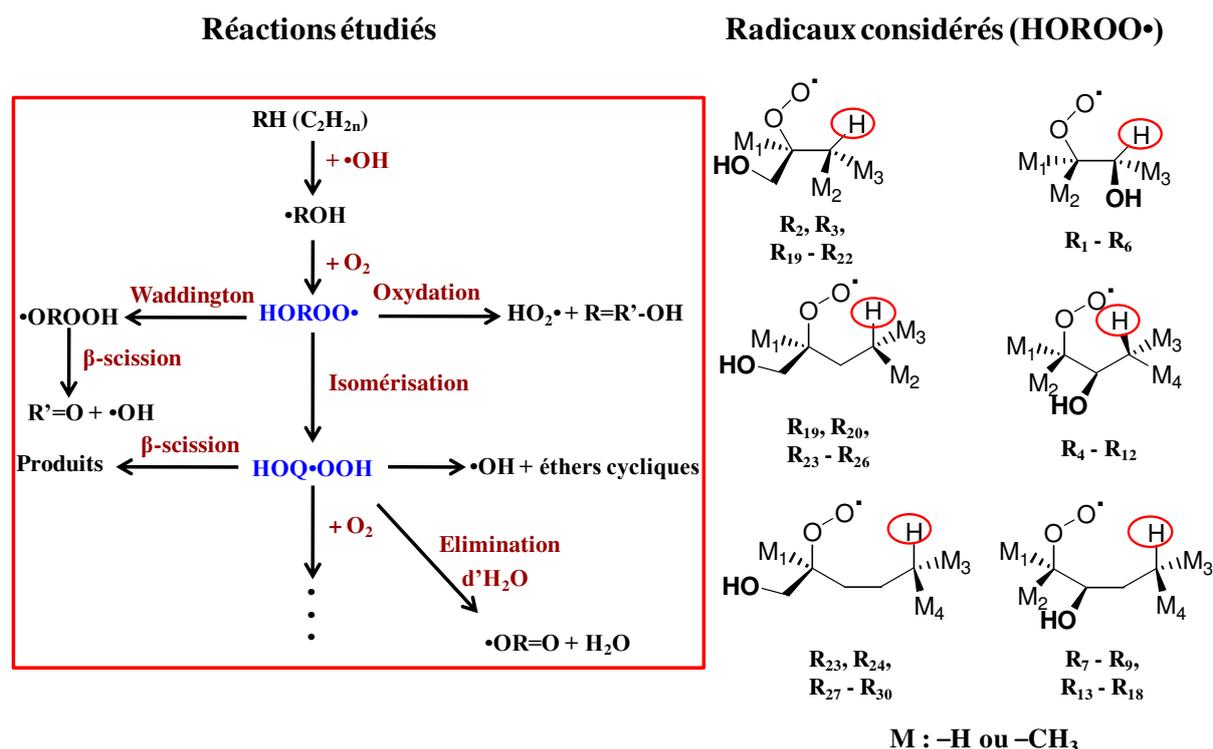


Figure III-1. Rappel des réactions d'oxydation de basse température des alcènes, étudiées dans ce travail et présentation des différentes structures des radicaux HOROO• considérés.

Le **Tableau III-1** donne les structures semi-développées considérées dans cette étude. On peut vérifier que tous les radicaux HOROO• sont bien obtenus par addition des radicaux •ROH sur la molécule d'oxygène, en position β par rapport au groupement hydroxyle ($-\text{OH}$).

L'ensemble des radicaux contenus dans le **Tableau III-1** a été conçu afin de pouvoir étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres structuraux (notamment ceux pris en compte dans le logiciel EXGAS [Warth (1999)]). Ces paramètres ont représenté le point de départ de nos analyses et nous avons cherché à mettre en évidence, pour chaque processus étudié, leur importance cinétique. Par ailleurs, nous avons cherché à justifier, autant que possible, les évolutions observées aussi bien sur les barrières d'énergie que sur les constantes de vitesse.

Tableau III-1. Structures semi-développées des radicaux HOROO• étudiées dans le cadre de ce travail.

Les paramètres envisagés pour prendre en compte l'environnement intra-moléculaire sont les suivants :

- **Effet de la taille du cycle de l'état de transition :** à partir des différentes structures présentées dans le **Tableau III-1**, il est possible d'envisager les principales réactions d'isomérisation, à savoir celles mettant en jeu un état de transition cyclique à 5, 6 ou 7 centres. Cette distinction est très importante et systématiquement considérée dans toutes les corrélations.
- **Effet de la nature de l'atome d'hydrogène à arracher ou à transférer :** les différentes structures moléculaires envisagées permettent de considérer des transferts d'hydrogène ou des coupures C-H pour des atomes d'hydrogène de nature primaire, secondaire ou tertiaire. Si certains processus tiennent compte de cette distinction dans EXGAS (isomérisation, β -scissions, ...), d'autres n'y font pas référence (élimination de HO₂•).

- **Effet des substituants sur les chaînes latérales** : la présence de groupements carbonés plus ou moins complexes sur l'atome de carbone portant la fonction peroxy ($-OO\bullet$) ou la fonction hydroxyle (C-OH) peut permettre d'étudier l'influence de la nature des substituants pour des processus comme les isomérisations, l'élimination de $HO_2\bullet$ ou encore la réaction de Waddington. Ce type de paramètre n'est pas pris en compte actuellement dans les corrélations d'EXGAS.
- **Effet de la position du groupement $-OH$** : A partir des radicaux présents dans le **Tableau III-1**, il est possible de séparer certains processus (isomérisations, élimination de $HO_2\bullet$, formation d'éthers cyclique) en deux catégories selon que le groupement $-OH$ se trouve **en dehors** du cycle de l'état de transition (groupe 1) ou **dans** le cycle (groupe 2). La séparation des structures en deux catégories (groupes 1 et 2) doit permettre de mieux comprendre l'influence de la position du groupement $-OH$ pour ces réactions. Là encore, les corrélations EXGAS ne considèrent pas ce paramètre.

Pour chaque radical issu du **Tableau III-1**, ainsi que pour chaque radical hydroxyhydroperoxyalkyle ($HOQ\bullet OOH$) formé par l'isomérisation initiale, il sera possible d'envisager différents processus de combustion qui sont récapitulés dans le **Tableau III-2**.

Tableau III-2. Réactions d'oxydation envisageables pour les radicaux HOROO• étudiés : I : Isomérisation, Wadd : Réaction de Waddington, $-HO_2\bullet$: élimination de $HO_2\bullet$. Pour les radicaux HOQ•OOH : EC : éther cyclique, β_s : β -scission, $-H_2O$: élimination d'eau. La séparation groupe 1 et groupe 2 est liée aux réactions d'isomérisation et d'élimination de $HO_2\bullet$.

Groupe 1										
HOROO•	I-5	I-6	I-7	Wadd	$-HO_2\bullet$	EC-3	EC-4	EC-5	β_s	
R ₂ , R ₃	•			•	•	•				
R ₁₉ , R ₂₀	•	•		•	•	•	•			
R ₂₁ , R ₂₂	•			•	•	•				
R ₂₃	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
R ₂₄		•	•	•	•		•	•		
R ₂₅ , R ₂₆		•		•	•		•			
R ₂₇ -R ₃₀			•	•	•			•		
Groupe 2										
HOROO•	I-5	I-6	I-7	Wadd	$-HO_2\bullet$	EC-3	EC-4	EC-5	β_s	$-H_2O$
R ₁ -R ₃	•			•	•	•			•	•
R ₄ -R ₆	•	•		•	•	•	•		•	•
R ₇	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
R ₈ , R ₉		•	•	•	•		•	•		
R ₁₀ -R ₁₂		•		•	•		•			
R ₁₃ -R ₁₈			•	•	•			•		

1.1. Prise en compte des différentes conformations

L'approche mono-structurale nécessite de travailler avec la conformation d'énergie minimale. Il est donc nécessaire de s'assurer que pour chaque radical envisagé dans le **Tableau III-2**, la structure prise en compte correspond bien à ce minimum global. Une étude systématique portant sur la recherche de toutes les conformations des structures impliquées dans cette étude est difficile à envisager, étant donné le nombre important de rotations internes à prendre en compte. Afin de prévoir *a priori* la conformation la plus basse en énergie, nous avons étudié de façon détaillé quelques structures types (parmi les plus simples) afin de repérer à chaque fois la conformation d'énergie minimale, à partir de scans relaxés 1D. A titre d'exemple, la **Figure III-2** montre les résultats des scans relaxés obtenus dans le cas du 1-hydroxy-2-peroxyéthyle (R_1).

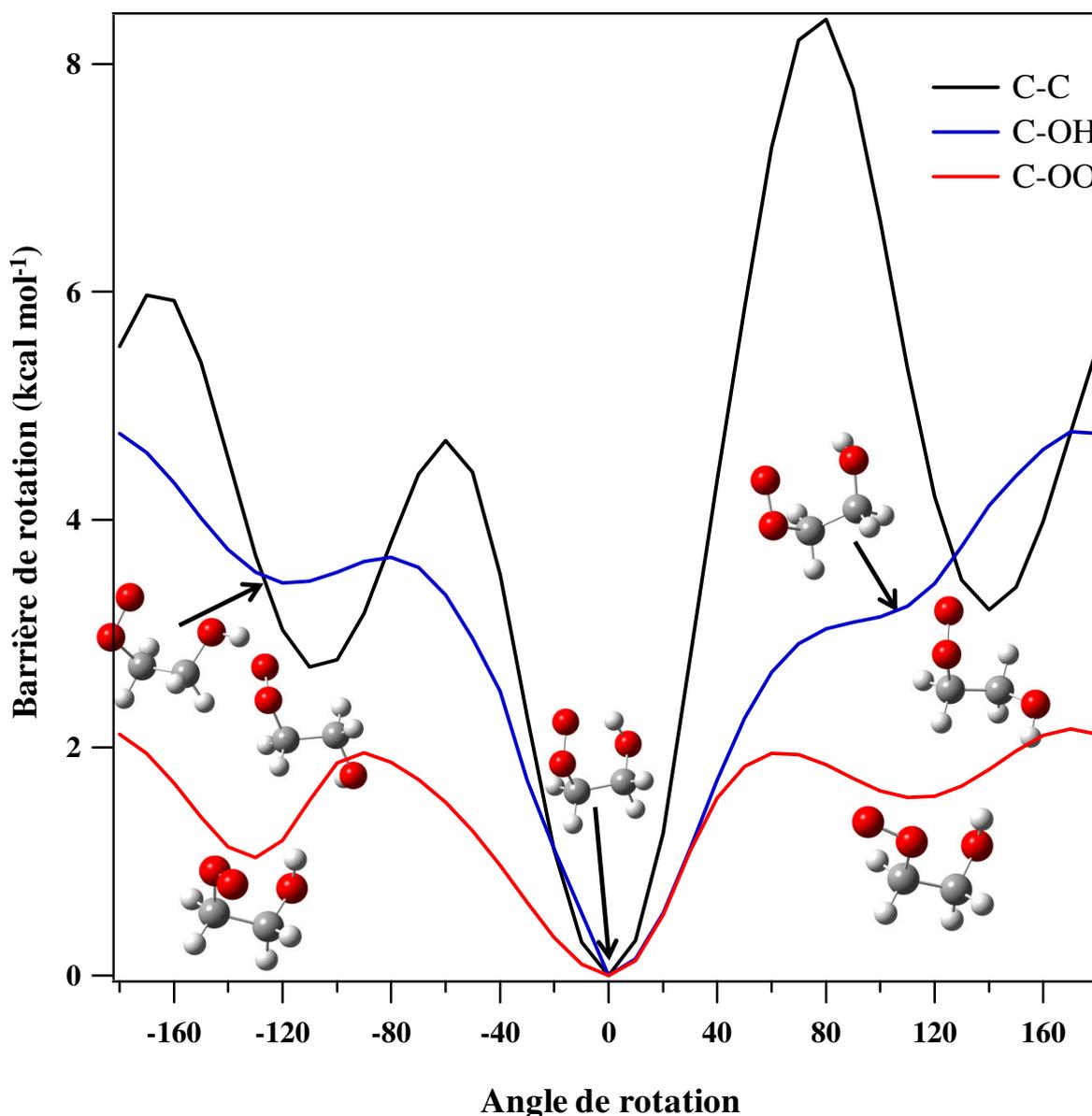


Figure III-2. Scans relaxés de la rotation interne des groupes $-OO$, $-OH$ et $C-C$ du radical 1-hydroxy-2-peroxyéthyle (R_1), obtenu au niveau de théorie B3LYP/cbsb7.

On peut vérifier sur cette figure, que la structure la plus stable est celle présentant une interaction de type hydrogène entre l'atome d'oxygène terminal du groupement peroxy et l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle. Nous avons donc systématiquement construit les radicaux HOROO• en cherchant à prendre en compte dans la structure initiale cette liaison hydrogène et nous avons ensuite optimisé la structure au niveau B3LYP/CBSB7 (niveau de théorie utilisé dans CBS-QB3 pour l'optimisation et le calcul de fréquence). En toute rigueur, la recherche de la conformation d'énergie minimale nécessiterait de réaliser un scan à N dimensions, où N représente le nombre de rotations internes impliquées dans la structure considérée. En effet, le couplage qui existe entre les différentes rotations peut induire d'autres structures comme cela a été montré par *Vansteenkiste et al. (2005)* dans le cas du n-hexane. Cependant, les structures supplémentaires obtenues par *Vansteenkiste et al. (2005)* à partir d'un scan 3-D, présentaient toutes des énergies supérieures à la conformation d'énergie minimale obtenue à partir de scans 1-D. Dans notre cas, il semble logique d'obtenir la structure d'énergie minimale en tenant compte de la liaison hydrogène. D'autre part, pour les structures considérées dans cette étude, ce type d'approche n'est pas envisageable du fait du grand nombre de rotations internes impliquées.

1.2. Prise en compte des isomères optiques dans le calcul des constantes de vitesse

Nous avons vu précédemment (cf. chapitre II, § 2.2.3), qu'il était important de prendre en compte le nombre correct d'isomères optiques afin d'évaluer précisément la constante de vitesse. Ainsi, la présence d'un atome de carbone asymétrique dans un radical HOROO• conduira à deux isomères de configuration de même énergie et qui ne seront pas superposables par rotation. Dans ce cas, il est nécessaire de considérer un nombre d'isomères optiques (n_R) égal à 2 dans le calcul de la constante de vitesse. De même, la présence de deux carbones asymétriques conduira à l'existence de deux configurations d'énergies différentes (*a priori*) et qui posséderont chacune un isomère optique ($n_R = 2$). A titre d'exemple, nous présentons dans la **Figure III-3** le cas du radical 2-hydroxy-3-peroxybutanyle (R_5) qui contient deux carbones asymétriques dans sa structure. Les structures *S,R* et *R,S* sont images l'une de l'autre dans un miroir, de même que les structures *R,R* et *S,S*. En revanche ces deux groupes de radicaux présentent une différence d'énergie égale à $0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (à 0 K, au niveau de théorie CBS-QB3). Il convient de noter qu'une simplification raisonnable consisterait, dans ce cas particulier, à négliger la différence d'énergie entre les deux configurations et à n'en prendre en compte qu'une (la plus basse en énergie) dans le calcul de la constante de vitesse. Dans ce cas, le nombre d'isomères optiques à considérer serait égal à quatre.

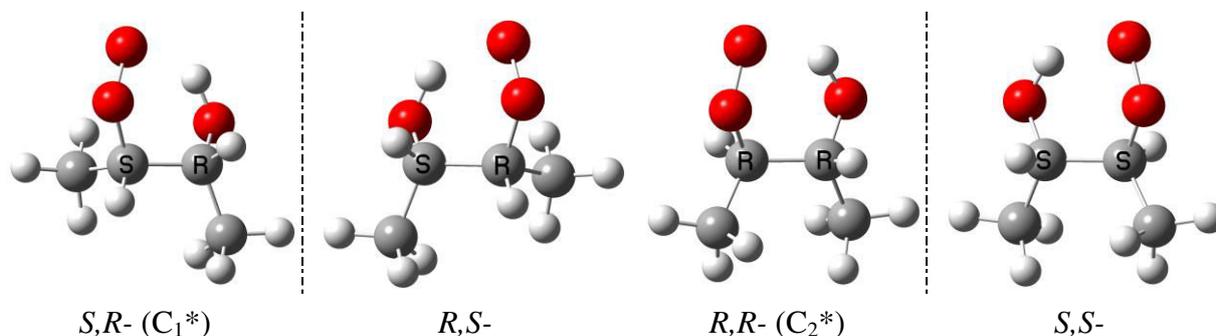


Figure III-3. Isomères optiques du radical 2-hydroxy-3-peroxybutanyle (R_5).

De façon similaire, il est important de tenir compte du nombre d'isomères optiques dans le cas des états de transition (TS). Ainsi, lors des réactions d'isomérisation, l'état de transition cyclique n'est pas plan comme le montre la **Figure III-4** qui représente la structure du complexe activé mis en jeu lors de l'isomérisation à 5 centres du radical 1-hydroxy-2-peroxyéthyle (R_1). D'autre part, le cycle de l'état de transition est considéré comme « figé » ce qui revient à bloquer le cycle et à prendre en compte deux isomères optiques pour ce TS ($n_{TS} = 2$).

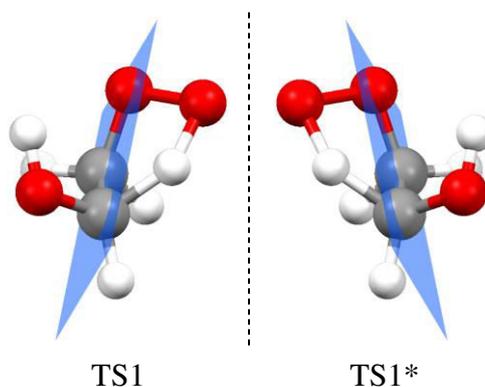


Figure III-4. États de transition cyclique (TS1) de l'isomérisation à 5 centres du radical 1-hydroxy-2-peroxyéthyle (R_1) avec son isomère optique (TS1*).

Dans le cas de la réaction d'élimination de $HO_2\bullet$ (**Figure III-5**), on constate que le TS est aussi cyclique, mais plan. Cependant, il ne peut toujours pas se superposer à son image dans un miroir, car le cycle étant supposé « figé » dans l'état de transition, il empêche toute rotation autour de la liaison C-C. En conséquence, le nombre d'isomères optiques est à nouveau égal à deux ($n_{TS} = 2$).

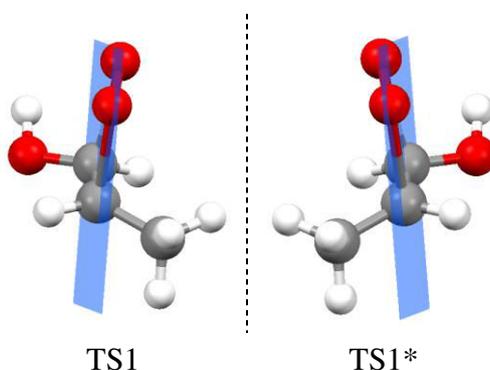


Figure III-5. États de transition cyclique de l'oxydation du radical 1-hydroxy-2-peroxyéthyle (R_2) avec élimination de $HO_2\bullet$.

Pour l'ensemble des processus réactionnels considérés dans ce travail, nous avons systématiquement déterminé les nombres d'isomères optiques des réactifs et des états de transition en tenant compte du nombre d'atomes de carbone asymétriques ainsi que de la géométrie particulière des états de transition.

processus n'est pas globalement modifiée par la présence d'états de transition multiples. Par ailleurs, les constantes de vitesse calculées dans la suite de ce paragraphe tiennent compte de ces différents états de transition, afin de donner une **évolution quantitative** exacte.

2.1. Réactions de décomposition du radical 1-hydroxy-2-peroxy-pentanyle (R₂₃)

Les barrières d'énergie, à 0 K, des processus de décomposition unimoléculaires du radical R₂₃ sont présentées dans la **Figure III-7**. Comme cela a été dit précédemment, ce radical permet de prendre en compte tous les processus élémentaires envisagés dans l'oxydation des radicaux HOROO• et HOQ•OOH (**Tableau III-2**). D'autre part, ce radical a été choisi afin de mettre en évidence une éventuelle influence du groupement –OH dans certains processus, lorsque celui-ci est situé **hors** du cycle de l'état de transition, à l'inverse des réactions du radical R₇ qui seront présentées dans le paragraphe **2.2**.

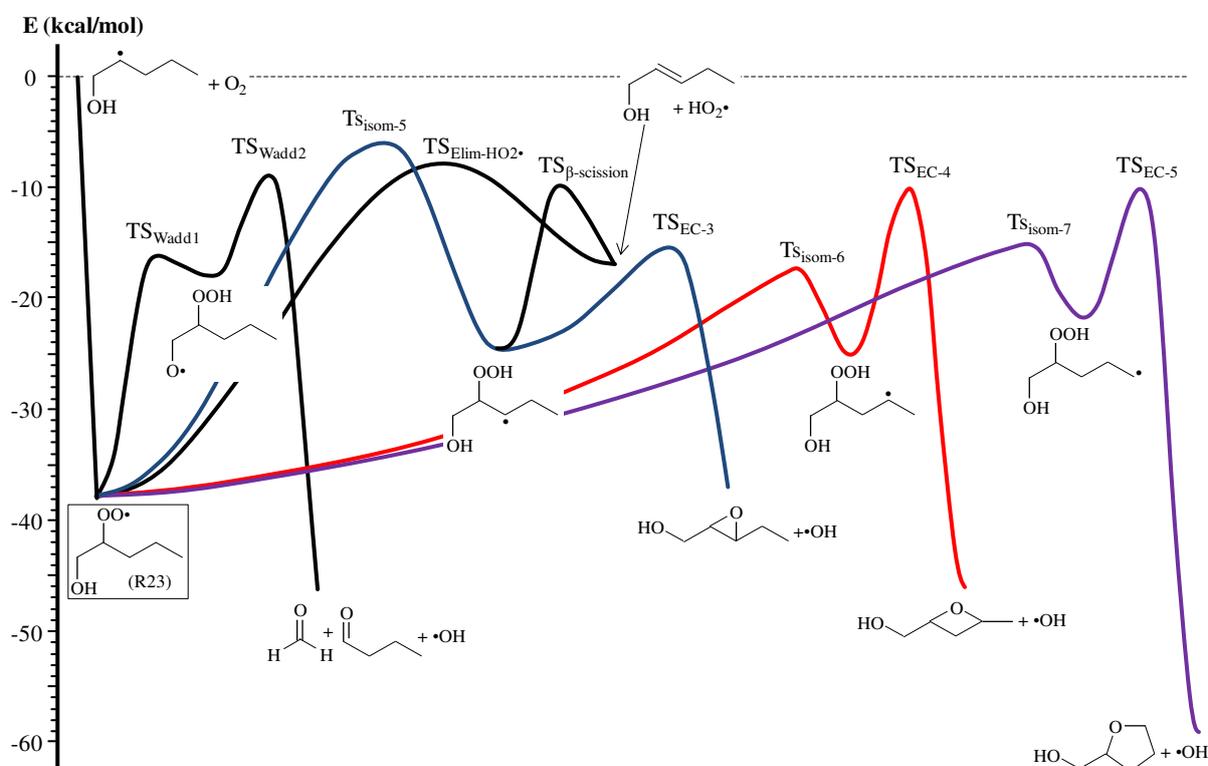


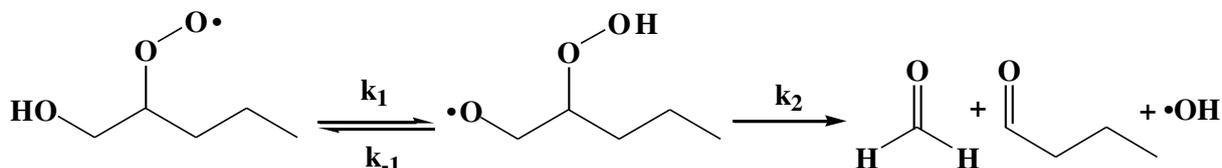
Figure III-7. Surface d'énergie potentielle à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical 1-hydroxy-2-peroxy-pentanyle (R₂₃). Courbe bleu : isomérisation à 5 centres, courbe rouge : isomérisation à 6 centres et courbe violette : isomérisation à 7 centres.

En premier lieu, il est intéressant de noter que toutes les réactions présentées dans la **Figure III-7** sont favorisées à basse température, d'un point de vue énergétique, car les barrières se situent systématiquement en dessous de l'énergie associée aux deux réactifs de départ (fixée arbitrairement à 0), à savoir OHCH₂•CHCH₂CH₂CH₃ + O₂.

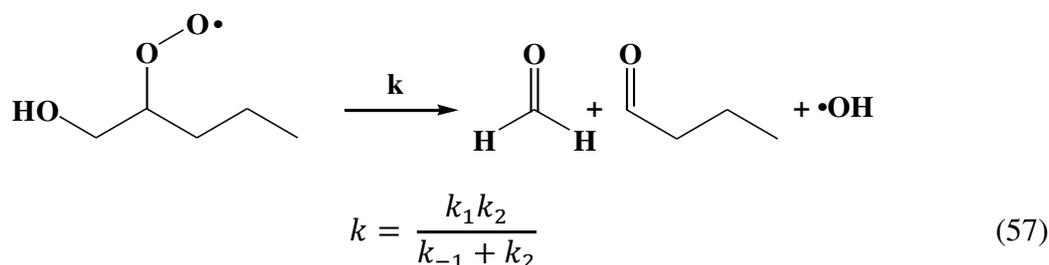
2.1.1. Décomposition unimoléculaire du radical R₂₃

La surface d'énergie potentielle (**Figure III-7**) montre que la réaction d'isomérisation la plus facile (d'un point de vue énergétique) est la réaction mettant en jeu un état de transition cyclique (TS) à 6 centres (20,4 kcal mol⁻¹), suivie par celle impliquant un TS à 7 (22,5 kcal mol⁻¹), puis à 5 centres (31,9 kcal mol⁻¹). La différence observée entre l'isomérisation à 5 et 6 centres s'explique principalement par la tension de cycle plus élevée pour le TS à 5 membres tandis que la différence entre l'isomérisation à 6 et 7 centres peut s'expliquer par la nature d'hydrogène arraché (respectivement primaire et secondaire pour l'isomérisation, à 7 et 6 centres) [Dibble *et al.* (2012) et Sirjean *et al.* (2012)].

Parmi les autres processus de décomposition du radical R₂₃, nous pouvons citer la réaction dite de « Waddington ». Cette réaction apparaît régulièrement dans la littérature comme un processus très important dans l'oxydation à basse température des alcènes. Il est donc intéressant de la comparer avec les autres voies de décomposition des radicaux HOROO•. La réaction de Waddington implique deux étapes successives, correspondant tout d'abord au transfert d'un atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle vers la fonction peroxyde (TS_{Wadd1}, **Figure III-7**), suivie d'une décomposition par β-scission de la liaison C-C pour former deux aldéhydes (TS_{Wadd2}, **Figure III-7**). Dans le cas du radical R₂₃, on constate, que la première décomposition (TS_{Wadd1}) présente une barrière d'énergie relativement basse (21,8 kcal mol⁻¹), en accord avec la faible énergie de tension de cycle des états de transition à six centres. Cependant, la formation de deux aldéhydes et d'un radical •OH à partir du second état de transition (TS_{Wadd2}) nécessite de franchir une barrière d'énergie supplémentaire d'environ 9 kcal mol⁻¹. D'une façon générale, on peut donc écrire le processus de Waddington selon :



En réalisant l'approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire (AEQS) pour le radical alcoyle intermédiaire, on obtient l'expression de la constante de vitesse k pour le processus globalisé :



On constate que la réaction globale nécessite de prendre en compte les deux processus élémentaires et que dans le cas général, aucun des processus n'est cinétiquement déterminant. Ce point sera repris en détail dans le paragraphe 3.

Le dernier processus pouvant intervenir dans la décomposition du radical R₂₃, est l'élimination de HO₂•. Cette réaction souvent appelée « oxydation » conduit à la formation d'un énol et du radical hydroperoxyde HO₂•. La barrière d'énergie mise en jeu pour cette

réaction est de 30 kcal mol⁻¹ (**Figure III-7**), ce qui la situe légèrement en dessous de l'isomérisation à 5 centres et nettement au-dessus de celles à 6 et 7 centres.

La **Figure III-8** donne l'évolution des constantes de vitesse à haute pression (k_{∞}), dans un domaine de température compris entre 500 et 1000 K pour l'ensemble des réactions de décomposition du radical HOROO• (R_{23}) tandis que le **Tableau III-3** donne les valeurs numériques de ces constantes de vitesse à 700 K. Il convient de rappeler que les constantes de vitesse présentées dans la **Figure III-8** tiennent compte de l'ensemble des états de transition mis en évidence dans chaque processus et pas simplement du TS le plus stable. Ce point sera repris en détail dans le paragraphe 3. D'autre part, la constante de vitesse associée au processus de Waddington a été obtenue à partir de l'équation (57).

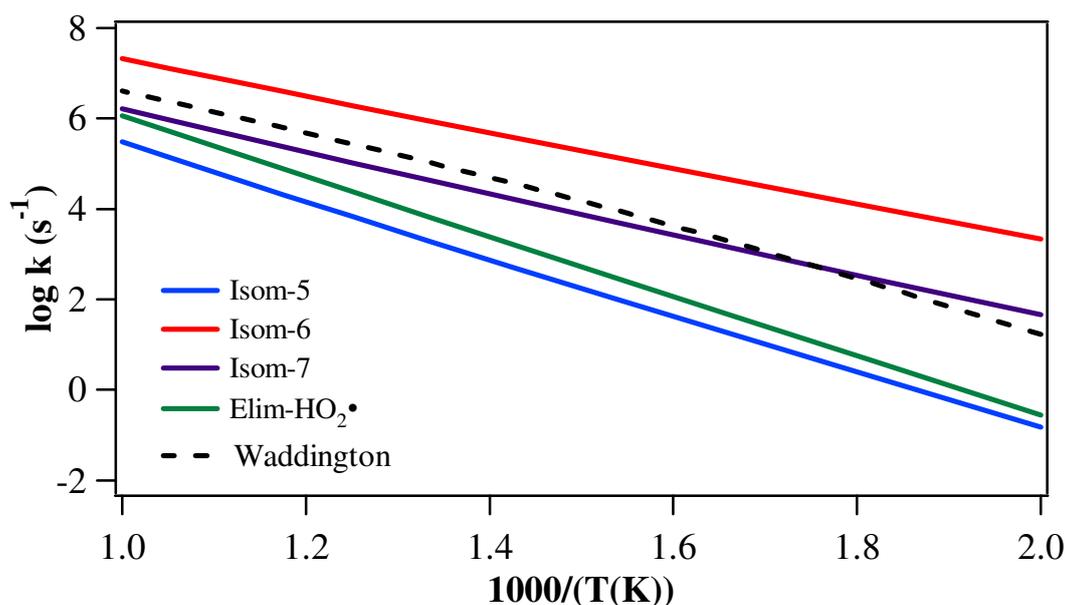


Figure III-8. Évolution des constantes de vitesse en fonction de la température de la décomposition unimoléculaire du radical HOROO• (R_{23}).

L'évolution des constantes de vitesse est globalement cohérente avec les tendances observées à partir de la surface d'énergie potentielle à 0 K (**Figure III-7**). Ainsi, la constante de vitesse de l'isomérisation à 6 centres est supérieure à celles faisant intervenir des cycles de transition à 7 puis à 5 centres. En revanche, l'isomérisation à 5 centres reste systématiquement le processus le plus difficile pour le groupe 1. Par ailleurs, on constate qu'au-delà de 600 K, la réaction de Waddington devient plus facile que l'isomérisation à 7 centres, mais reste toujours en-dessous de l'isomérisation à 6 centres.

Tableau III-3. Constantes de vitesse à 700 K de la décomposition unimoléculaire du radical 1-hydroxy-2-peroxypentanyle (R_{23}).

Réaction	$k_{700 \text{ K}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Réaction	$k_{700 \text{ K}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Isomérisation à 5	$4,96 \times 10^2$	Élimination de HO ₂ •	$1,57 \times 10^3$
Isomérisation à 6	$3,73 \times 10^5$	Isomérisation de Waddington	$3,57 \times 10^4$
Isomérisation à 7	$1,59 \times 10^4$		

2.1.2. Décomposition unimoléculaire des produits de l'isomérisation du radical R_{23} ($\beta\text{-HOQ}\cdot\text{OOH}$, $\gamma\text{-HOQ}\cdot\text{OOH}$ et $\delta\text{-HOQ}\cdot\text{OOH}$)

En ce qui concerne les processus de décomposition des produits d'isomérisation ($\text{HOQ}\cdot\text{OOH}$), la formation d'éthers cycliques représente un processus important. L'examen de la surface d'énergie potentielle (**Figure III-7**) montre que la formation de l'éther cyclique à 3 membres (hydroxy-oxirane) met en jeu la barrière d'énergie la plus faible (9 kcal mol^{-1}). La formation des éthers cycliques à 4 (hydroxy-oxétanes) et 5 membres (hydroxy-oxolanes) nécessitent, en effet, des barrières plus élevées de, respectivement, 5,7 et 2,6 kcal mol^{-1} .

Le second processus impliqué dans la décomposition des radicaux $\text{HOQ}\cdot\text{OOH}$ concerne la rupture par β -scission⁹, de la liaison C-O dans le radical 2-hydroperoxy-1-hydroxypentan-3-yle (radical issu de l'isomérisation à 5 centres). Cette réaction possède une barrière d'énergie de $14,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ proche de la barrière d'énergie mise en jeu pour la formation de l'hydroxy-oxolane.

La **Figure III-9** montre l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température et le **Tableau III-4** donne les valeurs de ces constantes à 700 K. La **Figure III-9** montre que l'importance relative des processus de formation d'éthers cycliques est cohérente avec les observations réalisées à partir de la surface d'énergie potentielle à 0 K (**Figure III-7**).

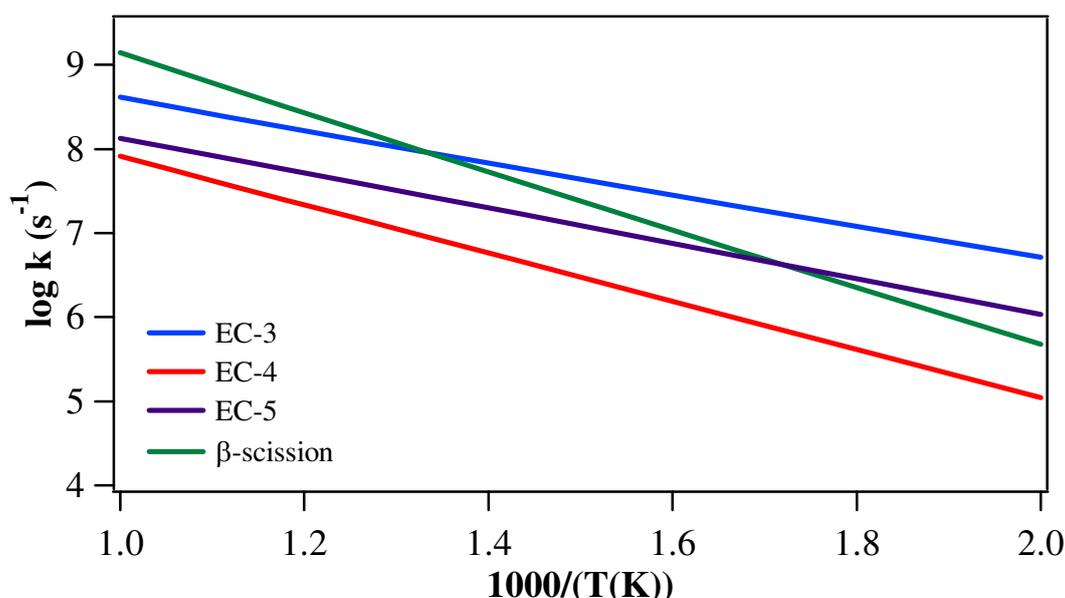


Figure III-9. Évolution des constantes de vitesse de décomposition unimoléculaire des radicaux $\text{HOQ}\cdot\text{OOH}$, issus du radical R_{23} en fonction de la température.

On retrouve la prépondérance de la formation d'hydroxy-oxirane tandis que la formation d'hydroxy-oxétane reste le processus le plus difficile. On constate, par ailleurs, que la réaction de β -scission devient cinétiquement prépondérante pour des températures supérieures à 740 K, bien que la barrière d'énergie soit plus élevée que celle mise en jeu dans la formation d'oxirane. Ce résultat est particulièrement intéressant et montre déjà l'influence

⁹ Il convient de noter que les autres réactions de β -scissions conduisant à des ruptures de liaisons C-C ou C-H n'ont pas été considérées dans ce travail car ces processus ne sont pas compétitifs, à basse température, avec les réactions étudiées ici.

des effets entropiques sur la constante de vitesse. Cet aspect sera repris plus en détail dans le paragraphe 3.

Tableau III-4. Constantes de vitesse à 700 K de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOQ•OOH issus de l'isomérisation du radical R₂₃.

Réaction	k _{700 K} (s ⁻¹)
Éther Cyclique à 3 (hydroxy-oxirane)	5,94×10 ⁷
Éther Cyclique à 4 (hydroxy-oxétane)	0,48×10 ⁷
Éther Cyclique à 5 (hydroxy-oxolane)	1,73×10 ⁷
β-scission	4,22×10 ⁷

2.2. Réactions de décomposition du radical 2-hydroxy-1-peroxybutanyle (R₇)

La **Figure III-10** montre la surface d'énergie potentielle à 0 K, liée à la décomposition unimoléculaire du radical 2-hydroxy-1-peroxybutanyle (R₇). Par analogie avec l'étude précédente, seuls les états de transition les plus bas en énergie ont été représentés sur cette figure pour faciliter la lecture. Le radical R₇ permet d'envisager des réactions d'isomérisations avec le groupement –OH **dans le cycle** de l'état de transition (groupe 2). On constate à nouveau que toutes ces réactions sont favorisées d'un point de vue énergétique, à basse température, car les barrières se situent systématiquement en dessous de l'énergie d'entrée des deux réactifs, à savoir •CH₂CH(OH)CH₂CH₃ + O₂ (dont la valeur a été arbitrairement fixée à 0 sur la **Figure III-10**).

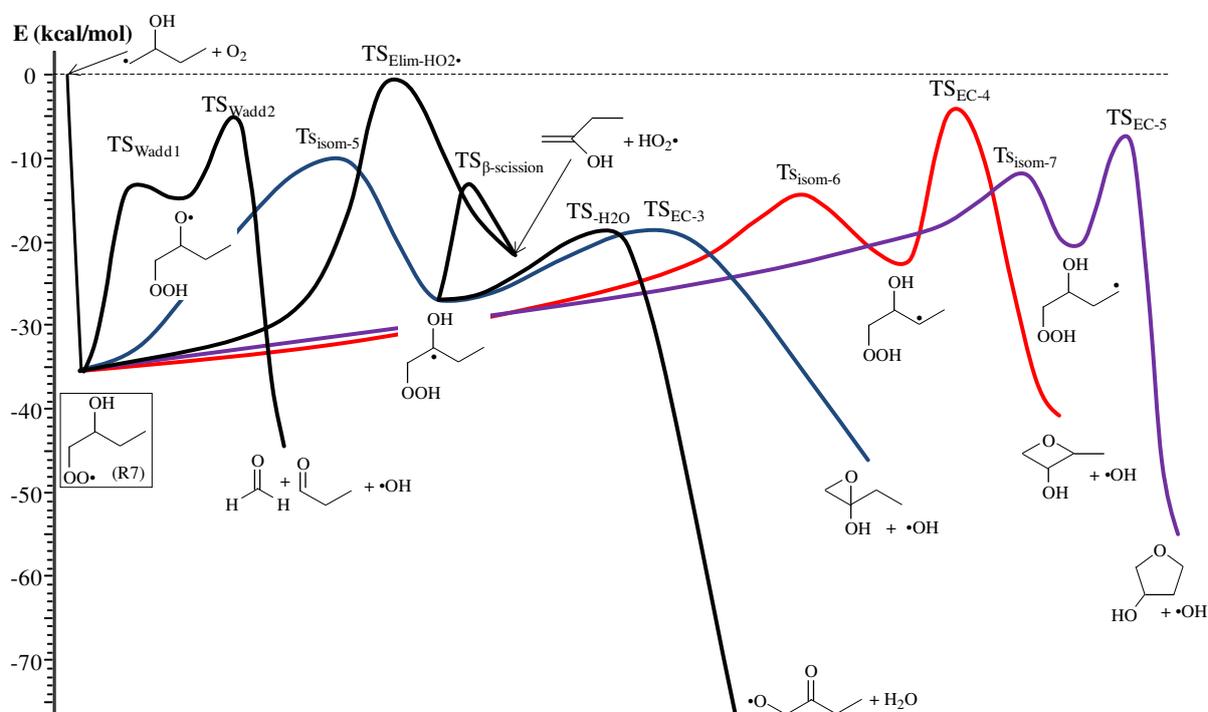


Figure III-10. Surface d'énergie potentielle à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical 2-hydroxy-1-peroxybutanyle (R₇). Courbe bleu : isomérisation à 5, courbe rouge : isomérisation à 6 et courbe violette : isomérisation à 7 centres.

2.2.1. Décomposition unimoléculaire du radical R₇

La **Figure III-10** permet de comparer entre eux les différences d'énergie entre les processus associés à la décomposition du radical 2-hydroxy-1-peroxybutanyle (R₇). Si l'on compare les processus d'isomérisation, la réaction la plus facile, à 0 K, correspond de nouveau à l'isomérisation à 6 centres (21,1 kcal mol⁻¹) suivie par celle à 7 centres (23,4 kcal mol⁻¹) puis à 5 centres (25,3 kcal mol⁻¹). Les énergies obtenues pour les isomérisations à 6 et 7 centres sont assez proches de celles calculées précédemment, c'est-à-dire lorsque le groupement hydroxyle –OH est situé hors du cycle de transition. En effet, on constate des écarts qui ne dépassent pas 1 kcal mol⁻¹. En revanche, dans le cas de l'isomérisation à 5 centres, on observe une différence très nette d'environ 7 kcal mol⁻¹. Cette différence s'explique à la fois par la nature de l'atome d'hydrogène arraché (tertiaire dans le cas présent contre secondaire dans le cas du radical R₂₃), ainsi que par la présence du groupement hydroxyle en position α de la liaison coupée C-H, qui semble fragiliser très fortement cette dernière. La différence d'énergie entre l'arrachage d'un atome d'hydrogène secondaire et tertiaire peut-être estimée à environ 3 kcal mol⁻¹ [Warth (1999)] ce qui conduit à un effet du groupement hydroxyle d'environ 4 kcal mol⁻¹. Cet effet sera rediscuté plus en détail dans le paragraphe 3.

Parmi les autres processus de décomposition important du radical R₇, on retrouve la réaction de Waddington qui présente à nouveau deux étapes élémentaires et des barrières d'énergies à 0 K semblables à celles obtenues dans le cas du radical R₂₃.

Le dernier processus pouvant intervenir dans la décomposition du radical R₇, est l'élimination de HO₂•. Ce processus passe systématiquement par un cycle à 5 centres dans l'état de transition. Si l'on compare l'énergie mise en jeu dans ce processus avec celle obtenue précédemment dans le cas du radical R₂₃, on constate une augmentation d'environ 5 kcal mol⁻¹ lorsque le groupement hydroxyle se trouve en α de la liaison C-H coupée, c'est-à-dire lorsque la fonction –OH est positionnée dans le cycle de l'état de transition. On peut remarquer que cet effet est important et opposé au cas de l'isomérisation à 5 centres où la présence du groupement –OH diminue la barrière d'énergie.

La **Figure III-11** donne l'évolution des constantes de vitesse à haute pression (k_{∞}), dans un domaine de température compris entre 500 et 1000 K pour l'ensemble des réactions de décomposition du radical HOROO• (R₇) tandis que le **Tableau III-5** donne les constantes de vitesse à 700 K. De façon similaire au cas du radical R₂₃, tous les états de transition associés à un processus élémentaire ont été considérés dans le calcul des constantes de vitesse et pas simplement le TS le plus bas en énergie.

L'évolution de ces constantes de vitesse confirme les tendances observées à partir de la surface d'énergie potentielle à 0 K pour les réactions d'isomérisation (**Figure III-10**). Par analogie avec les constantes de vitesses obtenues pour le radical R₂₃, on constate une prépondérance de la réaction de Waddington par rapport à l'isomérisation à 7 centres au-delà de 700 K.

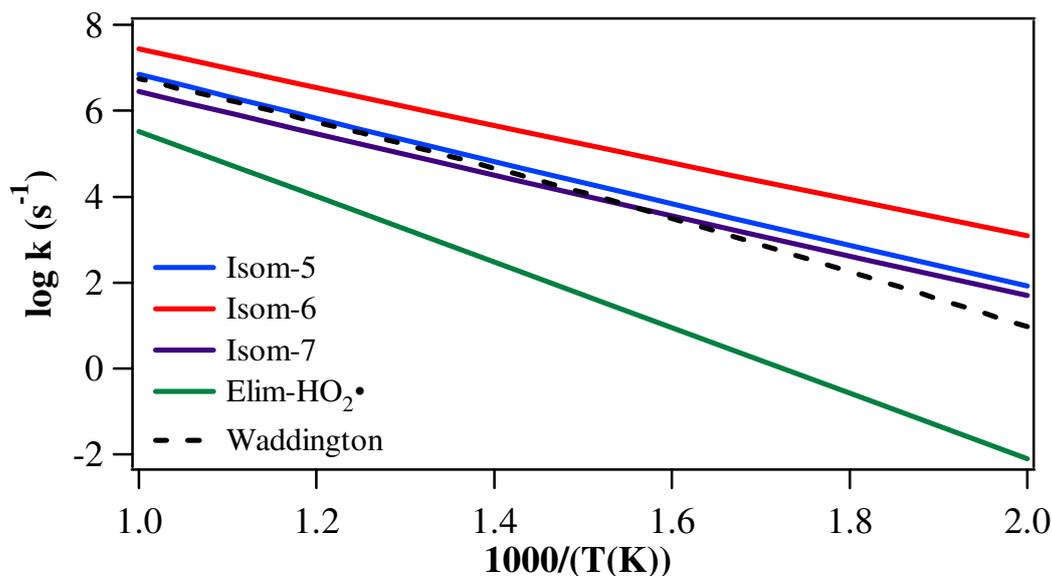


Figure III-11. Évolution des constantes de vitesse en fonction de la température de la décomposition unimoléculaire du radical HOROO• (R_7).

Les différences essentielles par rapport au cas précédent sont liées, d'une part à la plus grande importance de l'isomérisation à 5 centres qui, du fait de l'abaissement de l'énergie d'activation (dû à la présence du groupement $-OH$ en position α), devient plus facile que celle impliquant un état de transition à 7 centres et d'autre part, l'élimination de $HO_2\bullet$ qui devient négligeable dans ce cas précis.

Tableau III-5. Constantes de vitesse à 700 K de la décomposition unimoléculaire du radical 1-hydroxy-2-peroxybutanyle (R_7)

Réaction	$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$	Réaction	$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$
Isomérisation à 5	$4,73 \times 10^4$	Élimination de $HO_2\bullet$	$1,81 \times 10^2$
Isomérisation à 6	$2,52 \times 10^5$	Isomérisation de Waddington	$3,23 \times 10^4$
Isomérisation à 7	$2,32 \times 10^4$		

2.2.2. Décomposition unimoléculaire des produits de l'isomérisation du radical R_7 (β -HOQ•OOH, γ -HOQ•OOH et δ -HOQ•OOH)

En ce qui concerne les processus de décomposition des produits d'isomérisation ($HOQ\bullet OOH$) en éthers cycliques, l'examen de la surface d'énergie potentielle (**Figure III-10**) montre la prépondérance de la réaction de formation de l'éther cyclique à 3 membres (hydroxy-oxirane). Cette dernière met en jeu une barrière d'énergie de $8,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, barrière beaucoup plus basse que celles impliquées dans la formation des éthers cycliques à 4 ($18,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) et 5 membres ($13,2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Cette observation est confirmée par le calcul des constantes de vitesses à différentes températures, qui montre la même tendance (**Figure III-12** et **Tableau III-6**).

Un point intéressant, concerne les réactions de décomposition du radical β -HOQ•OOH, c'est-à-dire le radical issu de l'isomérisation à 5 centres. Outre la formation d'un éther cyclique à 3 membres (hydroxy-oxirane), deux autres possibilités mettant en jeu des barrières d'énergie relativement faibles sont envisageables: la réaction de β -scission coupant

la liaison C-O pour former un énoïl, et une réaction conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau. La réaction de β -scission est la plus défavorable, d'un point de vue énergétique, puisqu'elle met en jeu une barrière de 14 kcal mol⁻¹ alors que la réaction d'élimination d'eau nécessite une barrière égale à 8,4 kcal mol⁻¹, identique à celle impliquée dans la formation de l'éther cyclique à 3 membres. La **Figure III-12** montre en fait que la réaction de β -scission, bien que plus défavorable d'un point de vue énergétique, possède une constante de vitesse plus élevée que celle liée à la formation d'eau. Comme cela a été souligné précédemment, cette réaction d'élimination d'eau a été mise en évidence pour la première fois lors de la thèse de M. Cord [Cord *et al.* (2012)] et une étude théorique récente [Welz *et al.* (2013)] a permis de confirmer l'intérêt de ce processus dans les mécanismes de combustion de basses températures des alcools.

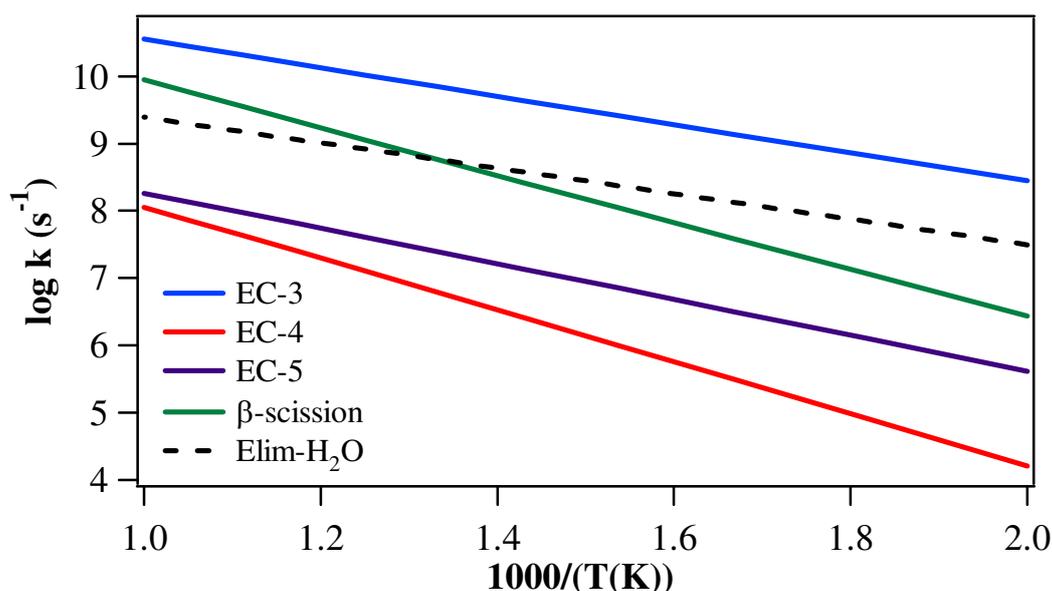


Figure III-12. Évolution des constantes de vitesse en fonction de la température de la décomposition unimoléculaire des radicaux $\text{HOQ}\cdot\text{OOH}$ du R_7 .

Tableau III-6. Constantes de vitesse à 700 K de la décomposition unimoléculaire des radicaux $\text{HOQ}\cdot\text{OOH}$ issus de l'isomérisation du radical R_7 .

Réaction	$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$	Réaction	$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$
Éther Cyclique à 3 (hydroxy-oxirane)	$4,38 \times 10^9$	β -scission	$2,65 \times 10^8$
Éther Cyclique à 4 (hydroxy-oxétane)	$2,87 \times 10^6$	Élimination d'eau	$3,78 \times 10^8$
Éther Cyclique à 5 (hydroxy-oxolane)	$1,01 \times 10^7$		

La raison essentielle qui explique les résultats obtenus ici est liée aux effets entropiques qui défavorisent l'élimination d'eau par rapport à la formation de l'éther cyclique. Ce point sera analysé dans le prochain paragraphe.

Avant d'aborder plus en détail l'effet de la structure des radicaux sur leur cinétique de décomposition, il peut être intéressant de montrer, pour un des processus abordé précédemment, l'importance du traitement 1-DHR-U dans le calcul de la constante de vitesse. Cette méthode peut-être comparée aux autres approches classiquement utilisées et décrites dans le chapitre II comme la méthode de l'oscillateur harmonique (OH), l'approximation de Pitzer et Gwinn (PG) ou encore la méthode 1-DHR. La **Figure III-13** donne les résultats

obtenus dans le cas de l'isomérisation à 6 centres du radical R₇. Nous avons ajouté dans cette figure deux autres constantes de vitesse issues de la corrélation EXGAS et du travail *M. Cord (2012)* réalisé sur l'oxydation de petits alcanes et alcènes.

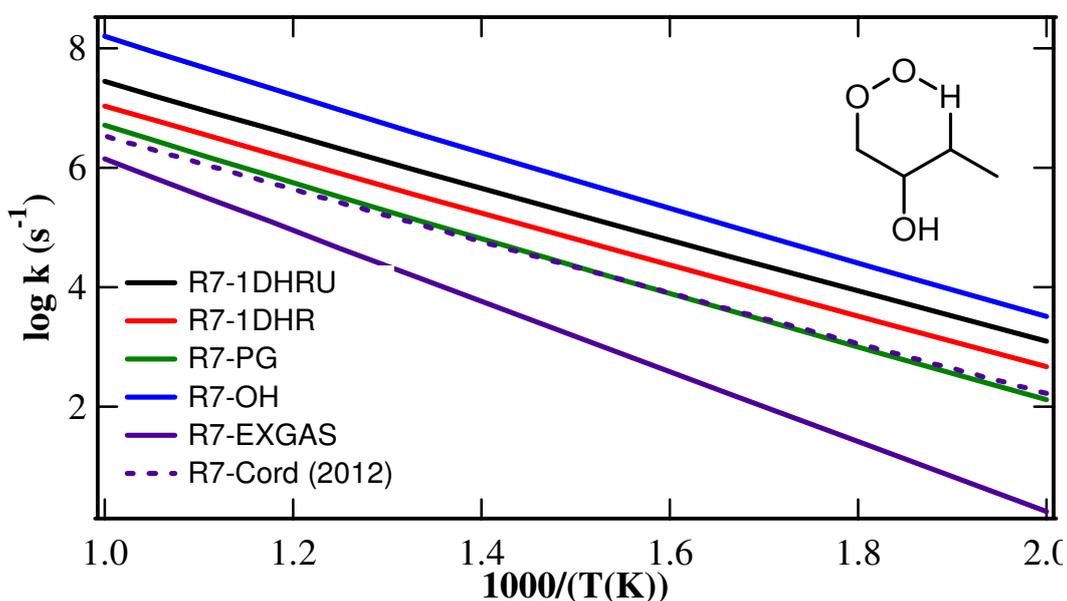


Figure III-13. Comparaison entre les différentes constantes de vitesse d'isomérisation à 6 centres du radical R₇.

On peut constater des différences notables entre les différentes approches utilisées dans la littérature. Ainsi, l'approche harmonique surestime systématiquement la valeur de la constante de vitesse avec un écart qui augmente avec la température (facteur 4 à 700 K et 6 à 1000 K par rapport au calcul 1-DHR-U). En effet, plus la température augmente et plus les barrières de rotations deviennent accessibles, ce qui est contraire à l'hypothèse de barrière infinie faite dans l'approximation harmonique. De même, on constate que l'approche de Pitzer et Gwinn conduit à une sous-estimation de la constante de vitesse car l'hypothèse des rotors symétriques n'est pas valable pour la plupart des rotations internes présentes dans le radical R₇. Les différences entre l'approche 1-DHR et 1-DHR-U sont plus faibles mais montrent cependant que le couplage qui existe entre les différents modes de vibrations lors d'une analyse en modes normaux, introduit une erreur qui peut atteindre dans ce cas précis un facteur 2,6 à 700 K, en bon accord avec les résultats obtenus par *Welz et al. (2008)* sur l'ouverture du radical cyclohexoxyde. La **Figure III-13** permet aussi de comparer les résultats obtenus dans ce travail avec ceux réalisés au laboratoire par *M. Cord (2012)*. Ces travaux ont été réalisés au même niveau de théorie (CBS-QB3) et en utilisant l'approximation de Pitzer et Gwinn pour le traitement des rotors. La **Figure III-13** montre une très bonne cohérence dans les calculs réalisés par *M. Cord* et les nôtres. Finalement, la comparaison avec les valeurs issues de la corrélation EXGAS laisse entrevoir les écarts importants qui peuvent exister actuellement pour certains processus. Ainsi dans ce cas précis, la différence observée s'explique en grande partie par une surestimation de l'énergie d'activation dans la corrélation EXGAS [*Cord et al. (2012)*]. Dans la suite de ce document, nous n'avons pas effectué de comparaisons des constantes de vitesse avec les différentes approches utilisées pour les déterminer mais nous nous sommes focalisés sur la méthode 1-DHR-U. De même, nous n'avons pas souhaité faire de comparaisons systématiques avec les corrélations EXGAS car elles ont été principalement développées dans le cas des alcanes et l'objectif principal de la thèse consiste avant tout à étudier l'influence de paramètres structuraux sur les barrières d'énergie et les constantes de vitesse liées à l'oxydation des alcènes.

3. Prise en compte des paramètres structuraux dans la décomposition des radicaux HOROO• et HOQ•OOH

Le paragraphe précédent nous a permis de comparer entre elles les différentes voies réactionnelles et de mettre en évidence leur importance cinétique. Cette analyse globale a été réalisée sur deux radicaux particuliers (R_7 et R_{23}) qui se distinguent, principalement, par la position du groupement hydroxyle ($-OH$) par rapport aux états de transition cycliques. Dans cette partie nous allons présenter les résultats de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• et HOQ•OOH en analysant plus finement l'influence des paramètres structuraux par classe de réaction. Pour effectuer cette analyse nous avons considéré les radicaux présentés dans le **Tableau III-1** du paragraphe 1 afin de pouvoir décrire l'ensemble des structures moléculaires possibles.

3.1. Isomérisation par transfert interne d'hydrogène des radicaux HOROO•

Dans cette partie, nous allons chercher à mettre en évidence l'influence des paramètres structuraux sur les barrières d'énergie à 0 K ainsi que sur les constantes de vitesse associées, pour l'ensemble des réactions d'isomérisation par transfert interne d'hydrogène. Nous rappelons que les réactions d'isomérisation des radicaux β -hydroxyalkylperoxy ($HOROO\bullet$) impliquent des états de transition cycliques à 5, 6 et 7 centres avec le groupement $-OH$ situé **en dehors** de la structure cyclique de l'état transition (groupe 1) ou **dans** le cycle (groupe 2).

3.1.1. Isomérisation à 5 centres

Le **Tableau III-7** présente les barrières d'énergie à 0 K, calculées au niveau de théorie CBS-QB3, pour l'isomérisation à 5 centres. Les radicaux considérés sont tous issus du **Tableau III-1** et permettent de prendre en compte l'ensemble des effets structuraux envisagés.

Avant d'aborder l'analyse de ces résultats, il est nécessaire de décrire en détail l'organisation de ce tableau afin d'en faciliter la lecture. Ainsi, la première colonne du **Tableau III-7** donne les informations suivantes :

- La nature de l'atome de carbone portant la fonction peroxy ($C-OO\bullet$) dans le radical HOROO•. Cet atome peut être secondaire (s), tertiaire (t) ou quaternaire (q) selon que l'on a substitué les atomes d'hydrogènes par, respectivement, un, deux ou trois groupements carbonés.
- La présence d'atomes de carbone asymétriques. Les structures radicalaires envisagées dans le **Tableau III-1** peuvent contenir deux atomes de carbone asymétriques (notés C_1^* et C_2^*), ce qui conduit à l'existence de deux structures moléculaires de géométries (et donc d'énergie) différentes (cf. chapitre II, § 2.2.3). Il est donc nécessaire de les distinguer *a priori*.

Tableau III-7. Barrières d'énergie à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions d'isomérisation par transfert d'hydrogène avec un TS à 5 centres et avec le groupement -OH hors du cycle (groupe 1) ou dans le cycle (groupe 2).

C _{oo}	H _{arr}	Groupe 1		Groupe 2		
		R	TS	R	TS1	TS2
t	p	2	36,0			
q	p	3	34,6			
s	s			1	27,8	28,8
t (H ₁)			32,0		28,2	29,2
t (H ₂)	s	19	32,5	2	27,4	28,0
q (H ₁)			30,5	3	27,6	28,2
q (H ₂)	s	20	30,6			
s	t			4	25,3	25,9
t (C ₁ *)		21	28,1		24,1	25,9
t (C ₂ *)	t			5	25,2	24,6
q	t	22	26,5	6	24,4	24,9

- La présence d'atomes d'hydrogènes transférables non équivalents (notés H₁ et H₂). Ce point est directement relié à la notion de substituants différents de part et d'autre du cycle de l'état de transition. A titre d'exemple, la **Figure III-14** montre le cas de l'isomérisation à 5 centres du radical R₁₉ (groupe 1).

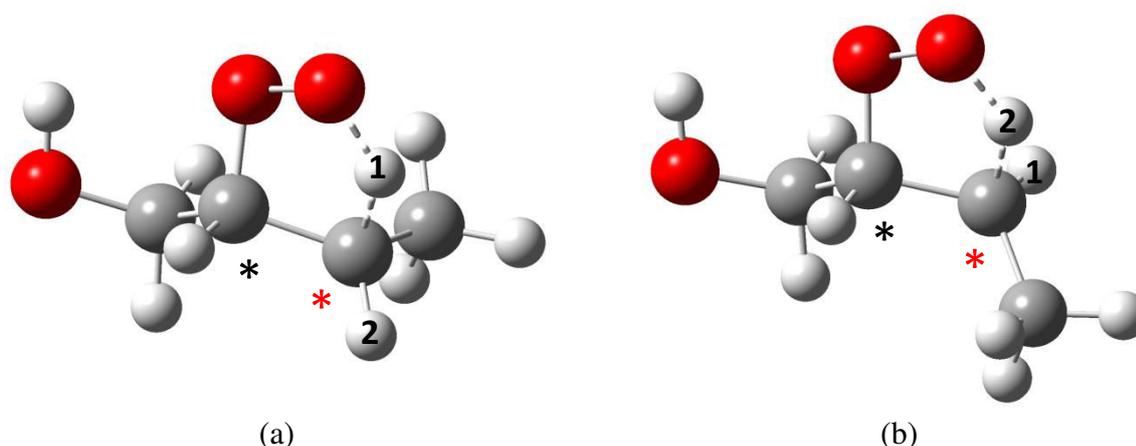


Figure III-14. Etats de transition correspondant à l'isomérisation à 5 centres du radical R₁₉. (*): carbone asymétrique présent initialement dans le radical. (*): carbone asymétrique « créé » par la formation de l'état de transition cyclique.

Pour cette réaction, on peut constater que deux états de transitions sont envisageables selon l'atome d'hydrogène transféré et correspondent à des structures de types *cis* (**Figure III-14a**) et *trans* (**Figure III-14b**) par rapport au plan moyen du cycle du TS. En fait, tout se passe comme si la structure cyclique du TS, qui génère une liaison naissante entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène, conduisait à la création d'un deuxième atome de carbone asymétrique, et donc à l'existence de deux structures de géométrie et d'énergie différentes.

- La deuxième colonne figurant dans le **Tableau III-7** décrit la nature de l'atome de carbone portant l'hydrogène transféré lors de l'isomérisation et qui peut être primaire (*p*), secondaire (*s*) ou tertiaire (*t*). Dans la suite, on l'assimilera avec la notion de H primaire, secondaire ou tertiaire.

Dans la suite de cette étude, les différents radicaux impliqués seront systématiquement associés à une nomenclature de type *ss*, *st*, *ts*, *tt*, ... Dans cette nomenclature, la première lettre désigne la nature de l'atome de carbone portant la fonction peroxy ($-OO$), à savoir secondaire, tertiaire ou quaternaire, tandis que la deuxième lettre décrit la nature de l'atome de carbone portant l'atome d'hydrogène arraché lors de l'isomérisation (primaire, secondaire ou tertiaire). A titre d'exemple, le radical R_{19} , mentionné sur la **Figure III-14**, correspond à un radical de type *ts*.

Il convient de noter que, par construction, certaines structures ne peuvent exister dans le cas de l'isomérisation à 5 centres, comme les radicaux *sp*, *tp* ou *qp* pour le groupe 2.

Les colonnes suivantes du **Tableau III-7** permettent de faire la distinction entre les radicaux issus du groupe 1 et du groupe 2 et donnent les barrières d'énergies à 0 K, en précisant le radical pris en compte pour le calcul de la barrière. Il est intéressant de noter que pour les radicaux du groupe 1, un seul état de transition a pu être mis en évidence alors que dans le cas du groupe 2, deux TS ont été systématiquement observés. La **Figure III-15** montre les géométries des TS obtenus dans le cas de l'isomérisation à 5 centres du radical β -hydroxyethylperoxy (R_1) appartenant au groupe 2.

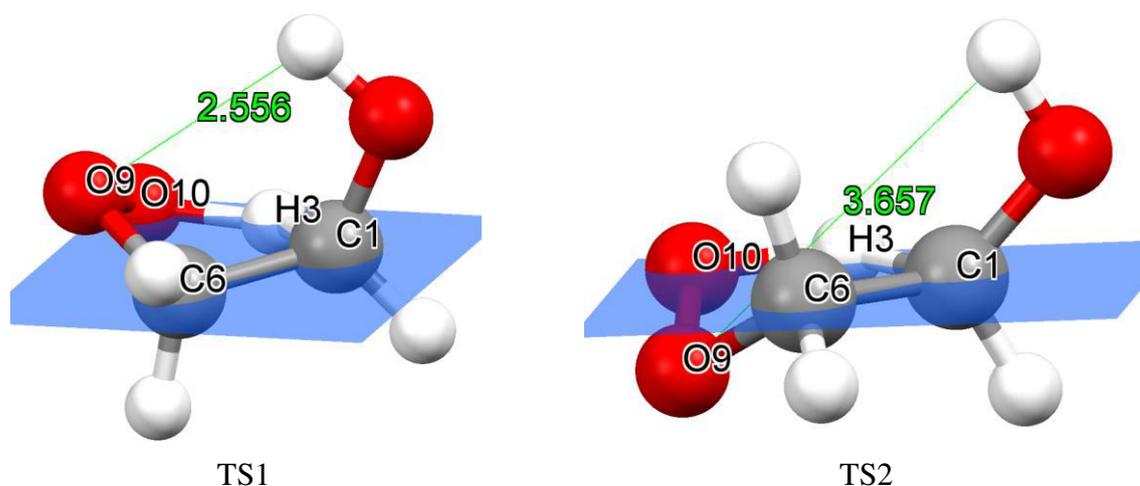


Figure III-15. Structures des états de transition impliquées dans l'isomérisation à 5 centres du radical β -hydroxyethylperoxy (R_1) appartenant au groupe 2. En vert la distance séparant l'atome d'oxygène 9 de l'atome d'hydrogène du groupement $-OH$ (en Angström).

On peut constater que le TS1 possède une interaction non liante entre l'atome d'oxygène du groupement peroxy et l'atome d'hydrogène de la fonction $-OH$. Cette liaison hydrogène permet de stabiliser la structure cyclique du TS qui ne pourrait exister dans cette conformation sans ce type d'interaction. En effet, la **Figure III-16** montre le seul TS obtenu dans le cas du radical R_2 (groupe 1). La présence du groupement $-OH$ en dehors du cycle de l'état de transition ne permet plus de stabiliser un TS identique au TS1 et le seul état de transition possible possède une structure cyclique de forme « enveloppe » similaire au cas du TS2 de la **Figure III-15**.

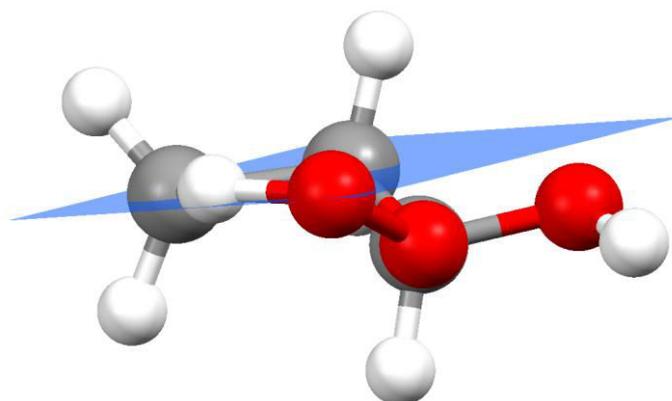


Figure III-16. Structure de l'état de transition impliqué dans l'isomérisation à 5 centres du radical R_2 , appartenant au groupe 1.

Une simplification couramment appliquée dans la littérature consiste à ne considérer que l'état de transition le plus stable (souvent déterminée *a priori*) et à en déduire la constante de vitesse associée. Cette simplification peut se révéler très approximative et la **Figure III-17** montre, à titre d'exemple, le cas de l'isomérisation des radicaux R_1 et R_5 . Sur cette figure, l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température est représentée en tenant compte du TS le plus stable (trait pointillé) ou en considérant l'ensemble des états de transition possibles (trait plein). Dans le cas de l'isomérisation à 5 centres du radical R_1 , seuls deux états de transition sont envisageables contre quatre pour le radical R_5 . A 700 K, la prise en compte d'une seule conformation conduit à une sous estimation de la constante de vitesse d'un facteur 1,8 pour R_1 et 2,1 pour R_5 .

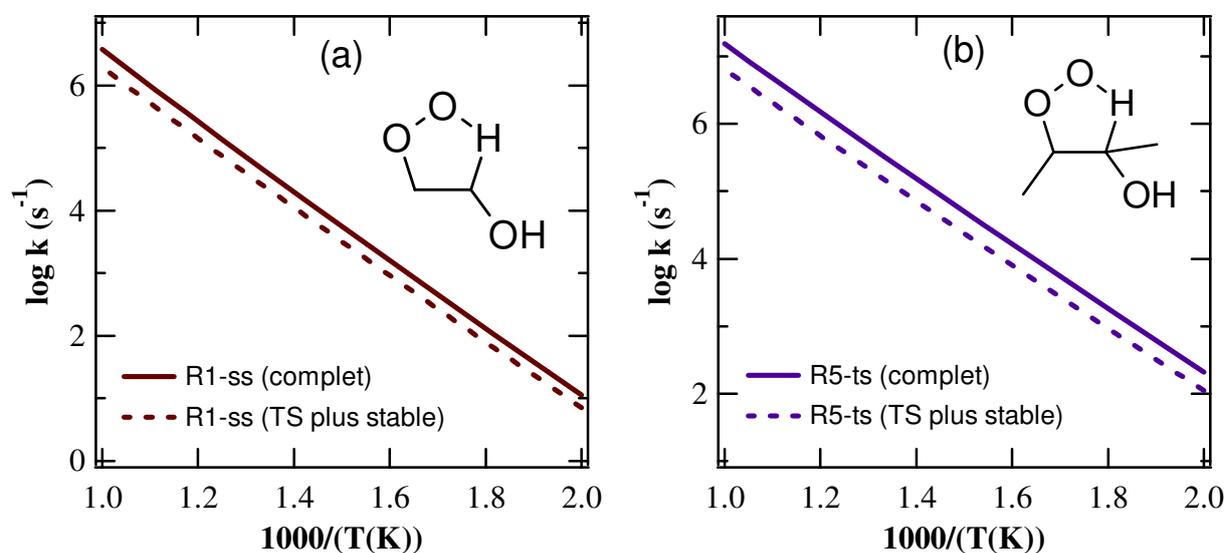


Figure III-17. Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 5 centres, avec le groupement $-OH$ dans le cycle : (a) R_1 et (b) R_5 .

A partir du **Tableau III-7**, il est possible de mettre en évidence l'effet des paramètres structuraux lors des réactions d'isomérisation à 5 centres des radicaux β -HOROO•. Ces différents effets peuvent être regroupés en plusieurs catégories :

- Effet de la position du groupement hydroxyle –OH

Dans le paragraphe 2 nous avons vu que la présence d'un groupement –OH pouvait avoir un effet non négligeable sur les barrières d'énergie, lorsque celui-ci était positionné sur l'atome de carbone portant l'atome d'hydrogène transféré (position α). Dans cette étude, ce cas correspond systématiquement aux isomérisations à 5 centres du groupe 2 et l'analyse détaillée du **Tableau III-7** montre que cette observation est confirmée pour l'ensemble des cas étudiés. En effet les barrières d'énergie obtenues avec le groupement –OH en position α (groupe 2) sont systématiquement inférieures à celles correspondant aux isomérisations avec le groupement –OH en dehors du cycle (groupe 1). Cet effet de fragilisation de la liaison C-H a déjà été mis en évidence par *Sun et al.* (2007) dans le cas de l'oxydation du radical 1-hydroxy-2-peroxy-2-méthylpropyle ou par *M. Cord* (2012) dans le cas de l'oxydation du propène et du 1-butène.

L'effet du groupement –OH sur la diminution de la barrière d'énergie peut-être analysée en termes de densité de spin. Cette dernière permet de connaître les atomes porteurs de l'électron non apparié à travers la répartition statistique de cet électron sur les différents atomes. La **Figure III-18** montre la représentation de la densité de spin (en bleu) obtenue pour les états de transition intervenant dans l'isomérisation à 5 centres des radicaux R₂ (groupe 2) et R₁₉ (groupe 1) :

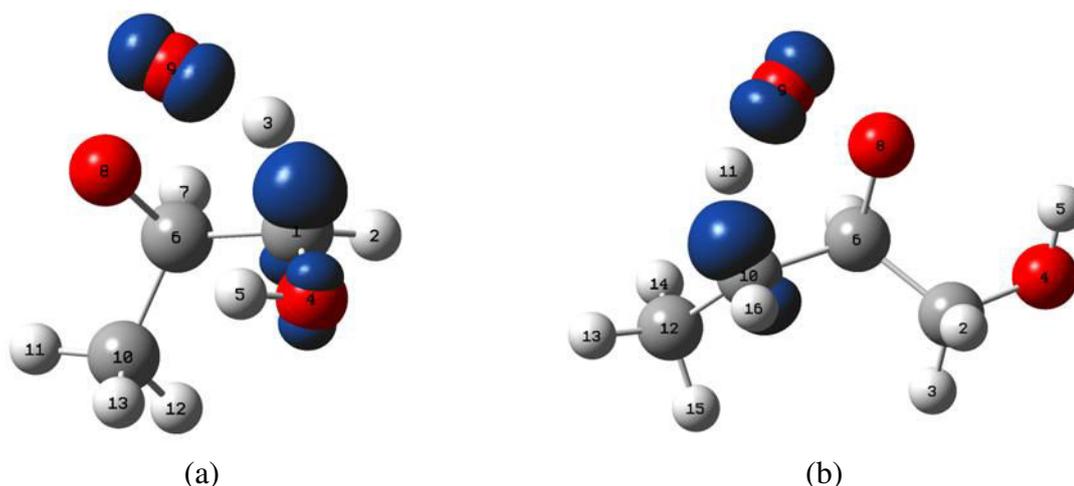


Figure III-18. Densité de spin (en bleu), obtenue au niveau de théorie CBSB7, pour les états de transition intervenants dans l'isomérisation à 5 centres des radicaux R₂ (a) et R₁₉ (b). Les densités de spin correspondent à des valeurs > 0,002 et ont été obtenues à partir des densités de spin atomiques de Mulliken [Frisch et al. (2009)].

On constate dans le cas du TS lié au radical R₂ (**Figure III-18a**), que la densité de spin est non nulle sur l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle. Il apparaît ainsi une « délocalisation » électronique entre cet atome d'oxygène et l'atome de carbone portant l'hydrogène transféré, ce qui entraîne une fragilisation de la liaison C-H et donc un abaissement de la barrière d'énergie mise en jeu dans la réaction d'isomérisation. En revanche, dans le cas du TS provenant de l'isomérisation du radical R₁₉, la densité de spin est uniquement répartie entre les atomes de carbone et d'oxygène intervenant dans le processus réactionnel.

En analysant plus finement les résultats obtenus dans le **Tableau III-7**, on constate que les différences de barrières observées pour l'effet de la fonction –OH, entre les groupes 1 et 2, ne sont pas constantes et que l'environnement autour des atomes portant les fonctions

hydroxyles ou peroxydes modifient la réactivité de façon différente selon le groupe considéré. Ainsi, dans le cas des radicaux les moins substitués (radicaux 2/groupe 2 et 19/groupe 1 du type *ts*), la diminution des barrières d'énergie va de 2,8 à 5,1 kcal mol⁻¹ (en fonction des TS), tandis qu'elles varient entre 2,1 et 1,6 kcal mol⁻¹ pour les TS du type *qt* (radicaux 6/groupe 1 et 22/groupe 1). La **Figure III-19** donne les valeurs des constantes de vitesse globales des isomérisations à 5 centres et confirme les observations faites sur les barrières d'énergie.

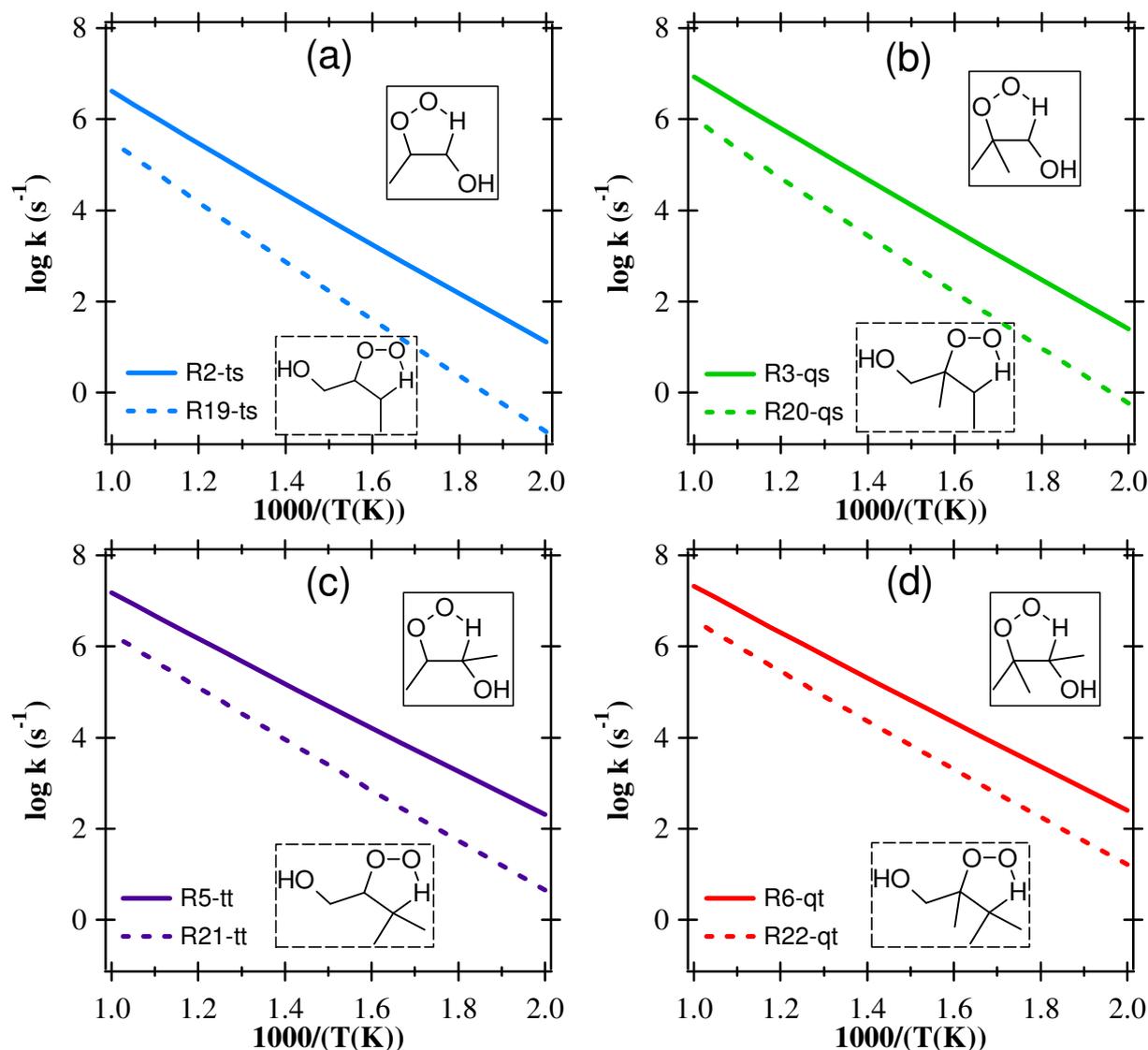


Figure III-19. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation avec TS à 5 centres, avec le groupement $-OH$ dans le cycle (trait continu) et hors du cycle (trait pointillé).

Les écarts entre les constantes de vitesse des groupes 1 (trait pointillé) et 2 (trait plein) ont tendance à diminuer avec le degré de substitution des radicaux. Ainsi, à 700 K on obtient un facteur 32 pour les radicaux les moins substitués (*ts*) et 9 seulement pour les plus substitués (*qt*). Ce point est intéressant à souligner car il signifie que l'effet du groupement $-OH$ en position α , ne peut pas se réduire à une modification constante de la barrière d'activation, quel que soit le radical considéré, mais doit être couplé à d'autres effets structuraux et à la nature des substituants (actuellement une correction unique égale à -2 kcal mol⁻¹ est utilisée dans les corrélations EXGAS pour traduire l'effet d'un $-OH$ en position α).

- Effet des substituants sur les chaînes latérales

L'analyse du **Tableau III-7** permet de montrer que l'effet le plus marqué est lié à la nature de l'atome d'hydrogène transféré. Quel que soit le groupe concerné, on observe une diminution nette de la barrière d'énergie en passant d'un atome d'hydrogène primaire à secondaire puis à tertiaire (toutes choses étant égales par ailleurs). Cet effet reste cependant difficile à corrélérer précisément à cause de la présence de TS multiples. Pour le groupe 1, les différences d'énergies sont comprises entre 3,5 et 4,1 kcal mol⁻¹ en passant d'un atome d'hydrogène primaire à secondaire et entre 4 et 4,6 kcal mol⁻¹ pour le transfert d'un atome d'hydrogène secondaire à tertiaire. Pour le groupe 2 (-OH dans le cycle du TS) les variations sont moins régulières et on observe une diminution de la barrière d'énergie comprise entre 2,1 et 4,6 kcal mol⁻¹ en passant d'un d'hydrogène secondaire à tertiaire. Il convient de signaler que les corrélations actuellement utilisées dans le logiciel EXGAS utilisent une correction fixe et égale à 3 kcal mol⁻¹, quel que soit la nature de l'atome d'hydrogène transféré. Les résultats obtenus montrent que cette approximation semble sous-estimée pour le groupe 1 et relativement peu précise pour le groupe 2 où des déviations importantes apparaissent entre les différents radicaux.

La nature de l'atome de carbone portant la fonction peroxy (secondaire, tertiaire ou quaternaire) peut aussi être analysée à partir des données du **Tableau III-7**. Il convient de noter que les corrélations actuellement utilisées dans le logiciel EXGAS ne tiennent pas compte de ce paramètre dans l'estimation des énergies d'activation. Dans cette étude, il ressort que la nature de l'atome de carbone portant la fonction peroxy est moins importante que la nature de l'atome d'hydrogène transféré, mais conduit cependant à des diminutions régulières de barrières d'énergie allant de 1,4 à 1,9 kcal mol⁻¹, dans le cas du groupe 1, en passant d'un C-OO tertiaire à quaternaire. Dans le groupe 2, les diminutions d'énergies sont globalement plus faibles mais plus dispersées (entre -0,4 et 1,2 kcal mol⁻¹).

La **Figure III-20** donne les évolutions des constantes de vitesse en fonction de la température pour les radicaux du groupe 1 (-OH en dehors du cycle) et du groupe 2 (-OH dans le cycle). Pour le groupe 1 (**Figure III-20a**), on constate une certaine régularité dans les évolutions des constantes de vitesse en fonction de la nature de l'atome d'hydrogène transféré (courbes en traits pleins ensemble ou courbes pointillées ensemble). Ces évolutions confirment l'effet très net de ce paramètre et se traduisent par une augmentation importante des constantes de vitesse (environ un facteur 10 à 700 K) en passant d'un atome d'hydrogène primaire à secondaire ou de secondaire à tertiaire. Concernant l'effet de la nature du carbone portant la fonction peroxy, l'ajout d'un groupement méthyle sur cet atome de carbone (passage d'une courbe pointillée à pleine sur la **Figure III-20a**), conduit systématiquement à une augmentation de la constante de vitesse, ce qui est cohérent avec l'évolution des barrières d'énergies observées dans le **Tableau III-7**. Par ailleurs, la **Figure III-20a** montre que cet effet diminue légèrement avec le degré de substitution de l'atome de carbone (entre un facteur 4,6 à 2,3 à 700 K).

Pour le groupe 2 (**Figure III-20b**), on observe une évolution similaire, même si les écarts entre les constantes de vitesse ne montrent plus la même régularité en passant d'un atome d'hydrogène transféré secondaire à tertiaire (entre un facteur 4,5 à 7 à 700 K). Cette observation est en accord avec les déviations plus importantes observées sur les barrières d'énergie. De même, l'effet de la nature de l'atome de carbone portant la fonction -OO conduit à une augmentation de la constante de vitesse avec le degré de substitution de cet atome, mais les résultats obtenus montrent, de nouveau, des évolutions plus hétérogènes.

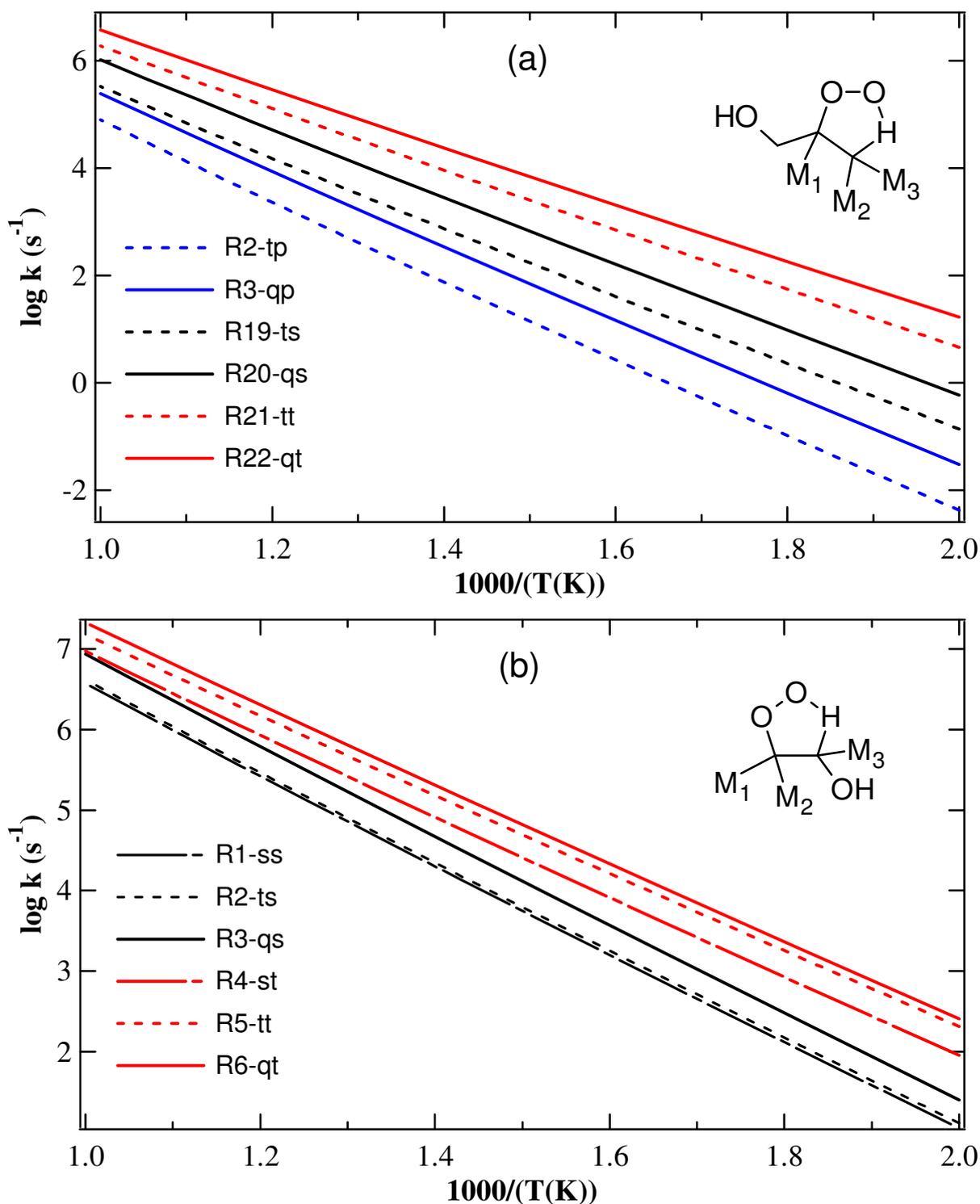


Figure III-20. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation avec TS à 5 centres. (a) groupement -OH hors du cycle (groupe 1) et (b) groupement -OH dans le cycle (groupe 2).

3.1.2. Isomérisation à 6 centres

L'isomérisation à 6 centres représente un processus d'oxydation des alcènes à basse température très important d'un point de vue cinétique (cf. § 2). Le **Tableau III-8** donne les barrières d'énergie obtenues à 0 K, au niveau de théorie CBS-QB3. La structure et les informations données dans ce tableau sont similaires à celles figurant dans le **Tableau III-7** pour les isomérisations à 5 centres.

Tableau III-8. Barrières d'énergie à 0 K (en kcal mol⁻¹) pour les réactions d'isomérisation impliquant un TS à 6 centres, avec le groupement –OH hors du cycle (groupe 1) et dans le cycle (groupe 2).

C-OO	Harr	Groupe 1			Groupe 2			
		R	TS-a	TS-e	R	TS1-a	TS1-e	TS2
s	p				4	24,1	26,6	27,7
t (C ₁ *)		19	23,8	23,3		24,4	27,4	27,1
t (C ₂ *)	p				5	23,3	25,4	28,1
q	p	20	22,9	24,4	6	24,1	26,1	27,5
s (H ₁)						21,1	24,1	24,3
s (H ₂)	s				7	21,5	24,0	24,9
t (C1*-H ₁)		23	21,5	20,4		22,0	25,0	24,2
t (C1*-H ₂)			21,0	20,3		22,8	26,0	23,8
t (C2*-H ₁)	s				8	20,5	23,3	24,9
t (C2*-H ₂)						20,1	23,7	24,2
q (H ₁)		24	20,1	21,0		22,3	23,6	24,0
q (H ₂)	s		19,4	21,6	9	21,1	22,8	23,8
s	t				10	18,5	21,0	21,6
t (C ₁ *)		25	18,9	17,6		20,3	22,5	21,0
t (C ₂ *)	t				11	17,9	19,5	22,0
q	t	26	16,4	18,0	12	19,5	19,7	21,1

Une différence essentielle concerne le nombre et la dénomination des états de transition observés. Pour le groupe 1, deux états de transitions ont été observés et correspondent tous les deux à une conformation de type « chaise »¹⁰. La distinction entre TS-a et TS-e est liée à la position du groupement HOR– sur le cycle qui peut être en position axiale ou équatoriale (**Figure III-21**). En revanche, il n'a pas été possible de trouver de TS en conformation « bateau ». Plusieurs essais ont été réalisés en utilisant notamment d'autres niveaux de théorie pour l'optimisation de géométrie, comme M06/611+G(3df,2p) et MP2/ 6-

¹⁰ En réalité, il ne s'agit pas réellement d'une conformation chaise mais plutôt d'une conformation chaise « déformée » du fait de la nature hétérogène des atomes qui compose cet état de transition. Cependant, dans la suite de ce document, nous parlerons de conformation de type chaise pour qualifier la structure obtenue.

311+G(d,p) mais ils ont tous conduit à des structures optimisées correspondant à la conformation de type chaise.

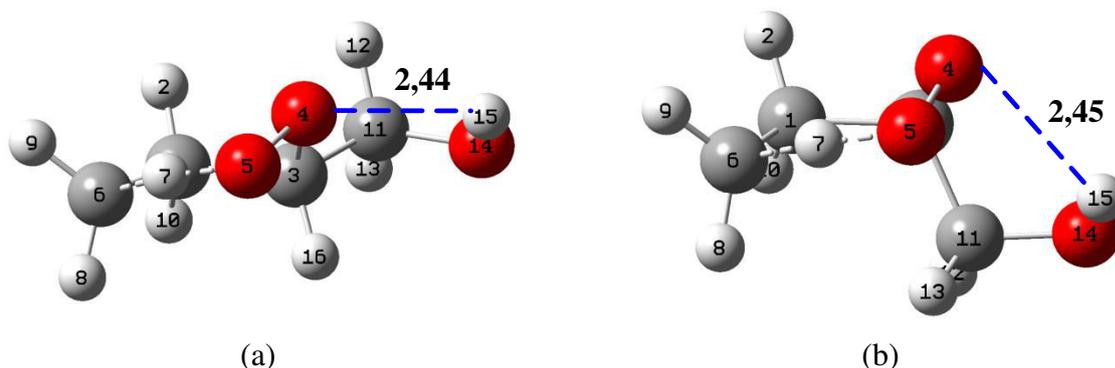


Figure III-21. Etats de transition obtenus dans le cas de l'isomérisation à 6 centres du radical R_{19} , appartenant au groupe 1. (a) groupement OHR- en position équatoriale, (b) OHR- en position axiale. Trait pointillé bleu : liaison hydrogène en Å.

Concernant le groupe 2, trois états de transition ont pu être mis en évidence après optimisation. On retrouve à nouveau les deux TS correspondant à une conformation de type chaise, avec le groupement hydroxyle (–OH) en position axiale (TS1-a) ou équatoriale (TS1-e) (**Figure III-22 a et b**). Une autre conformation de type bateau a pu être obtenue lorsque la fonction –OH se trouve en position axiale comme le montre la **Figure III-22c**. Cette structure est en fait stabilisée par la présence d'une liaison hydrogène.

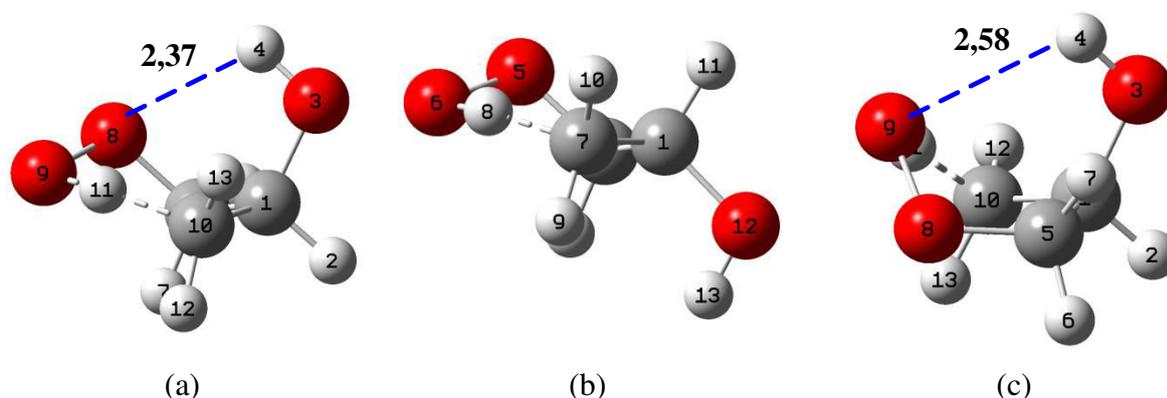


Figure III-22. Etats de transition obtenus dans le cas de l'isomérisation à 6 centres du radical R_4 , appartenant au groupe 2. a) conformation de type chaise et groupement –OH en position axiale, b) conformation de type chaise et –OH en position équatoriale, c) conformation de type bateau avec –OH en position axiale. Trait pointillé bleu : liaison hydrogène en Å.

L'isomérisation à 6 centres conduit à un plus grand nombre de TS que le cycle à 5 centres. Une première remarque générale porte sur l'importance, d'un point de vue énergétique, des différents états de transition :

- Dans le groupe 1, les différences d'énergies entre les deux TS de conformations « chaises » (TS-a et TS-e) sont généralement inférieures à 1 kcal mol^{-1} et on s'attend à ce que ces deux états de transition aient un poids non négligeable dans la constante de vitesse globale. Cette faible différence d'énergie pourrait s'expliquer par des tensions de cycle assez semblables entre les deux TS (la seule différence provient du groupement CH_2OH , positionné en

position axiale ou équatoriale par rapport au cycle de transition) ainsi qu'à la présence de liaisons hydrogènes de même importance. En effet, la **Figure III-21**, montre, pour les deux TS, la présence une interaction non liante entre les atomes d'hydrogène (atome 15) et d'oxygène (atome 4) avec une même distance séparant ces deux atomes ($d = 2,45 \text{ \AA}$).

- Dans le cas du groupe 2, on constate une prédominance du TS en conformation « chaise » avec le groupement HOR– en position axiale. Les deux autres états de transition conduisent à des barrières d'énergie souvent supérieures de $2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, hormis pour les radicaux les plus substitués (*tt* et *qt*). Là encore, la structure des TS et notamment la présence de liaisons hydrogène peut justifier, en partie, ces observations. Ainsi, sur la **Figure III-22**, on peut constater qu'il existe une interaction hydrogène pour le TS1-a, entre l'atome d'hydrogène 4 et l'atome d'oxygène 8 (**Figure III-22a**) avec une distance de $2,37 \text{ \AA}$. En revanche, l'autre TS en conformation chaise (TS1-e, **Figure III-22b**) ne présente pas cette liaison hydrogène, tandis que le troisième état de transition (**Figure III-22c**) a une conformation de type « bateau » qui est moins favorable d'un point de vue énergétique.

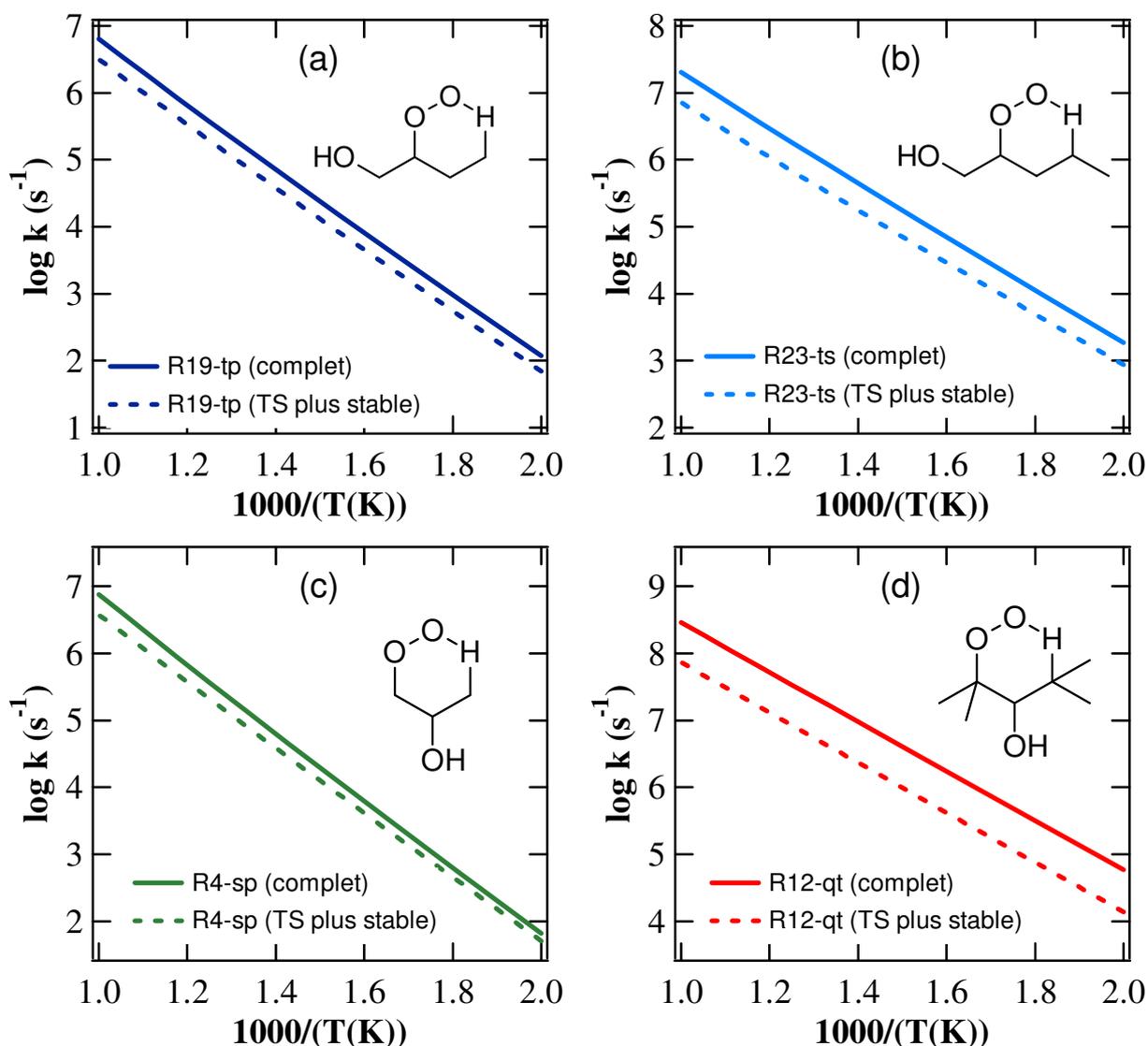


Figure III-23. Evolution en fonction de la température, des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 6 centres pour le groupe 1 : (a) R_{19} , (b) R_{23} et le groupe 2 : (c) R_4 , (d) R_{12} .

La discussion précédente était uniquement basée sur des considérations énergétiques et il est important de prendre en compte les effets entropiques pour voir l'importance réelle de tous ces états de transition. La **Figure III-23** donne l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température dans le cas où seul le TS le plus bas en énergie est considéré et dans le cas où l'ensemble des états de transition sont pris en compte. Dans le cas du radical R₁₉ (groupe 1) qui conduit à deux états de transition, le fait de considérer uniquement le TS le plus bas en énergie, entraîne une sous-estimation de la constante de vitesse d'un facteur 1,6 à 700 K. Pour le radical R₂₃, quatre TS existent avec des barrières d'énergie assez proches, si bien que la prise en compte du TS le plus stable uniquement, sous-estime la constante de vitesse d'un facteur nettement plus important (3,2 à 700 K).

De même, pour le groupe 2 (c et d dans la **Figure III-23**) les écarts observés à 700 K vont de 1,6 (R₄) à 4,1 (R₁₂). Il est intéressant de remarquer que, même si les différences d'énergie entre les TS sont plus importantes dans ce groupe, il semble difficile de négliger les TS les moins stables. A titre d'exemple, dans le cas du radical R₁₂, l'écart s'explique principalement par le fait que le *TS1-e* ne possède pas de liaison hydrogène comme cela a été souligné précédemment. En conséquence, son entropie est plus élevée (environ 2 cal mol⁻¹ K⁻¹ à 700 K) et contribue à augmenter la constante de vitesse associée (**Figure III-23d**). Cet exemple est très représentatif de la complexité qui peut exister dans l'étude de ces systèmes moléculaires oxygénés où les différences d'entropie entre les espèces peuvent compenser (voire dépasser) les effets dus aux différences d'énergie. De ce fait, une étude, *a priori*, basée uniquement sur la surface d'énergie potentielle à 0 K peut se révéler approximative.

De façon similaire au cas de l'isomérisation à 5 centres, il est possible d'analyser l'effet des groupements structuraux sur l'évolution des barrières d'énergie et des constantes de vitesse.

- Effet de la position du groupement hydroxyle –OH

Dans le processus d'isomérisation à 6 centres, le groupement –OH ne peut plus se trouver en position α par rapport à l'atome d'hydrogène transféré. On pourrait donc s'attendre à des barrières d'énergie similaires entre les deux groupes, pour des radicaux équivalents, car il n'y a plus d'effet de fragilisation de la liaison C-H par le groupement hydroxyle, comme dans le cas de l'isomérisation à 5 centres. L'analyse du **Tableau III-8** montre que pour les TS avec un groupement HOR– ou –OH en position axiale (TS-a et TS1-a), les différences sont assez faibles entre les deux groupes tandis que l'on observe une augmentation très nette de ces barrières dans le cas des TS « équatoriaux » (TS-e et TS1-e), en passant du groupe 1 au groupe 2. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que, dans le groupe 2, les TS « équatoriaux » ne possèdent pas de liaison hydrogène comme cela a été souligné précédemment. De ce fait, ces TS ne sont pas stabilisés par ces interactions non liantes et conduisent à des barrières d'énergie plus grandes.

La **Figure III-24a** montre l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température pour les radicaux de type *tp*, *ts* et *tt* tandis que la **Figure III-24b** décrit le cas des radicaux *qp*, *qs* et *qt*. Les courbes pointillées représentent le groupe 1 et celles en trait plein, le groupe 2. Il est intéressant de remarquer que malgré les écarts observés sur les barrières d'énergies entre les deux groupes pour les TS « équatoriaux », les constantes de vitesse sont relativement proches et on observe même une inversion de tendance pour la plupart des radicaux. Ce phénomène est notamment marqué pour les radicaux les plus substitués, comme

les radicaux *tt* et *qt*, et traduit des effets entropiques importants qui s'opposent aux effets énergétiques.

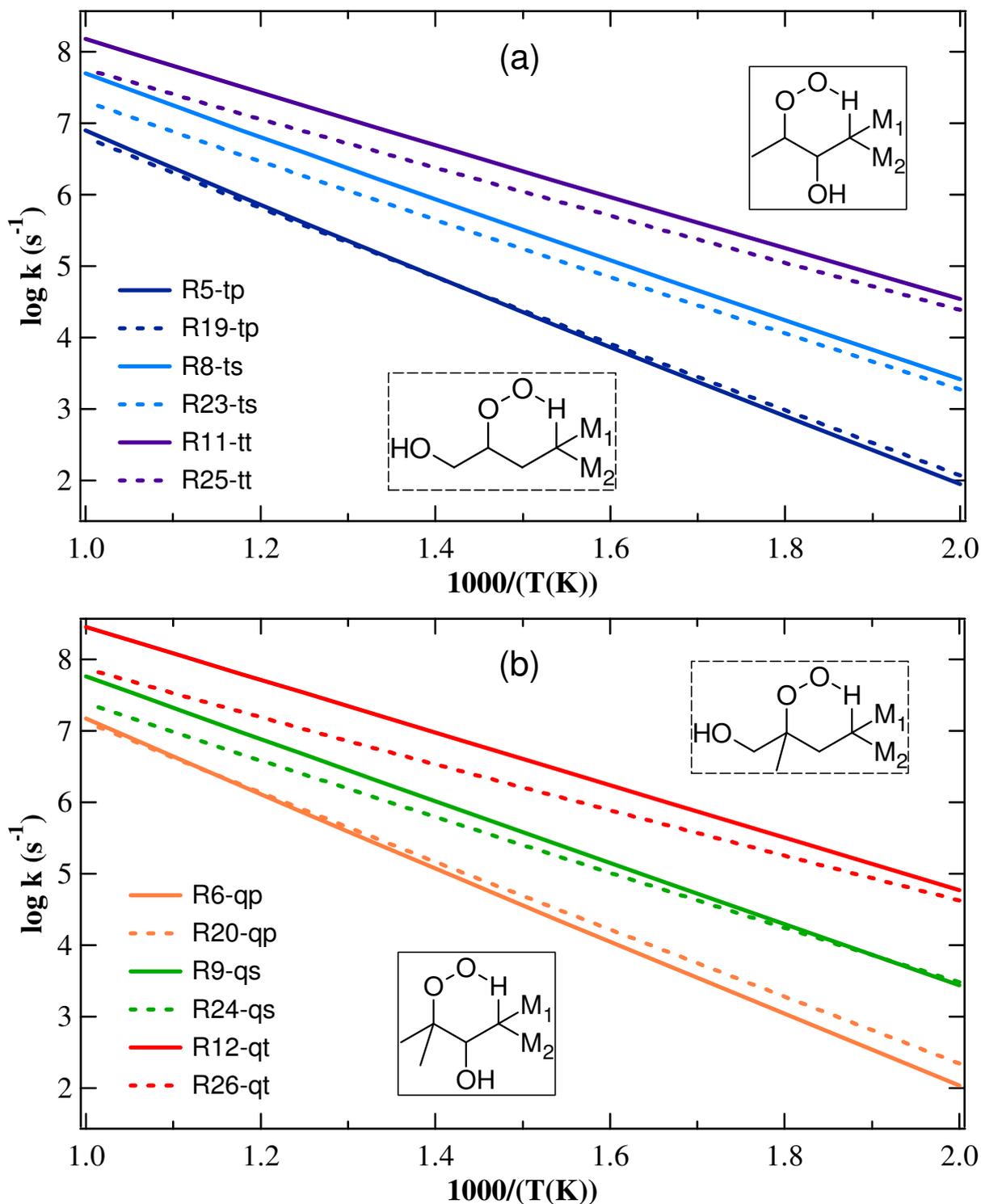
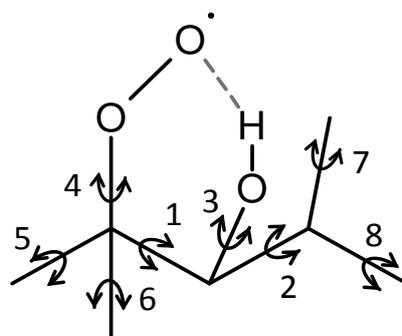


Figure III-24. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation avec TS à 6 centres, avec le groupement -OH dans le cycle (trait continu) et hors le cycle (trait pointillé).

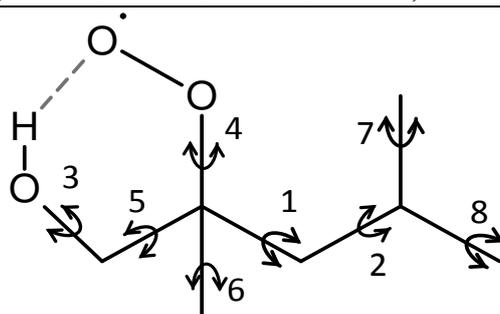
Afin de mettre en évidence l'effet des contributions entropiques sur la constante de vitesse globale, nous nous sommes intéressés au cas des radicaux *qt*, à savoir R₂₆ (groupe 1) et

R_{12} (groupe 2). D'un point de vue énergétique, les barrières mises en jeu dans l'isomérisation à 6 centres du radical R_{26} sont plus faibles que celles impliquées dans le cas du radical R_{12} (**Tableau III-8**). Cependant, les constantes de vitesse associées à ces processus d'isomérisation montrent clairement des tendances inverses par rapport aux barrières d'activation calculées (**Figure III-24b**), notamment à haute température. D'un point de vue entropique, la constante de vitesse dépend de l'entropie d'activation, elle-même fonction de l'entropie du réactif et du TS (cf. Chapitre II, § 5.3). Concernant les contributions électroniques et de translation, celles-ci s'annulent entre le réactif et le TS. Une analyse un peu plus approfondie a permis de montrer que les contributions liées aux rotations externes ainsi qu'aux vibrations harmoniques étaient, globalement, peu différentes. En fait, les réelles différences proviennent des rotations internes. Afin de mettre en évidence l'effet de ces rotations, le **Tableau III-9** donne leurs différentes contributions sur l'entropie pour les radicaux R_{12} et R_{26} .

Tableau III-9. Contribution entropique de chaque rotation interne pour les radicaux de type qt (R_{12} : groupe 2 et R_{26} : groupe 1). Ces contributions ont été obtenues à partir de la méthode 1-DHR-U et à $T = 500$ K. Le trait pointillé traduit la présence d'une liaison hydrogène.


 Radical R_{12}

Numéro de rotation i	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
S_i° (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	6,37	6,96	2,17	7,10	3,67	3,27	3,39	3,33	36,3


 Radical R_{26}

Numéro de rotation i	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
S_i° (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	8,37	7,38	2,15	7,38	6,09	3,52	3,13	3,44	41,0

Les résultats obtenus montrent que la différence d'entropie entre ces deux radicaux est due principalement aux rotations 1 et 5, du fait des structures différentes des réactifs. La différence observée sur la rotation 1 est de 2 cal mol⁻¹ K⁻¹ (à 500 K) tandis que pour la rotation 5 on obtient environ 2,4 cal mol⁻¹ K⁻¹, correspondant à la substitution d'un groupement méthyle par un groupement CH₂OH. Finalement, l'entropie du radical R_{26} est plus élevée que celle du radical R_{12} d'environ 4,7 cal mol⁻¹ K⁻¹ en tenant compte de l'ensemble des

rotations internes. Une différence de $4,7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ entre les radicaux R_{12} et R_{26} , conduit à un facteur 11 sur la constante de vitesse d'isomérisation, qui compense en grande partie, à 500 K, les différences d'énergies calculées. De même, il est nécessaire de comparer l'effet des rotations internes dans les états de transition. Le **Tableau III-10** donne les entropies totales des différents TS mis en jeu dans le processus d'isomérisation. On peut constater que les différences sont moins importantes que dans le cas des réactifs du fait du nombre de rotations internes bloquées. Si on calcule la différence entre les entropies des TS avec un groupement CH_2OH (groupe 1) et $-\text{OH}$ (groupe 2) en position axiale, celle-ci est de l'ordre de $+0,8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ tandis qu'elle est de $-1,4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour les TS avec les groupements en position équatoriale.

Tableau III-10. Entropies totales à 500 K (en $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) des états de transition impliqués dans l'isomérisation à 6 centres des radicaux R_{12} et R_{26} .

		Groupe 1 (R_{26})			Groupe 2 (R_{12})			
C-OO	H_{arr}	R	TS-a	TS-e	R	TS1-a	TS1-e	TS2
q	t	26	139,86	139,55	12	139,05	140,92	138,30

Si on néglige le TS2 (groupe 2) qui ne joue qu'à hauteur de 4% à 500 K sur la constante de vitesse, on constate, globalement, que les effets entropiques associés aux états de transition vont, de nouveau, favoriser le processus d'isomérisation du radical R_{12} (groupe 2) par rapport au radical R_{26} (groupe 1). Il est donc normal sur la **Figure III-24**, d'observer des faibles écarts entre les constantes de vitesse des radicaux, voire même des inversions de tendance. Cet exemple montre, à nouveau, la difficulté de prévoir *a priori* des corrélations en se basant uniquement sur des considérations purement énergétiques. D'autre part, les corrélations utilisées dans EXGAS estiment l'entropie d'activation en se basant uniquement sur le nombre de rotations internes bloquées lors de la formation des états de transition et en prenant une correction constante ($-3,5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ par rotation figée). Dans le cas des radicaux R_{12} et R_{26} , le même nombre de rotors bloqués intervient dans les TS, ce qui devrait conduire à des entropies d'activation identiques. On voit que cette approche est trop simpliste et ne permet pas de traduire correctement ces effets.

- Effet des substituants sur les chaînes latérales

L'analyse du **Tableau III-8** montre que la nature de l'atome d'hydrogène transféré a un rôle important sur la valeur de la barrière d'énergie à 0 K en accord avec les observations déjà réalisées dans le cas de l'isomérisation à 5 centres. Par ailleurs, nous avons déjà souligné, dans le cas de cette isomérisation, que les corrélations utilisées dans EXGAS utilisaient un incrément constant de 3 kcal mol^{-1} pour traduire la diminution des énergies d'activation en passant d'un atome d'hydrogène transféré primaire à secondaire ou de secondaire à tertiaire. Dans le cas de l'isomérisation à 6 centres, la même corrélation est utilisée. Les résultats obtenus dans le **Tableau III-8** montrent que le fait de passer d'un atome d'hydrogène transféré primaire à secondaire ou de secondaire à tertiaire (toute chose étant égale par ailleurs), conduit à des diminutions de la barrière d'activation qui varient assez nettement en fonction de la nature des TS. A titre d'exemple, la **Figure III-25** montre les différences de barrières d'énergie obtenues, dans le cas du groupe 2, en passant d'un atome d'hydrogène primaire à secondaire (carré rouge) et de secondaire à tertiaire (carré bleu). Sur cette figure, nous avons distingué l'environnement de l'atome de carbone portant la fonction peroxy et chaque point représente la différence entre les barrières d'énergie pour des TS équivalents (chaise-chaise,

bateau-bateau, position axiale ou équatoriale identique, ...) afin que le seul paramètre modifié, soit la nature du H transféré. Les résultats montrent clairement une forte déviation par rapport au 3 kcal mol⁻¹ attendu. En effet les différences d'énergie varient entre 1,3 et 3,9 kcal mol⁻¹ en passant d'un H primaire à secondaire et entre 1,6 et 4,2 kcal mol⁻¹ en passant d'un atome d'hydrogène secondaire à tertiaire.

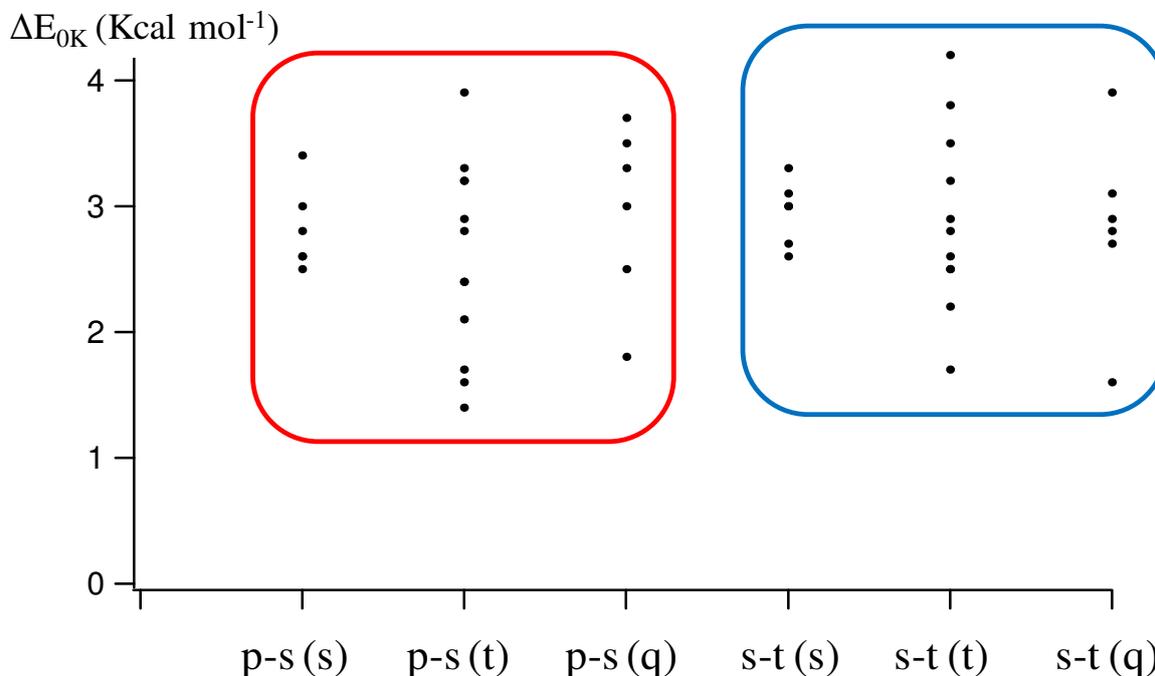


Figure III-25. Différences entre les barrières d'énergie liées à l'arrachage d'un atome d'hydrogène primaire et secondaire (p-s) ou secondaire et tertiaire (s-t), pour l'isomérisation à 6 centres des radicaux HOROO• issus du groupe 2. La parenthèse correspond à la nature de l'atome de carbone contenant le groupement -OO.

L'autre point concerne la nature de l'atome de carbone portant la fonction peroxy C-OO et l'évolution des barrières d'énergie en fonction de son degré de substitution. L'analyse du **Tableau III-8** montre que des différences non négligeables peuvent apparaître dans certains cas mais, là encore, les évolutions sont assez différentes d'un TS à l'autre. Ainsi, dans le groupe 1, le passage d'un atome de carbone tertiaire à quaternaire s'accompagne systématiquement d'une diminution de la barrière d'énergie (entre 1,4 et 2,5 kcal mol⁻¹) pour les TS avec un groupement -ROH en position axiale (TS-a, **Tableau III-8**), alors que l'on observe une augmentation de la barrière d'activation (de 0,2 à 1,3 kcal mol⁻¹) pour les TS « équatoriaux » (TS-e, **Tableau III-8**).

Les **Figure III-26** et **Figure III-27** donnent l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température pour des radicaux issus, respectivement, des groupes 1 et 2, tandis que le **Tableau III-11** donne leur valeur à une température de 700 K.

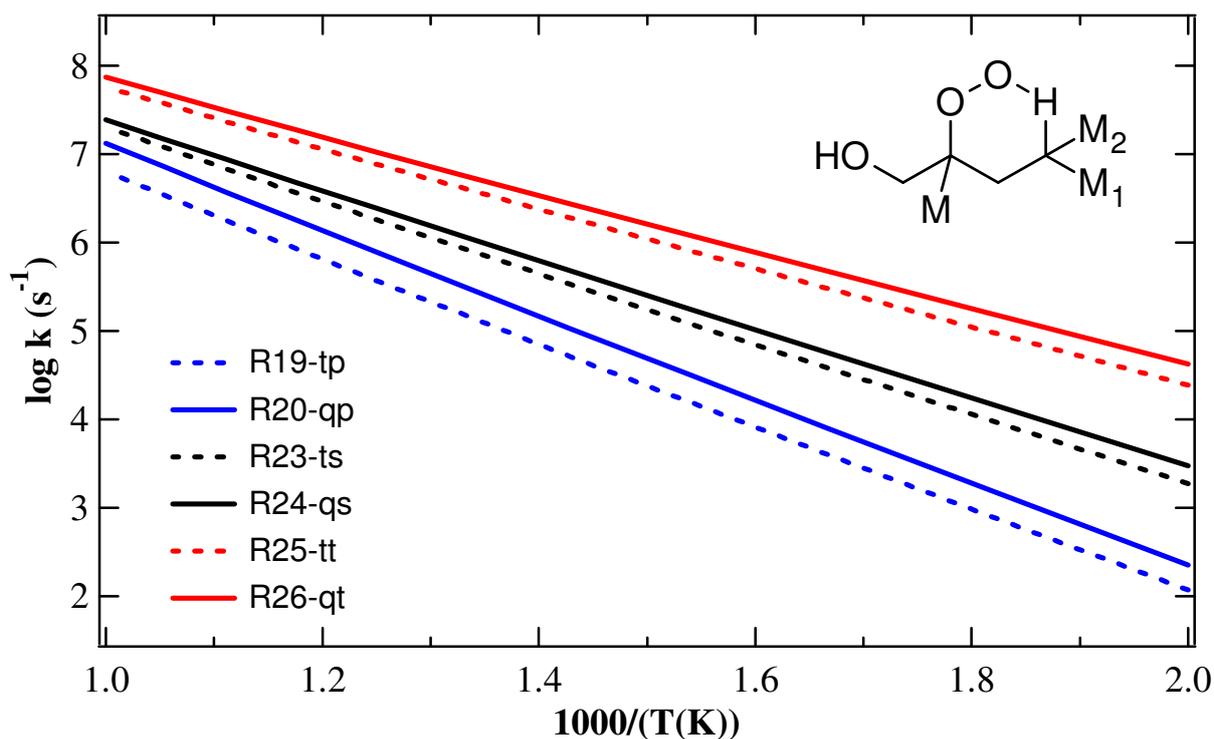


Figure III-26. Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 6 centres avec le groupement $-\text{OH}$ hors du cycle (groupe 1).

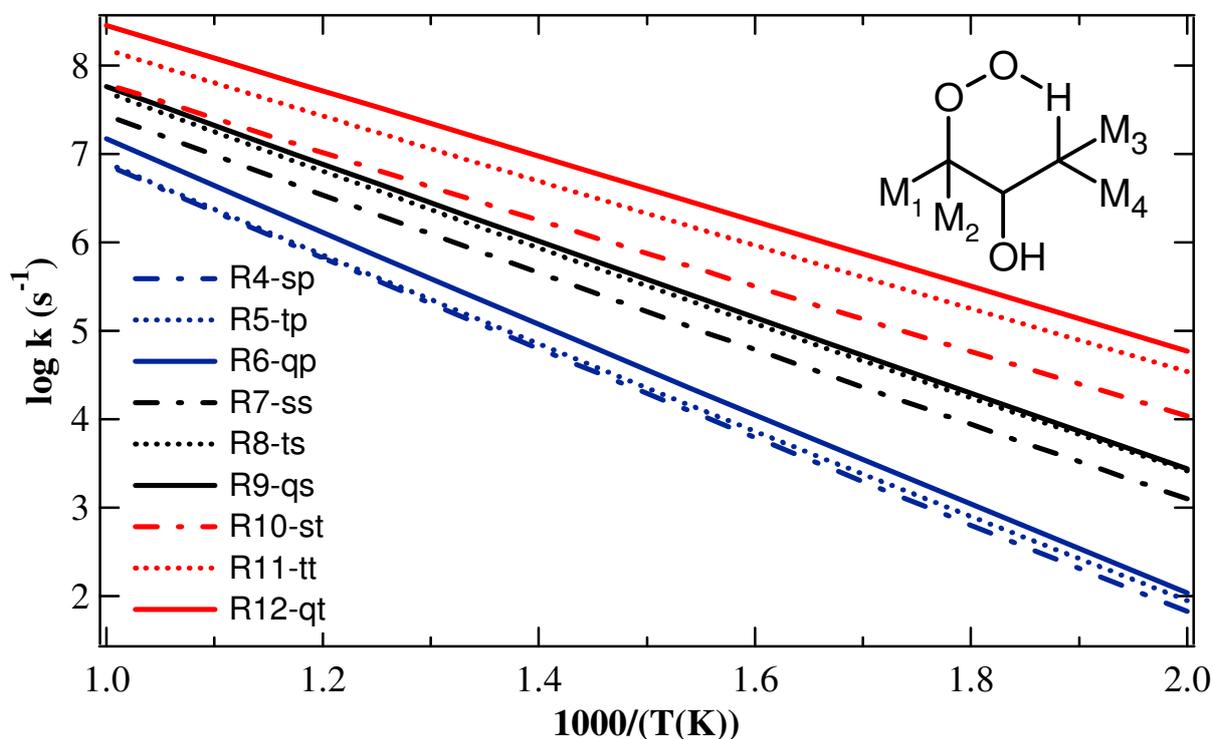


Figure III-27. Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 6 centres avec le groupement $-\text{OH}$ dans le cycle (groupe 2).

Les Figure III-26 et Figure III-27 confirment l'importance de la nature de l'atome d'hydrogène transféré (traits pleins ensemble, traits pointillés ensemble), en accord avec les barrières d'énergie calculées. En effet, les constantes de vitesse augmentent nettement lorsque

l'on passe d'un atome d'hydrogène transféré de type primaire à secondaire puis à tertiaire. Si on s'intéresse de façon plus spécifique au groupe 1 (**Figure III-26**), on constate que les évolutions sont assez régulières en changeant la nature de l'atome d'hydrogène transféré (entre un facteur 5 à 7 à 700 K). De même, la nature de l'atome de carbone portant la fonction –OO ne semble pas avoir une importance trop marquée (moins d'un facteur 2). Ces résultats sont intéressants, car ils montrent que malgré des déviations notables observées sur les barrières d'énergie pour les différents TS, les évolutions entre les constantes de vitesse restent globalement régulières. Dans le cas du groupe 2 (**Figure III-27**), les mêmes tendances sont observées concernant l'effet de la nature du H transféré mais les écarts diffèrent davantage (facteur 12,7 entre le radical R5-tp et R8-ts et un facteur 6 entre le radical R8-ts et R11-tt à 700 K). De même, l'effet de la nature de l'atome de carbone portant la fonction peroxyde devient relativement important pour les radicaux les plus substitués (facteur 5 entre le radical R10-st et R12-qt).

Tableau III-11. Constantes de vitesse à 700 K pour l'isomérisation à 6 centres des radicaux présentés dans les **Figure III-26** et **Figure III-27**.

Groupe 1		Groupe 2	
Radical	$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$	Radical	$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$
		R ₄ -sp	$4,51 \times 10^4$
R ₁₉ -tp	$5,19 \times 10^4$	R ₅ -tp	$5,12 \times 10^4$
R ₂₀ -qp	$10,7 \times 10^4$	R ₆ -qp	$8,42 \times 10^4$
		R ₇ -ss	$3,39 \times 10^5$
R ₂₃ -ts	$3,73 \times 10^5$	R ₈ -ts	$6,52 \times 10^5$
R ₂₄ -qs	$4,82 \times 10^5$	R ₉ -qs	$7,80 \times 10^5$
		R ₁₀ -st	$1,40 \times 10^6$
R ₂₅ -tt	$1,91 \times 10^6$	R ₁₁ -tt	$3,89 \times 10^6$
R ₂₆ -qt	$2,76 \times 10^6$	R ₁₂ -qt	$7,45 \times 10^6$

3.1.3. Isomérisation à 7 centres

La dernière isomérisation importante intervenant dans l'oxydation des alcènes à basse température est celle mettant en jeu un état de transition à 7 centres. Le **Tableau III-12** donne les barrières d'énergie obtenues à 0 K, au niveau de théorie CBS-QB3. La structure et les informations données dans ce tableau sont similaires à celles figurant dans les **Tableau III-7** et **Tableau III-8**. Notamment, les dénominations « axiale » et « équatoriale » sont identiques au cas des isomérisations à 6 centres. Pour les deux groupes concernés, deux conformations de TS ont été trouvées et s'apparentent, à nouveau, à des conformations de types « chaise » et « bateau » (**Figure III-28**). Comme pour l'isomérisation à 6 centres, les TS du groupe 2, possédant un groupement –OH en position équatoriale ne présentent pas de liaison hydrogène.

Tableau III-12. Barrières d'énergie à 0 K en (kcal mol⁻¹) des réactions d'isomérisation par transfert d'hydrogène avec un TS à 7 centres, avec le groupement –OH hors du cycle (groupe 1) et dans le cycle (groupe 2).

C-OO	Harr	R	Groupe 1				R	Groupe 2			
			TS1-a	TS1-e	TS2-a	TS2-e		TS1-a	TS1-e	TS2-a	TS2-e
s	p						7	23,4	24,9	24,5	26,3
t (C ₁ *)	p	23	22,5	24,6	22,7	24,1	8	24,3	25,8	24,1	26,3
t (C ₂ *)			22,8	24,7	24,2	25,4		22,8	24,7	24,2	25,4
q	p	24	23,1	21,9	23,5	22,9	9	23,7	24,9	23,7	24,8
s (H ₁)	s						13	19,9	21,4	20,9	22,6
s (H ₂)								21,8	21,7	21,9	23,3
t (C1*-H ₁)	s	27	19,0	21,0	19,2	20,4	14	20,9	22,4	20,4	22,6
t (C1*-H ₂)			19,4	21,4	19,8	21,2		22,7	22,9	21,5	23,3
t (C2*-H ₁)			19,6	21,3	20,7	21,8		21,4	21,5	21,6	22,4
t (C2*-H ₂)			21,4	21,5	21,6	22,4					
q (H ₁)	s	28	19,6	18,5	20,3	19,6	15	20,9	21,4	20,7	21,7
q (H ₂)			20,3	19,2	20,1	19,5		22,8	22,3	21,8	21,6
s	t						16	19,0	18,7	18,7	19,9
t (C ₁ *)	t	29	16,0	17,3	16,1	18,1	17	19,7	19,9	18,1	20,0
t (C ₂ *)			18,9	18,2	18,5	19,0		18,9	18,2	18,5	19,0
q	t	30	16,8	15,5	17,1	16,4	18	19,7	19,0	18,4	18,8

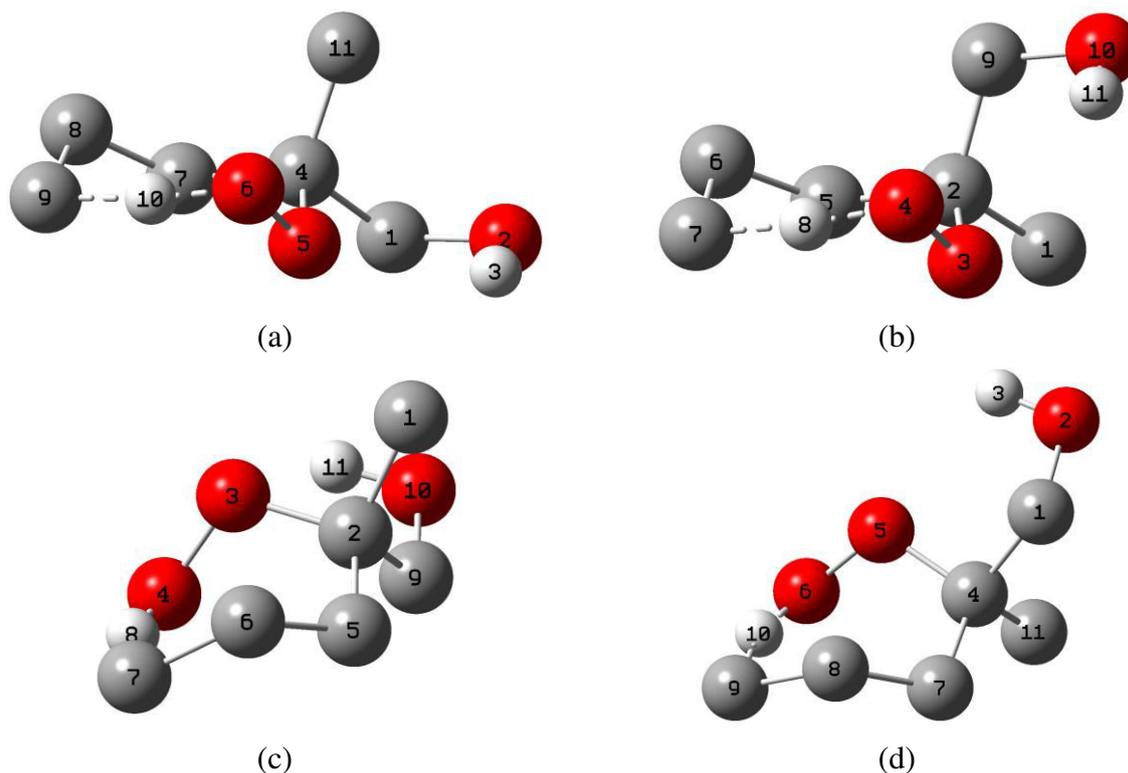


Figure III-28. Etats de transition obtenus dans le cas de l'isomérisation à 7 centres du radical R_{24} , appartenant au groupe 1. La plupart des atomes d'hydrogènes ont été enlevés afin de faciliter l'observation des géométries. (a) conformation de type chaise et groupement ROH en position équatoriale, (b) avec -ROH en position axiale, (c) conformation de type bateau avec -ROH en position axiale, (d) avec -ROH en position axiale.

On constate que l'isomérisation à 7 centres est celle impliquant la plus grande complexité avec systématiquement 4 états de transitions au minimum. Le cas de l'isomérisation du radical R_{14} , qui présente 16 TS, est très représentatif de cette complexité. En effet, la présence de deux atomes de carbones asymétriques conduit à deux réactifs de géométrie et d'énergies différentes. D'autre part, les deux atomes d'hydrogène transférables doivent être différenciés car ils vont conduire à des états de transition correspondant à des configurations différentes, en fonction de la position respective des groupements méthyles et -OH sur le cycle. La **Figure III-29** montre l'importance de la prise en compte des différents états de transitions dans le calcul de la constante de vitesse globale, par rapport au cas où seul le TS d'énergie minimale est choisi. Les écarts observés sont compris entre 2,8 (R_{23}) et 7,2 (R_{18}) à 700 K. Dans le cas du radical R_{18} (radical *qt*), on retrouve un comportement similaire au cas du radical R_{12} (*qt*) pour l'isomérisation à 6 centres. Ici, quatre états de transition coexistent avec des énergies proches. D'autre part, les TS possédant le groupement -OH en position équatoriale (TS1-e et TS2-e) ne présentent pas de liaison hydrogène. Leur entropie est $2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ plus élevée, à 700 K, que le TS d'énergie minimale, ce qui conduit à une nette augmentation des constantes de vitesse associées. Dans le cas du radical R_{14} , qui possède 16 états de transition, les quatre TS les plus bas en énergie contribuent seulement à 34% de la constante de vitesse globale à 700 K. On voit à nouveau qu'il est difficile de négliger, *a priori*, les différentes conformations sachant que les effets entropiques peuvent compenser de faibles écarts d'énergie.

Cette complexité croissante rend difficile l'analyse détaillée des effets structuraux à partir de la prise en compte des barrières d'énergie. En fait, seules les évolutions des

constantes de vitesse globales permettent de déduire des informations quantitatives, mais nous avons quand même cherché à donner quelques tendances générales en nous basant sur les valeurs des barrières données dans le **Tableau III-12**.

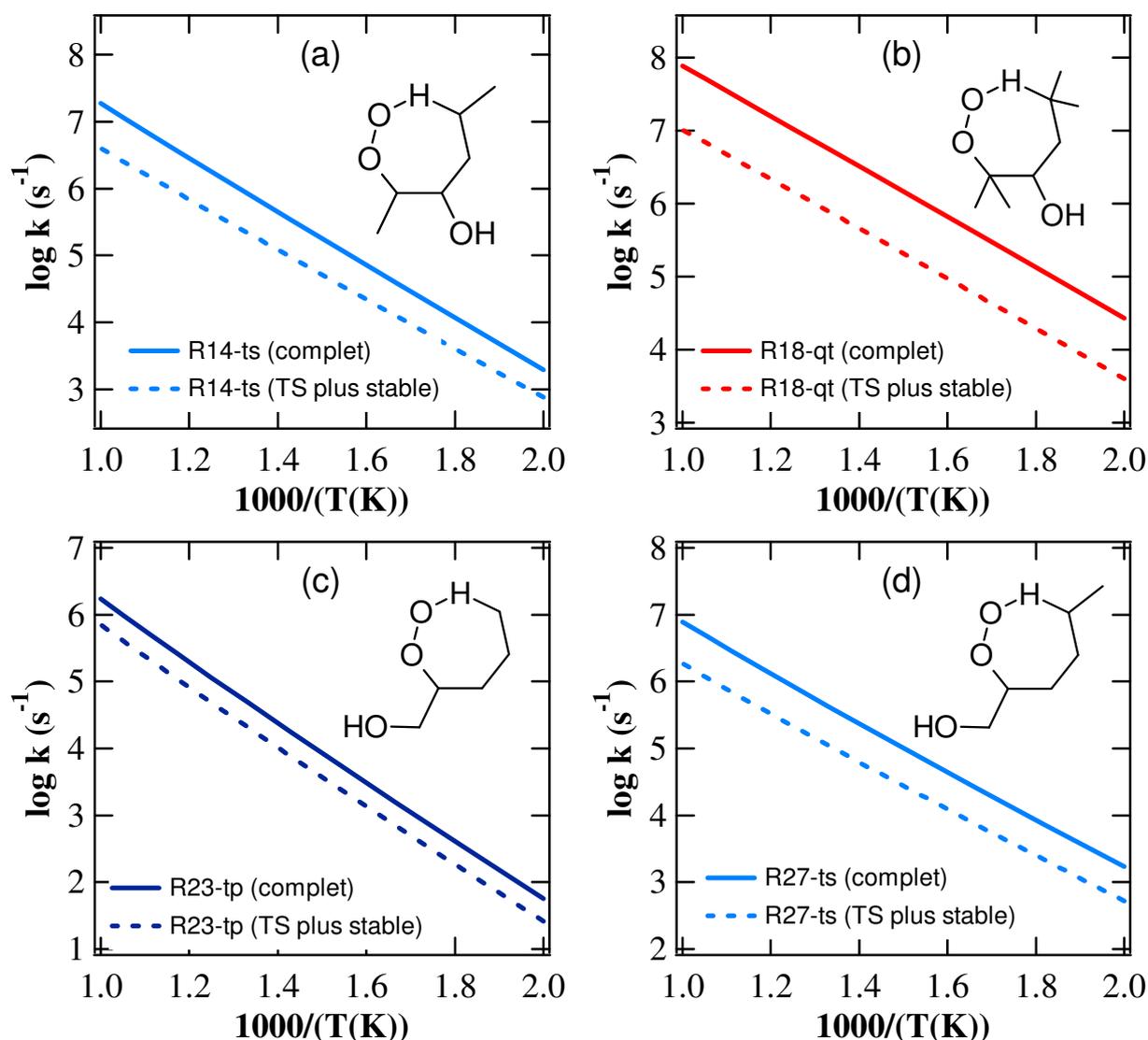


Figure III-29. Evolution en fonction de la température, des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 7 centres, avec le groupement $-OH$ dans le cycle : (a) R_{14} , (b) R_{18} et hors du cycle: (c) R_{23} , (d) R_{27} .

- Effet de la position du groupement hydroxyle $-OH$

L'analyse globale de l'effet de la position du groupement hydroxyle montrent des similitudes très fortes avec l'isomérisation à 6 centres (**Tableau III-12** et **Figure III-30**).

En effet, on constate que les barrières d'énergie sont plus faibles dans le cas du groupe 1 et que cette diminution est beaucoup plus marquée pour les états de transition de type « équatoriaux » (TS1-e et TS2-e, **Tableau III-12**). La encore, l'absence de liaison hydrogène pour ces TS dans le groupe 2, conduit à des barrières d'activation plus élevées et donc à des différences plus importantes avec le groupe 1. De même, on retrouve une inversion de tendance, identique au cas de l'isomérisation à 6 centres, lorsque l'on compare les constantes de vitesse entre les deux groupes (**Figure III-30**). Cette dernière peut, de nouveau, s'expliquer

par les effets entropiques qui compensent largement les effets énergétiques et qui conduit, finalement, à des écarts assez faibles entre les valeurs des constantes de vitesse des deux groupes.

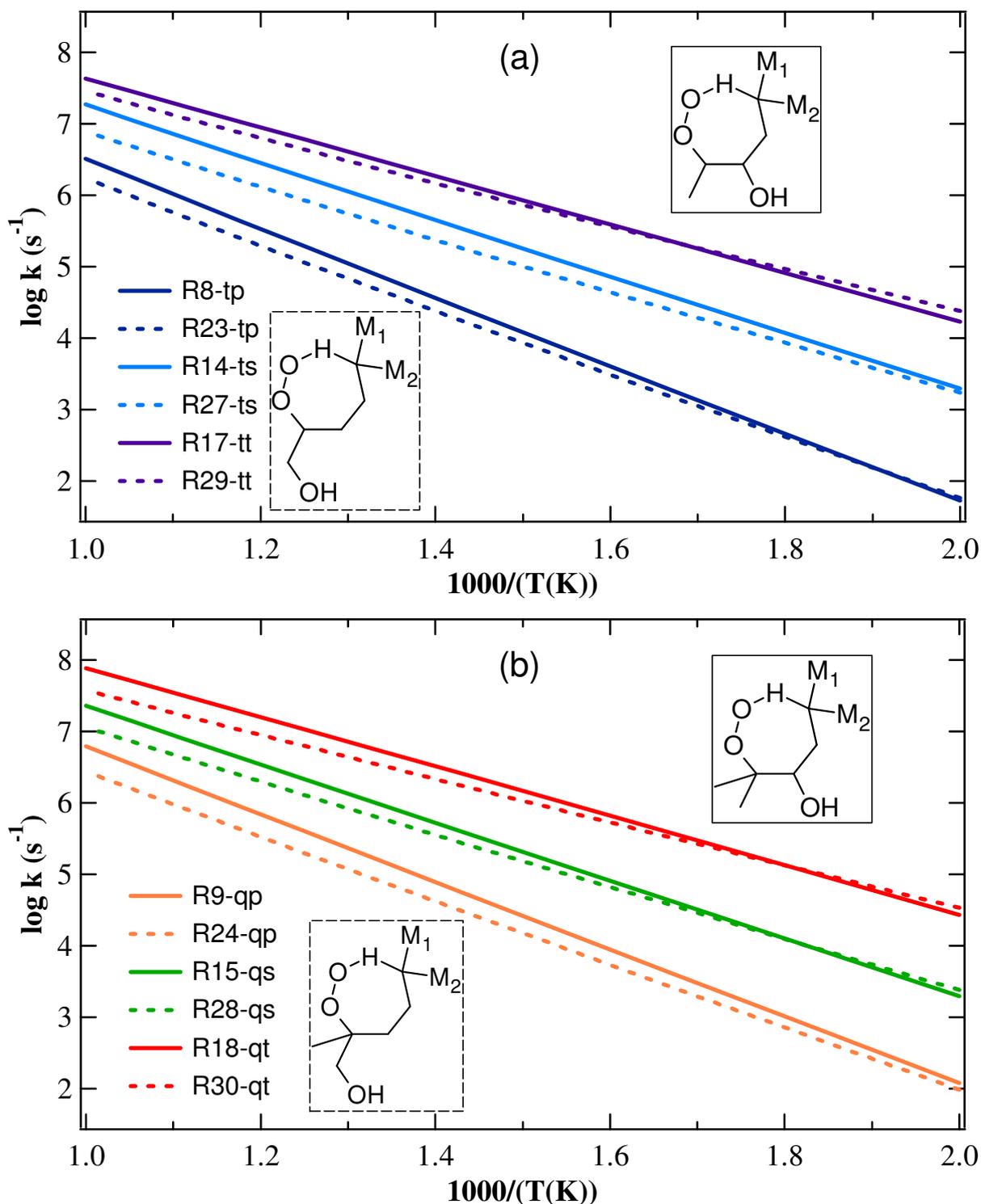


Figure III-30. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 7 centres, avec le groupement $-\text{OH}$ dans le cycle (trait continu) et hors du cycle (trait pointillé).

- Effet des substituants sur les chaînes latérales

Les **Figure III-31** et **Figure III-32** donnent l'évolution des constantes de vitesse, respectivement, pour le groupe 1 et le groupe 2 en fonction de la température. L'analyse croisée entre ces figures et le **Tableau III-12** montre une augmentation importante de la constante de vitesse, déjà observée pour les isomérisations à 5 et 6 centres, en passant d'un atome d'hydrogène transféré primaire à secondaire puis à tertiaire (**Figure III-31**).

De façon similaire au cas de l'isomérisation à 6 centres, on retrouve une certaine régularité dans l'évolution des constantes de vitesse en passant d'un H primaire à secondaire ou de secondaire à tertiaire pour le groupe 1 (facteurs variant entre 6,5 et 10 à 700 K, **Tableau III-12**). De même, l'effet lié à l'environnement du carbone portant la fonction -OO est constant et ne montre pas un gros impact sur l'évolution des constantes cinétiques (moins d'un facteur 2 à 700 K), malgré des écarts parfois notables qui peuvent apparaître sur les barrières d'énergies calculées. Pour le groupe 2 (**Figure III-32**), les évolutions observées sont assez proches de celles du groupe 1, même si on peut noter des écarts plus marqués en fonction de la nature de l'atome d'hydrogène transféré (entre un facteur 4,3 et 13 à 700 K) et celle de l'atome de carbone C-OO.

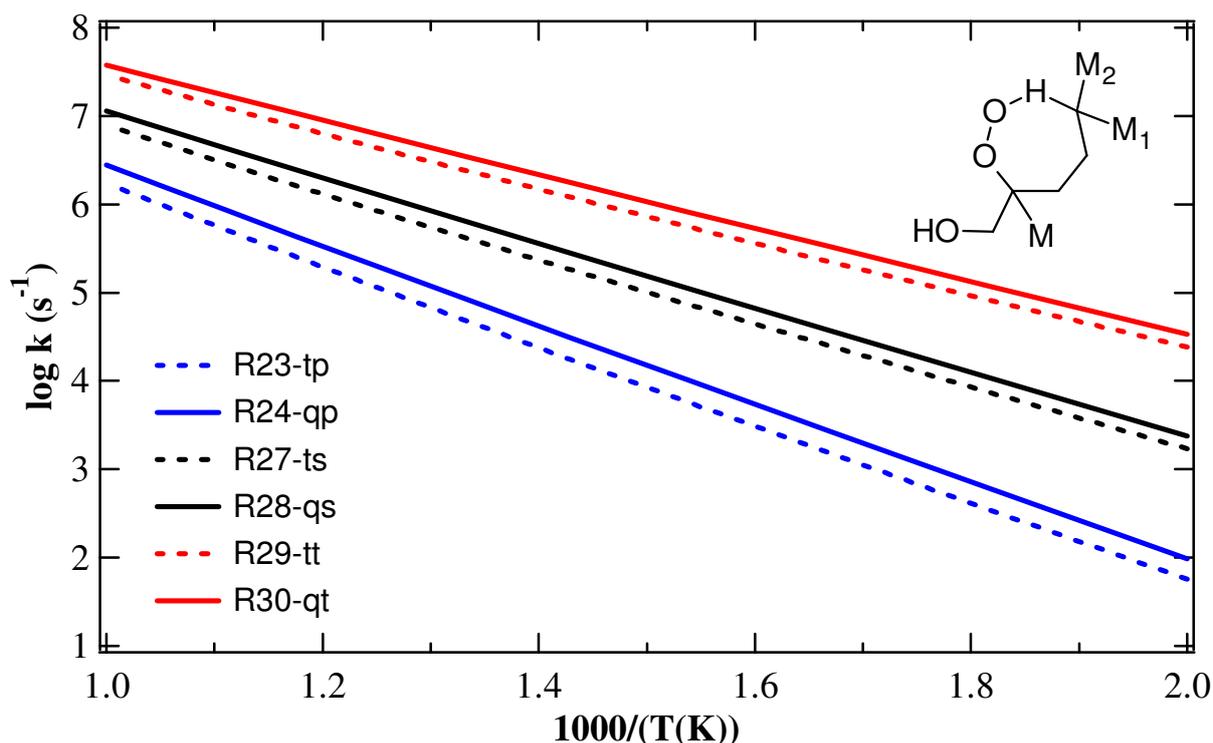


Figure III-31. Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 7 centres avec le groupement -OH hors du cycle (groupe 1).

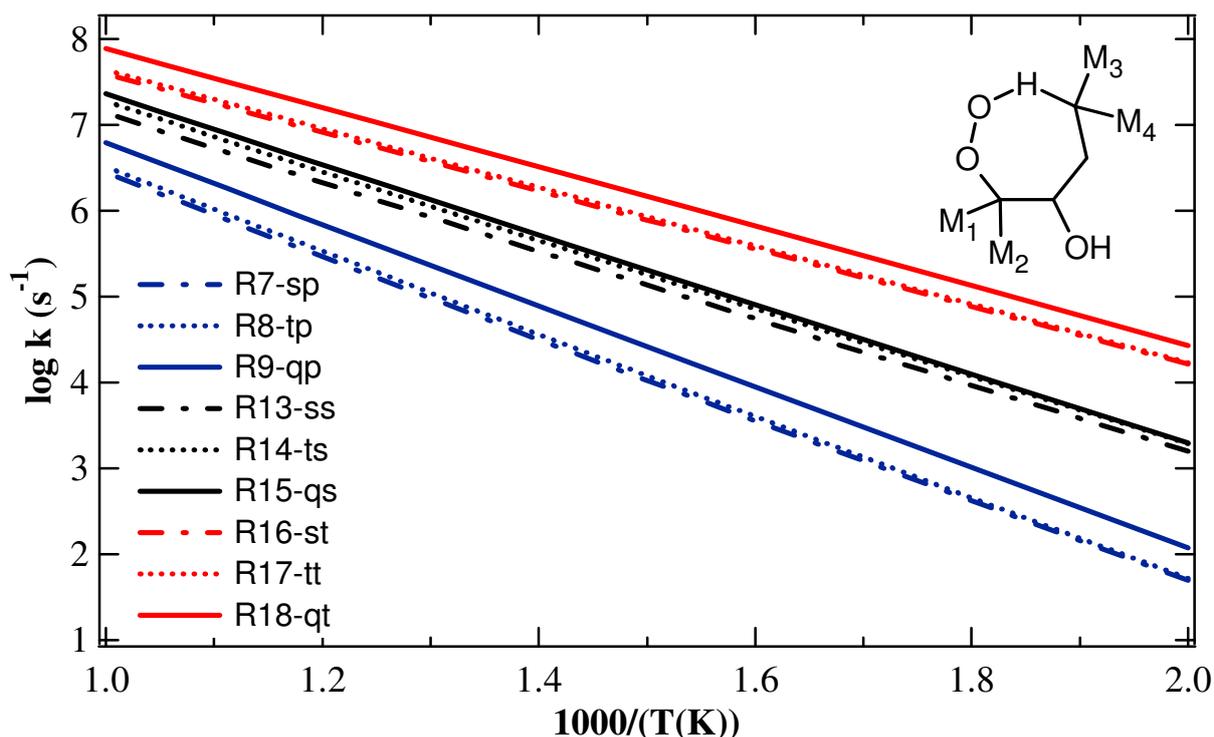


Figure III-32. Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 7 centres avec le groupement -OH dans le cycle (groupe 2).

Tableau III-13. Constantes de vitesse à 700 K pour l'isomérisation à 7 centres des radicaux présentés dans les **Figure III-31** et **Figure III-32**.

Groupe 1		Groupe 2	
Radical	k _{700 K} (s ⁻¹)	Radical	k _{700 K} (s ⁻¹)
		R ₇ -sp	2,32×10 ⁴
R ₂₃ -tp	1,78×10 ⁴	R ₈ -tp	2,66×10 ⁴
R ₂₄ -qp	3,13×10 ⁴	R ₉ -qp	5,69×10 ⁴
		R ₁₃ -ss	2,60×10 ⁵
R ₂₇ -ts	1,84×10 ⁵	R ₁₄ -ts	3,45×10 ⁵
R ₂₈ -qs	2,82×10 ⁵	R ₁₅ -qs	4,01×10 ⁵
		R ₁₆ -st	1,37×10 ⁶
R ₂₉ -tt	1,21×10 ⁶	R ₁₇ -tt	1,50×10 ⁶
R ₃₀ -qt	1,77×10 ⁶	R ₁₈ -qt	2,61×10 ⁶

3.1.4. Comparaison des constantes de vitesse des isomérisations à 5, 6 et 7 centres

Dans le paragraphe 2, nous avons vu, pour les radicaux R₇ et R₂₃ que l'isomérisation à 6 centres était systématiquement plus facile que celles impliquant des états de transition à 5 et 7 centres. Cependant, la nature des atomes d'hydrogènes transférés ainsi que l'environnement du carbone portant la fonction peroxy n'étaient pas les mêmes. La **Figure III-33** donne l'évolution des constantes de vitesse pour les isomérisations impliquant des radicaux du

groupe 1 et du groupe 2 et pour des environnements intra-moléculaires identiques. Les **Figures III-33** (a) et (b) sont relatives à des radicaux peu substitués, tandis que les **Figures III-33** (c) et (d) concernent des radicaux totalement substitués.

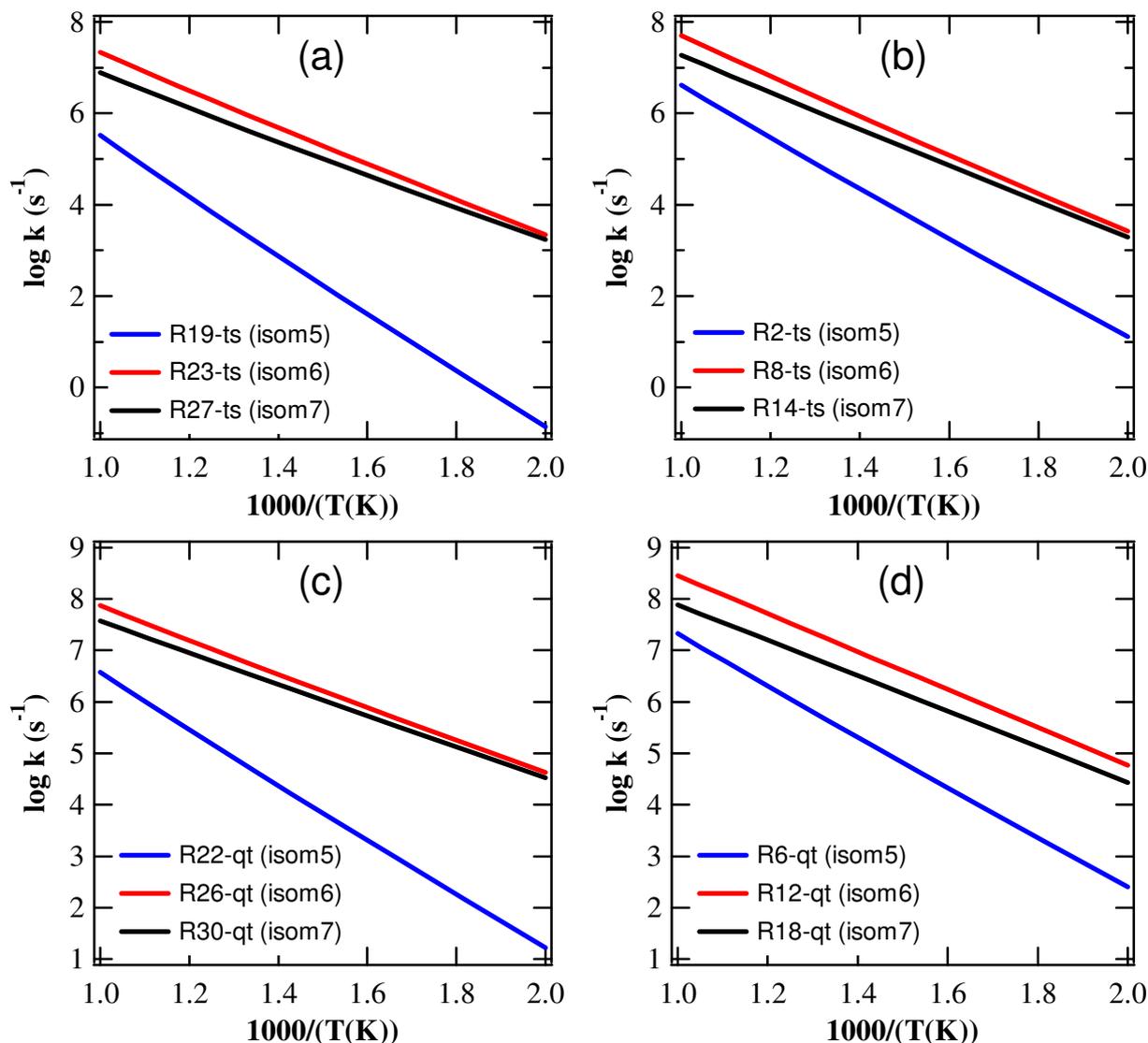


Figure III-33. Comparaison entre les constantes de vitesse d'isomérisation pour différents radicaux issus des groupes 1 (a et c) et 2 (b et d).

Les courbes représentées dans la **Figure III-33** montrent clairement l'importance des réactions d'isomérisations à 6 et 7 centres. Le processus à 6 centres reste systématiquement plus facile que celui impliquant un TS à 7 atomes même si la différence devient très faible pour certains radicaux à basse température. On peut voir aussi l'effet promoteur du groupement $-\text{OH}$ sur la constante de vitesse des réactions d'isomérisation à 5 centres lorsque celui-ci est en position α par rapport au H transféré. Cependant, cette isomérisation reste nettement plus difficile, notamment dans le domaine de basse température où les différences d'énergie d'activation sont dominantes.

L'importance de l'isomérisation à 7 centres mérite d'être soulignée car il est souvent admis que les deux principaux processus unimoléculaires impliqués dans l'oxydation des alcènes à basse température est l'isomérisation à 6 centres et le processus de Waddington. En fait bien que la formation d'un cycle à 7 soit plus défavorable d'un point de vue de l'entropie

d'activation (perte d'un rotor supplémentaire dans le TS), cette isomérisation met en jeu un plus grand nombre d'état de transition (donc de chemins réactionnels possibles) et les barrières d'activation sont aussi plus basses, en règle générale, ce qui permet de compenser en grande partie cet effet entropique. Comme cela avait été souligné dans le chapitre I, beaucoup d'études ont été réalisées sur de petits alcènes qui ne permettent pas d'envisager une isomérisation à 7 centres et ce résultat permet de mettre en lumière l'importance de ce processus pour la modélisation des alcènes présents dans les carburants réels ou dans les produits primaires de combustion d'alcane.

3.2. Élimination de HO₂•

La réaction d'élimination de HO₂• implique l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone adjacent au groupement C–OO et une rupture simultanée de la liaison C–OO, conduisant à l'élimination de HO₂• et à la formation d'un énol (**Figure III-34**). Cette réaction implique toujours un état de transition cyclique à 5 centres qui peut être considéré comme plan. De façon similaire au cas des réactions d'isomérisation, le groupement hydroxyle peut se positionner **dans** ou **hors** du cycle de l'état de transition, conduisant à deux types d'énols (**Figure III-34**).

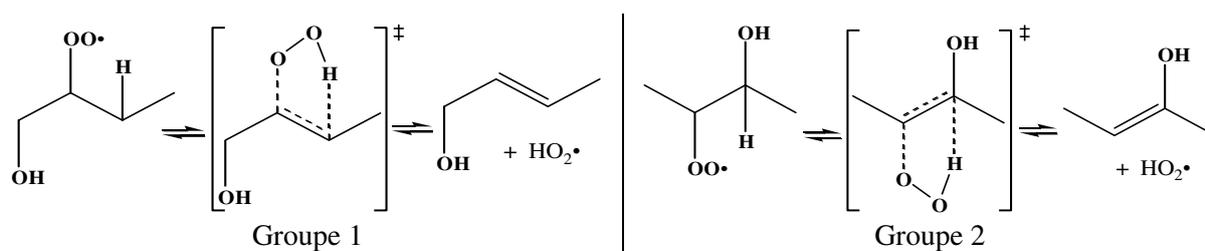


Figure III-34. Réactions d'oxydation types avec élimination de HO₂• et formation d'un énol pour les deux groupes considérés.

Tableau III-14. Barrières d'énergie à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions d'oxydation avec élimination de HO₂•, avec le groupement –OH hors du cycle (groupe 1) et dans le cycle (groupe 2).

		Groupe 1			Groupe 2	
C _{oo}	H _{arr}	Radical	E _{0K}	Radical	E _{0K}	
t	p	2	30,9			
q	p	3	30,3			
s	s			1	33,0	
t (H ₁)			30,2		33,0	
t (H ₂)	s	19	31,2	2	32,7	
q (H ₁)			29,4	3	32,3	
q (H ₂)	s	20	30,1			
s	t			4	34,2	
t (C ₁ *)		21	29,7		33,2	
t (C ₂ *)	t			5	33,9	
q	t	22	30,4	6	33,3	

Le **Tableau III-14** donnent les barrières d'énergie à 0 K, obtenues à partir du niveau de théorie CBS-QB3 pour les réactions d'élimination de HO₂•. L'organisation de ce tableau est similaire à celle figurant dans les **Tableaux III-7, III-8 et III-12** pour les réactions d'isomérisation. L'état de transition cyclique étant plan, le nombre de TS impliqué dans ces processus est plus limité que dans le cas des réactions d'isomérisation.

- Effet de la position du groupement hydroxyle –OH

Par analogie avec les réactions d'isomérisations, nous nous sommes intéressés à l'effet du groupement hydroxyle sur les barrières d'énergie calculées lors des réactions d'élimination de HO₂•, en comparant à chaque fois les états de transition de plus basse énergie. L'analyse du **Tableau III-14** confirme les premiers résultats obtenus dans le paragraphe 2, à savoir que l'élimination de HO₂• est plus difficile, d'un point de vue énergétique (d'environ 3 kcal mol⁻¹ en moyenne), lorsque le groupement –OH se trouve dans le cycle de l'état de transition. Cet effet est inverse de celui observé dans le cas des réactions d'isomérisation où la présence de l'hydroxyle, en position α conduit à une diminution de la barrière d'énergie en fragilisant la liaison C-H coupée. Une première constatation concerne la densité de spin pour les deux états de transition qui ne montre pas de différence notable, contrairement au cas de l'isomérisation. En effet, la densité de spin est entièrement distribuée entre les deux atomes d'oxygène du groupement peroxy pour les deux TS (**Figure III-35**).

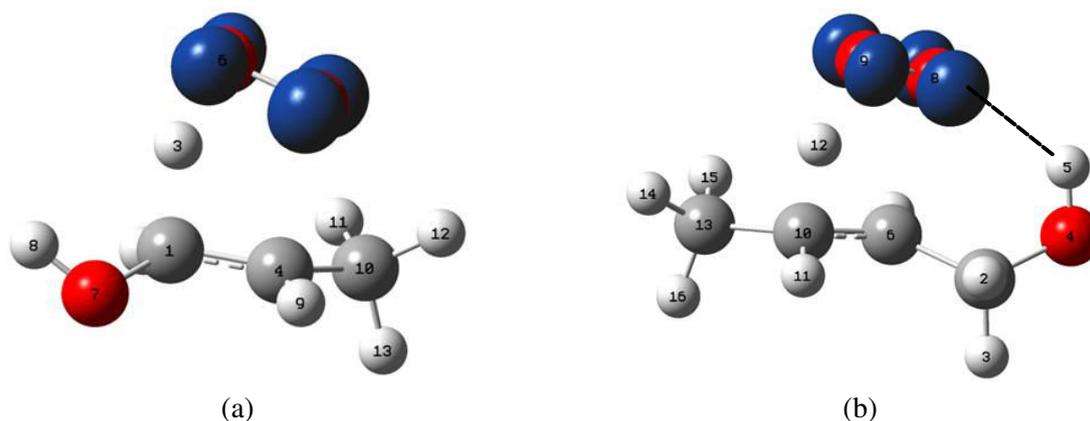


Figure III-35. Densités de spin (en bleu) des états de transition des radicaux R₂(a) et R₁₉(b) obtenues lors de l'élimination de HO₂•. Ces radicaux correspondent à une structure du type ts avec un groupement hydroxyle **dans** (a) ou **hors** (b) du cycle du TS. Les densités de spin correspondent à une valeur > 0,02 et ont été obtenues à partir des densités de spin atomiques de Mulliken.

D'autre part, il faut noter que la réaction d'élimination de HO₂• met en jeu un processus réactionnel plus complexe que pour l'isomérisation correspondante et qui s'apparente à une réaction de type concertée. Dans cette réaction, la liaison C-H qui se rompt est similaire à celle mise en jeu dans le processus d'isomérisation et l'on peut penser qu'elle va être fragilisée par la présence du groupement –OH en position α . Cependant, il est aussi logique de penser que ce groupement hydroxyle va défavoriser la formation de la double liaison qui se trouve, elle-aussi, en position α .

En fait, la justification la plus probable permettant d'expliquer les barrières d'énergies plus faibles dans le cas du groupe 1 (–OH en dehors du cycle), est liée à la présence d'une liaison hydrogène dans les états de transition, contrairement à ceux mis en jeu dans le groupe 2. La **Figure III-35** présentée précédemment, montre le cas des états de transition

correspondant à l'élimination de HO₂• à partir des radicaux R₂ (groupe 2) et R₁₉ (groupe 1). On peut constater, pour ce dernier, l'existence d'une telle interaction non liante (d = 2,20Å) qui stabilise la formation du complexe activé et diminue ainsi la barrière d'énergie calculée.

La **Figure III-36** montre l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température pour les radicaux d'un même type et pour les deux groupes concernés. L'ensemble des cas traités dans le **Tableau III-14** ont été insérés dans cette figure :

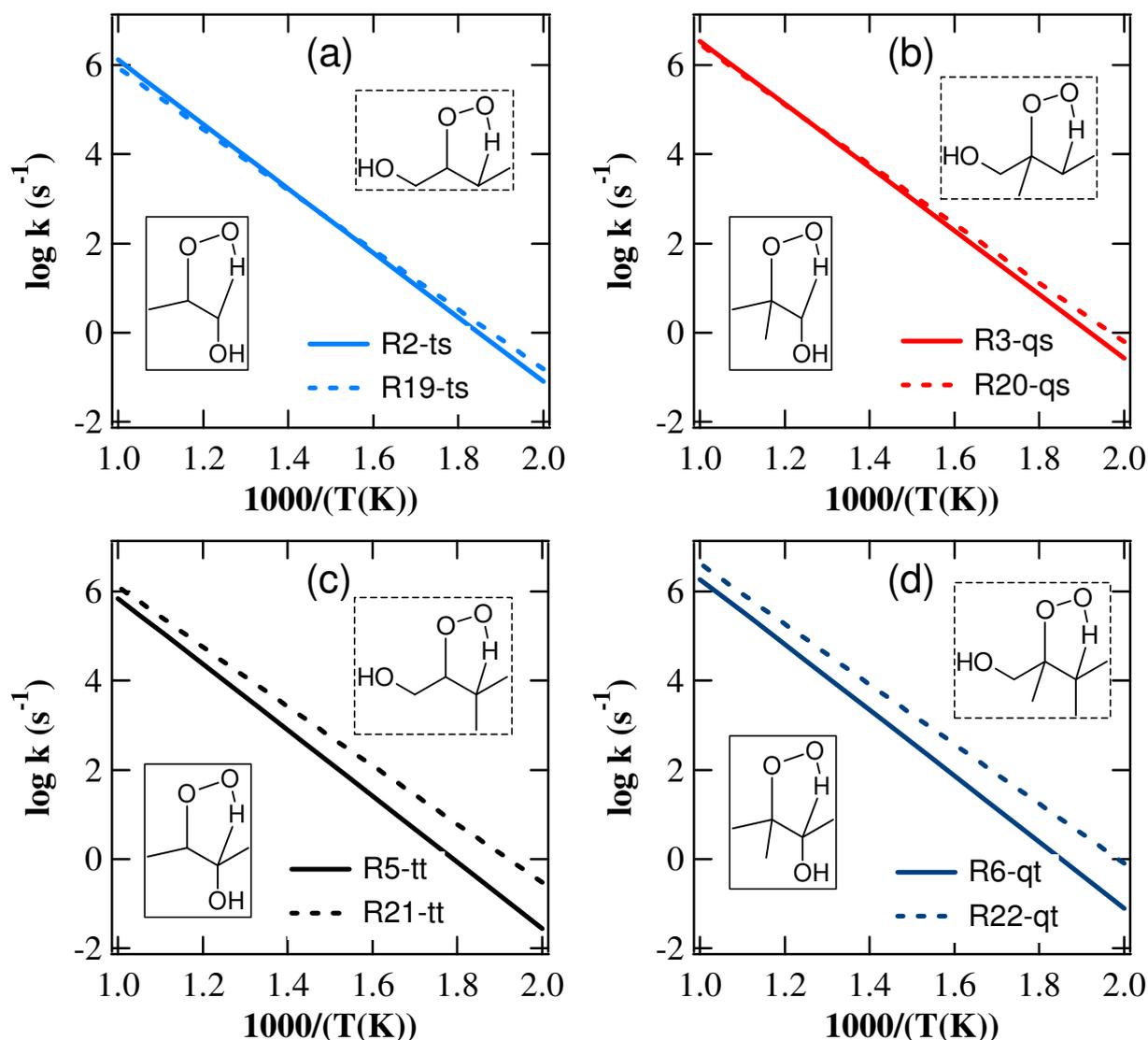


Figure III-36. Evolution des constantes de vitesse des réactions d'élimination de HO₂• en fonction de la température. Groupement –OH dans le cycle (trait continu) et hors du cycle (trait pointillé).

Si une augmentation de 3 kcal mol⁻¹, en moyenne, sur les barrières d'énergie a été observée en passant du groupe 1 au groupe 2, les écarts constatés sur les constantes de vitesse sont plus faibles. En effet, les écarts maximaux entre les constantes de vitesse des groupes 1 et 2, ne dépassent pas un facteur 4 à 700 K, et pour les radicaux les moins substitués (**Figure III-36a** et **b**) cette différence est même quasiment nulle. Par analogie avec les réactions d'isomérisations, on constate que les effets entropiques compensent (totalement ou en partie) les différences sur les barrières d'énergie. Ceci peut se comprendre par le fait qu'il existe dans le cas du groupe 1 (et contrairement au groupe 2), une liaison hydrogène qui stabilise la

structure de l'état de transition mais qui, par conséquent, diminue son entropie. Cette plus faible entropie entraîne une diminution de la constante de vitesse.

- Effet des substituants sur les chaînes latérales

Le **Tableau III-14** montre que les effets liés à la nature de l'atome d'hydrogène arraché ou à l'atome de carbone portant la fonction peroxy sont nettement moins marqués sur les barrières d'énergie, que la position du groupement hydroxyle. En effet, les différences calculées se situent toujours en dessous de 1 kcal mol^{-1} . Dans le groupe 1, les écarts observés dans le **Tableau III-14** ne montrent pas de véritable tendance par rapport à la nature du H arraché ou du degré de substitution du carbone portant la fonction $-\text{OH}$. Dans le cas du groupe 2, on constate une diminution de la barrière d'activation en augmentant la substitution du carbone portant la fonction peroxy et une faible augmentation en passant d'un atome d'hydrogène arraché secondaire à tertiaire.

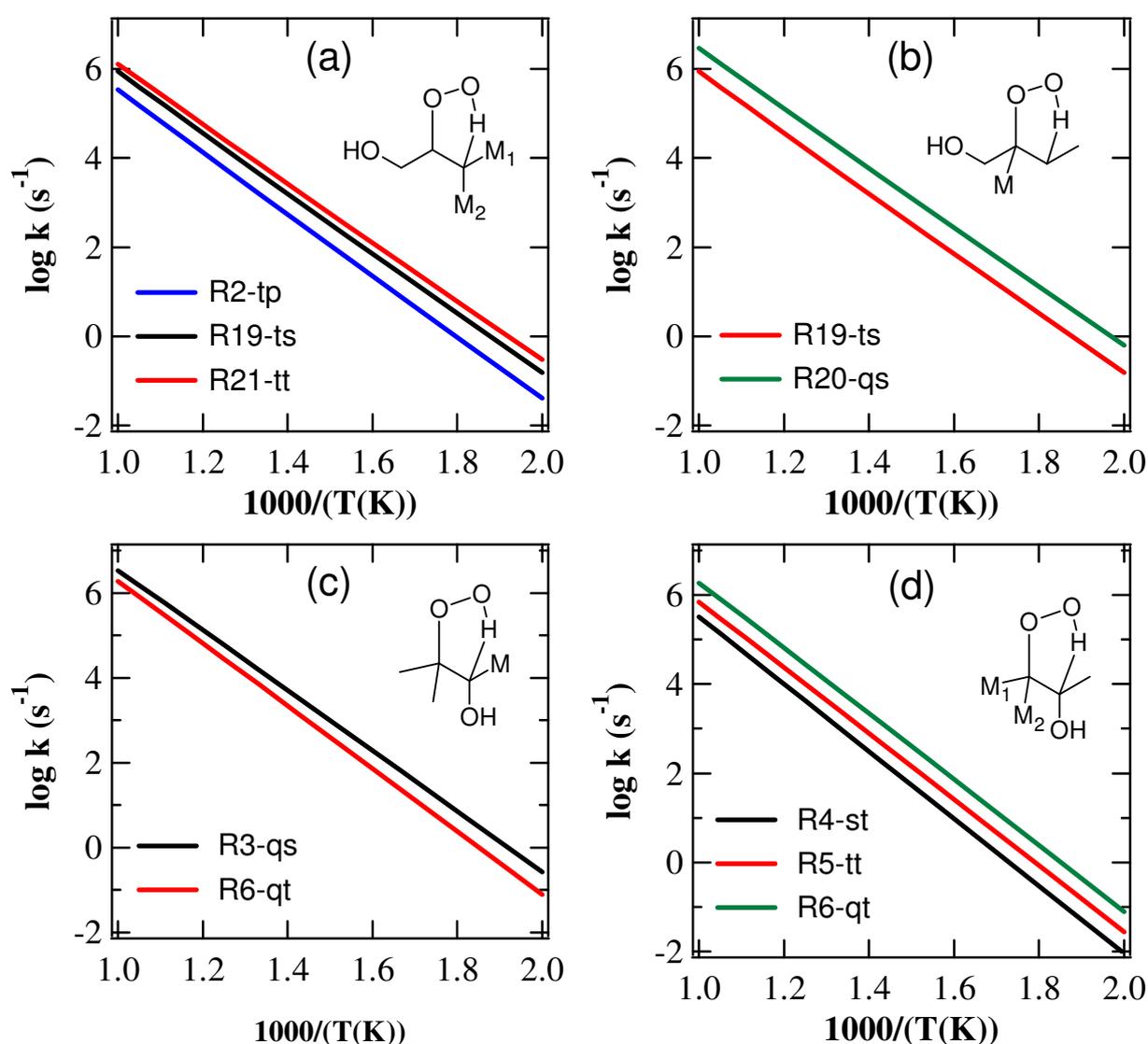


Figure III-37. Evolution des constantes de vitesse des réactions d'élimination de $\text{HO}_2\cdot$ en fonction de la température. (a) et (b) groupement $-\text{OH}$ en dehors du cycle (groupe 1). (c) et (d) $-\text{OH}$ dans le cycle de l'état de transition (groupe 2).

La **Figure III-37** montre l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température pour différents radicaux issus des groupes 1 [**Figure III-15** (a) et (b)] et 2 [**Figure III-15** (c) et (d)], tandis que le **Tableau III-15** donne les valeurs de ces constantes à 700 K

Tableau III-15. Constantes de vitesse à 700 K des réactions d'oxydation avec élimination de HO₂•.

Groupe 1		Groupe 2	
Radical	k _{700 K} (s ⁻¹)	Radical	k _{700 K} (s ⁻¹)
R ₂ -tp	0,34×10 ³	R ₁ -ss	0,79×10 ³
R ₃ -qp	6,01×10 ³	R ₂ -ts	1,06×10 ³
R ₁₉ -ts	1,01×10 ³	R ₃ -qs	3,21×10 ³
R ₂₀ -qs	3,79×10 ³	R ₄ -st	0,19×10 ³
R ₂₁ -tt	1,70×10 ³	R ₅ -tt	0,49×10 ³
R ₂₂ -qt	5,36×10 ³	R ₆ -qt	1,36×10 ³

Pour le groupe 1, malgré les faibles écarts entre les barrières d'énergie et le peu de corrélations entre elles, on observe, des différences assez nettes entre certains radicaux lorsque l'on fait varier la nature de l'atome d'hydrogène arraché ou celle du carbone portant la fonction –OH. Ainsi, le passage d'un atome d'hydrogène arraché primaire à secondaire conduit à une augmentation de la constante de vitesse d'un facteur 3 à 700 K contre 1,7 en passant d'un hydrogène secondaire à tertiaire. Les travaux antérieurs réalisés par *M. Cord (2012)* sur des réactions similaires pour les alcanes avaient déjà mis en évidence un effet de la nature de l'atome d'hydrogène transféré. En revanche, le degré de substitution au pied de l'atome de carbone portant la fonction peroxyde (-OO) n'avait pas été pris en compte. On peut constater sur la **Figure III-15b** un facteur 3,7 en passant d'un atome de carbone (C-OO) tertiaire à quaternaire ce qui est non négligeable. Pour le groupe 2, on observe des comportements similaires. Ce point est intéressant à souligner car si l'effet des substituants semble beaucoup moins marqué sur les barrières d'énergie que la position du groupement –OH, les écarts sur les constantes de vitesse sont, finalement, comparables. On retrouve ici toute la complexité d'interpréter l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la nature des substituants. Notamment, le couplage qui existe entre effets entropiques et énergétiques rend difficile la séparation de ces contributions dans le cadre de corrélations de type structure-réactivité.

D'autre part, il convient de noter que les corrélations EXGAS utilisent la même énergie d'activation pour l'ensemble des processus d'élimination de HO₂• et fait varier le facteur pré-exponentiel uniquement en fonction de la nature de l'hydrogène arraché.

3.3. Isomérisation de Waddington

Nous avons vu dans le paragraphe 2 que la réaction de Waddington représentait un processus important dans l'oxydation des alcènes à basse température. Cette réaction met en jeu une première étape qui consiste en une isomérisation à 6 centres avec transfert de l'atome d'hydrogène hydroxylique, suivie par une β -scission du radical alcoyle (\bullet OQOOH) formé (Figure III-38).

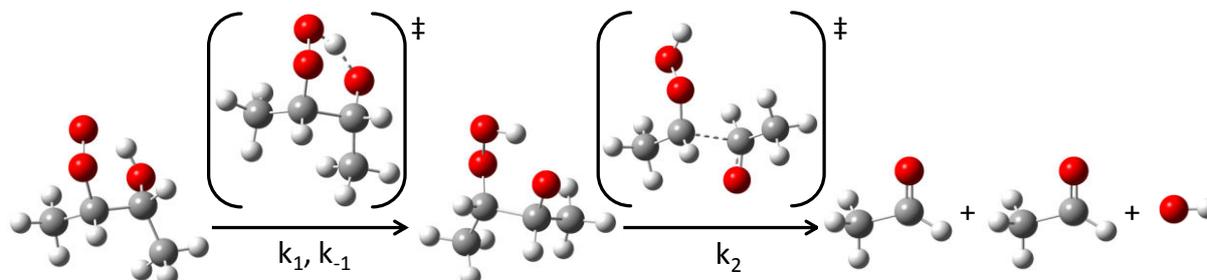


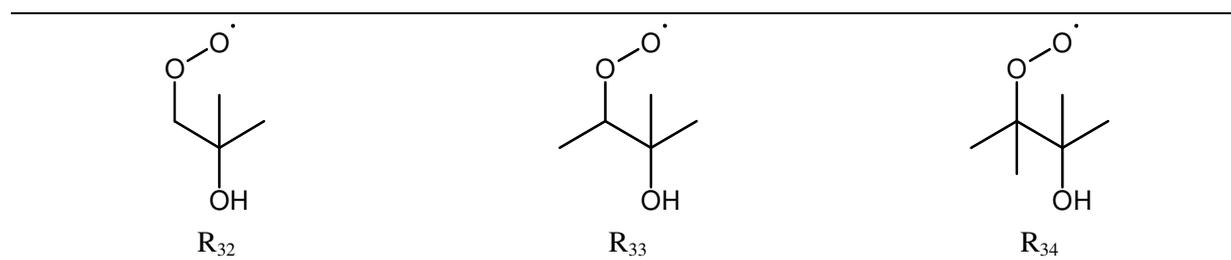
Figure III-38. Réaction de Waddington appliquée au radical R_5 (radical de type tt).

Pour ce processus particulier, la distinction entre groupe 1 et groupe 2 n'existe plus car le groupement hydroxyle $-OH$ se trouve toujours impliqué dans le cycle de l'état de transition. De ce fait, l'analyse des effets structuraux est simplifiée. Le **Tableau III-16** donne les barrières d'énergie à 0 K obtenue à l'aide de la méthode CBS-QB3.

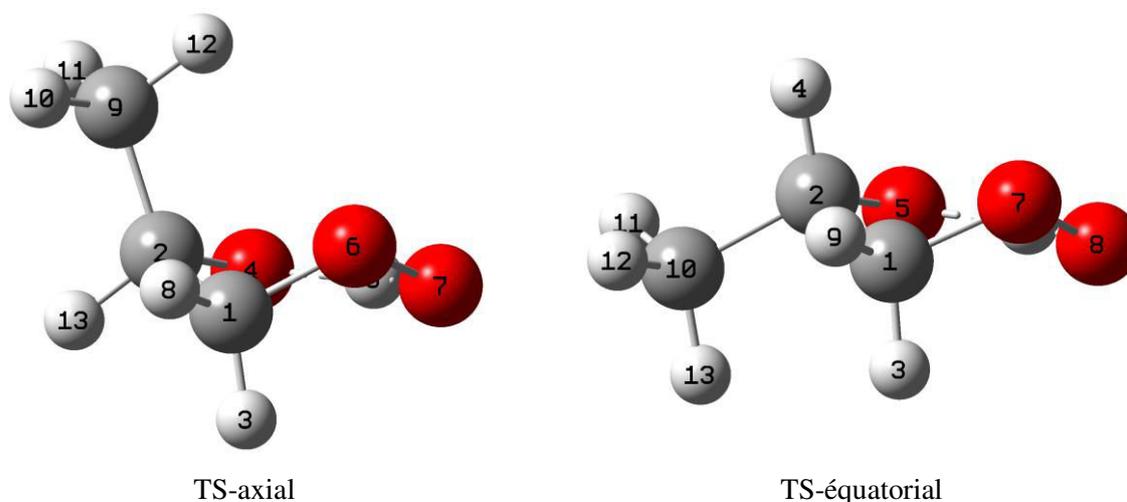
Tableau III-16. Barrières d'énergie à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions d'isomérisation de Waddington des radicaux HOROO• issus du groupe 2.

C _{OO}	C _{OH}	Radical	TS _{Wadd1}		TS _{Wadd2}
			TS-a	TS-e	
s	s	1	23,6		10,9
t	s	2	23,6	22,1	8,7
q	s	3	22,3		6,6
s	t	7	22,0	24,8	9,6
t(C ₁ *)	t	8	21,3	24,9	7,7
t(C ₂ *)			21,2	22,7	7,0
q	t	9	20,9	23,0	4,7
s	q	32	23,2		9,1
t	q	33	23,6	21,7	6,9
q	q	34	22,2		

La colonne C-OH décrit la nature de l'atome de carbone portant la fonction hydroxyle ($-OH$). Dans ce but, il a été nécessaire de prendre en compte trois nouveaux radicaux afin de décrire un atome de carbone quaternaire (**Tableau III-17**).

Tableau III-17. Nouveaux radicaux pris en compte pour l'étude du processus de Waddington et permettant de décrire un atome de carbone quaternaire avec une fonction hydroxyle.

Contrairement aux isomérisations à 6 et 7 centres étudiées précédemment, une seule conformation de TS a pu être obtenue et correspond à une conformation de type « chaise ». En revanche, le nombre de TS mis en jeu dépend du nombre d'atome de carbone asymétrique. Lorsque le radical ne présente pas de carbone asymétrique (R₁ par exemple), un seul TS est obtenu. Lorsque le radical présente un atome de carbone asymétrique il existe deux TS en conformation chaise, correspondant au groupement carboné en position axiale ou équatoriale (**Figure III-39**). La présence de deux atomes de carbone asymétriques (radical R₈) conduira à l'existence de deux structures radicalaires de géométrie et d'énergie différentes (notées C₁* et C₂* dans le **Tableau III-16**). Ces deux structures radicalaires conduiront chacune à deux états de transition qui se distingueront, à nouveau, par des groupements carbonés en positions axiale ou équatoriale. Au total, quatre états de transition différents devront être considérés.

**Figure III-39.** États de Transition impliqués dans l'isomérisation de Waddington (Wadd1) d'un radical HOROO• contenant un carbone asymétrique (R₄).

Pour la deuxième étape, qui correspond à la réaction de β -scission du radical •OQOOH formé, un seul TS a été systématiquement obtenu (TS_{Wadd2}).

L'examen du **Tableau III-16** (en tenant compte du TS le plus bas en énergie) montre que la nature de l'atome de carbone portant la fonction peroxyde (C-OO) a une légère influence sur les barrières d'énergie obtenues à 0 K, pour l'étape d'isomérisation. Plus précisément, la différence observée est principalement due au passage d'un atome de carbone tertiaire à quaternaire, avec une diminution de l'énergie d'activation proche de 1 kcal mol⁻¹. La nature de l'atome de carbone portant la fonction hydroxyle reste aussi modérée mais est plus complexe à analyser car si les barrières d'énergie diminuent en passant d'un atome de carbone

secondaire à tertiaire (environ $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$), elles remontent d'autant en passant à un atome de carbone quaternaire. En fait, l'effet le plus notable des paramètres structuraux sur les barrières d'énergies est lié à l'étape de β -scission (TS_{Wadd2}). Dans ce cas, on constate clairement une très nette diminution de la barrière d'activation, en fonction de la substitution de l'atome de carbone portant la fonction peroxy. Ainsi, le passage d'un C-OO de type secondaire à tertiaire s'accompagne d'une diminution d'environ 2 kcal mol^{-1} . Dans le cas d'un atome de carbone quaternaire, la diminution s'accroît avec le degré de substitution de l'atome de carbone portant la fonction hydroxyle. Ainsi, dans le cas du radical R_{34} , il n'a pas été possible d'isoler un radical alcoyle, car ce dernier est instable et se décompose directement au niveau B3LYP/6-311G(d,p). Des essais réalisés en utilisant la fonctionnelle M06 [Zhao et Truhlar (2008)] ont abouti à des résultats similaires.

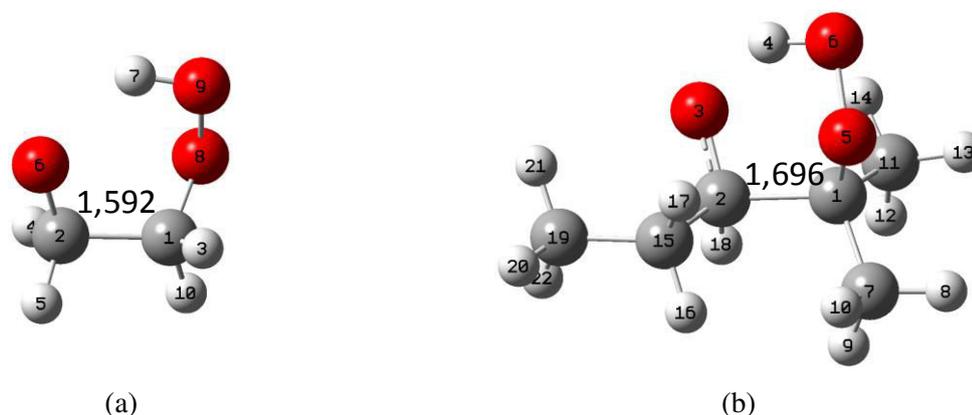


Figure III-40. Longueur de la liaison (en Å) entre le carbone (1) et (2) pour les radicaux alcoyles provenant de $R_1(a)$ et $R_9(b)$.

La diminution de la barrière d'activation avec l'augmentation de la substitution du carbone C-OO peut se comprendre par l'effet des groupements carbonés. L'ajout de ces groupements va conduire à une fragilisation de la liaison qui se rompt par β -scission, dans le radical alcoyle. La **Figure III-40** montre les deux radicaux alcoyles obtenus à partir des radicaux R_1 et R_9 . Pour le radical R_9 , la barrière de la β -scission n'est que de $4,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ tandis qu'elle atteint $10,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour le radical alcoyle dérivé de R_1 . On voit clairement que la distance entre les atomes de carbone 1 et 2 est nettement plus importante dans le cas du radical le plus substitué car l'effet inducteur des groupements méthyles conduit à une fragilisation plus importante de la liaison carbone-carbone.

La **Figure III-41** donne l'évolution des constantes de vitesse de la réaction de Waddington en fonction de la température, pour trois radicaux présentant des degrés de substitution différents sur l'atome de carbone portant la fonction C-OO (**Figure III-41a**) et C-OH (**Figure III-41b**). Les constantes de vitesse correspondent au processus global, c'est-à-dire qu'elles tiennent compte des deux étapes de la réaction de Waddington (**Figure III-38**). Elles ont été calculées en utilisant la procédure d'AEQS présentées au paragraphe 2, à savoir :

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (58)$$

où k_1 , k_{-1} représentent les constantes de vitesse, respectivement, directe et inverse du premier processus d'isomérisation (TS_{Wadd1}) tandis que k_2 représente la constante de vitesse directe du processus de β -scission (TS_{Wadd2}).

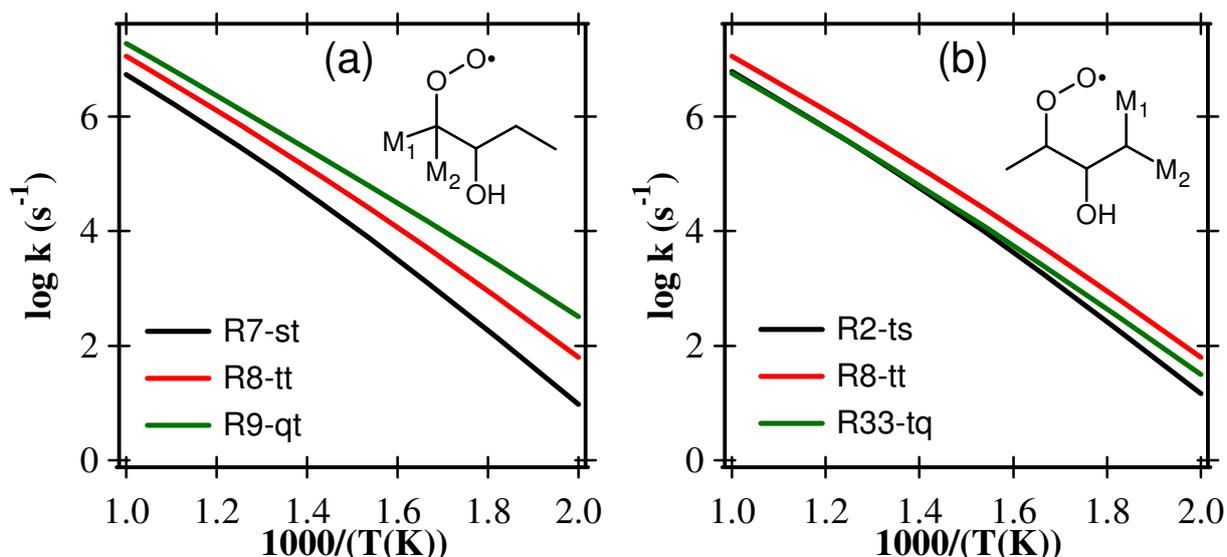


Figure III-41. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse de réactions d'isomérisation de Waddington.

Les évolutions des constantes de vitesse présentées dans la **Figure III-41** sont cohérentes avec les valeurs des barrières d'énergie calculées. Ainsi, La **Figure III-41a** montre que le passage d'un atome de carbone C-OO secondaire à tertiaire puis à quaternaire s'accompagne d'une augmentation de la constante de vitesse en accord avec les diminutions des barrières d'énergies calculées pour la réaction de β -scission (TS_{Wadd2} , **Tableau III-16**). A 700 K, les écarts varient entre un facteur 2 et 3 mais augmentent nettement à plus basse température (entre un facteur 7 et 5 à 500 K), où les effets énergétiques sont prépondérants devant les effets entropiques. La **Figure III-41b** montre aussi l'effet de la nature de l'atome de carbone portant la fonction hydroxyle même si ce dernier est nettement moins marqué que le précédent. Cet effet se traduit par une augmentation de la constante de vitesse en passant d'un atome de carbone C-OH secondaire à tertiaire (facteur 1,7 à 700 K) puis à une diminution similaire en passant à un atome de carbone quaternaire, en accord avec les évolutions des barrières d'énergie.

Un point intéressant à souligner concerne l'importance cinétique des deux processus élémentaires impliqués dans la réaction de Waddington. Une approximation courante utilisée dans la littérature [*Sun et al. (2007)*] consiste à supposer que le processus cinétiquement limitant est lié à l'étape d'isomérisation et que la décomposition du radical alcoxyte formée est très facile et peut donc être négligée. En réalité, le problème est plus complexe et dépend beaucoup du degré de substitution des atomes de carbone impliqués dans le cycle de l'état de transition comme le montre la **Figure III-42**.

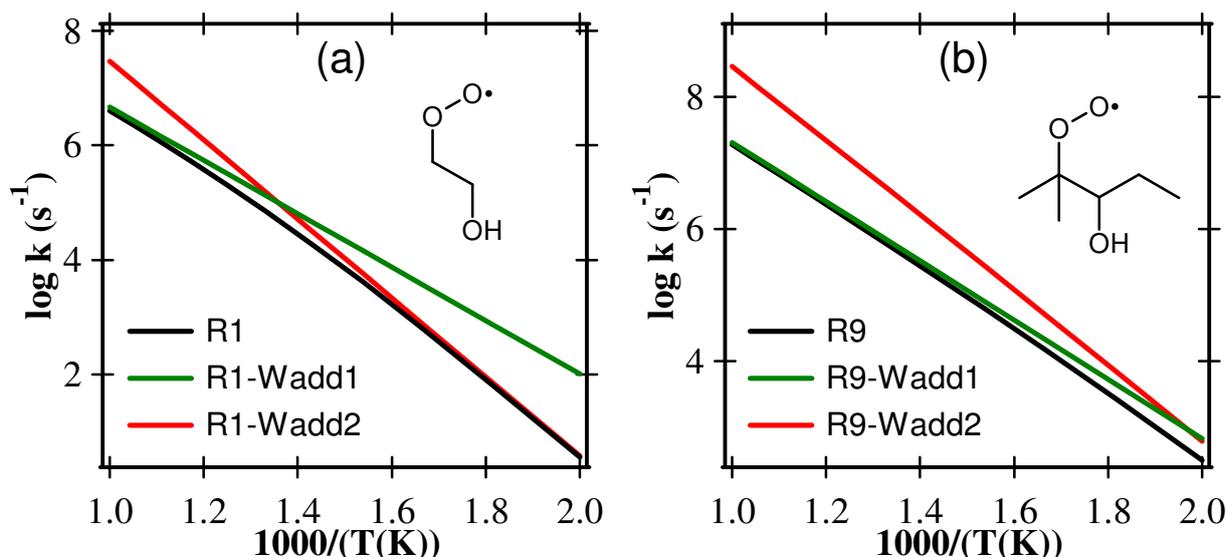


Figure III-42. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse de réactions d'isomérisation de Waddington.

Dans cette figure, les constantes de vitesse ont été tracées pour deux radicaux (R_1 et R_9) présentant des degrés de substitution très différents. Les courbes noires correspondent à la constante de vitesse globale calculée en tenant compte des deux processus élémentaires [équation (58)]. Les courbes vertes correspondent au cas où l'étape cinétiquement limitante est l'isomérisation ($k_2 \gg k_{-1}$). Dans ce cas, la constante de vitesse globale se résume à k_1 (constante d'isomérisation). L'hypothèse où l'étape de β -scission est limitante ($k_2 \ll k_{-1}$) est représentée par les courbes rouges et la constante de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K_{1,eq} k_2 \quad (59)$$

où $K_{1,eq}$ représente la constante d'équilibre du processus d'isomérisation.

On constate, pour le radical R_1 (Figure III-42a) que l'hypothèse d'une étape d'isomérisation cinétiquement limitante n'est pas réaliste, hormis pour les températures les plus élevées. En effet, la barrière d'énergie pour la β -scission ($10,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) est trop élevée pour considérer que ce processus est très facile devant l'étape l'isomérisation. A l'inverse, l'hypothèse qui consiste à considérer que l'étape cinétiquement limitante est la réaction de β -scission n'est plus valable au delà de 700 K, car les effets entropiques compensent les effets énergétiques. En revanche, dans le cas du radical R_9 (Figure III-42b), la barrière d'énergie de $4,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ obtenue pour le processus de β -scission, permet de négliger ce dernier dans le calcul de la constante de vitesse globale, hormis à très basse température [équation (58)]. En conclusion, on voit que l'hypothèse qui consiste à négliger l'étape de β -scission dans le calcul de la constante de vitesse de la réaction de Waddington n'est pas toujours fondée et dépend fortement de la structure des radicaux. Il convient de noter que la corrélation utilisée dans le logiciel EXGAS pour la réaction de Waddington est similaire à celle considérée pour les réactions d'isomérisations à 6 centres mais tient compte de la nature particulière de l'atome d'hydrogène transféré (H hydroxylique). De ce fait, la constante de vitesse est unique quelque soient les paramètres structuraux environnants. D'autre part, la constante de vitesse prise en compte dans EXGAS est celle liée à la première étape (isomérisation) et suppose donc que la β -scission n'est pas cinétiquement limitante.

3.4. Décomposition des produits d'isomérisation en éthers cycliques

Nous avons vu dans le paragraphe 3.1 que l'isomérisation des radicaux HOROO• conduit à la formation de radicaux hydroxyalkyl-hydroperoxydes HOQ•OOH. Ces radicaux présentent le point radicalaire en position β (produit issu de l'isomérisation à 5 centres), γ (isomérisation à 6 centres) et δ (isomérisation à 7 centres). Un processus important de décomposition de ces radicaux conduit à la formation d'éthers cycliques de type hydroxy-oxirane (cycle à 3 centres), hydroxy-oxétane (cycle à 4 centres) et hydroxy-oxolane (cycle à 5 centres) respectivement. Dans ce paragraphe, nous allons chercher à mettre en évidence l'influence de la structure des réactifs et des TS sur les barrières d'énergies à 0 K, ainsi que sur les constantes cinétiques pour l'ensemble des réactions de formation des éthers cycliques.

3.4.1. Décomposition des radicaux HOQ•OOH en éthers cycliques : prise en compte des barrières d'énergie

Les **Tableau III-18** et **Tableau III-19** donnent les barrières d'énergie à 0 K, calculées au niveau de théorie CBS-QB3, pour la décomposition des radicaux β , γ et δ -HOQ•OOH en éthers cycliques, respectivement, à trois, quatre et cinq centres. Le **Tableau III-18** présentent les résultats obtenus dans le cas du groupe 1 (–OH en dehors du cycle de l'état de transition) tandis que le **Tableau III-19** donne les résultats pour le groupe 2 (–OH dans le cycle de l'état de transition). La structure et les informations données dans ces tableaux sont similaires à celles figurant dans les paragraphes précédents (**Tableau III-7**, **Tableau III-8**, etc.), avec un seul changement impliquant la prise en compte de la nature de l'atome de carbone contenant le point radicalaire (C•) dans le radical HOQ•OOH. Cet atome peut être primaire (*p*), secondaire (*s*) ou tertiaire (*t*), selon que l'on a substitué les atomes d'hydrogène par zéro, un ou deux groupements carbonés. Le nombre d'états de transition est relativement restreint. Pour un radical HOQ•OOH donné, le nombre de TS impliqué dépend uniquement du nombre d'atomes de carbone asymétriques (un TS par carbone asymétrique) et de la position des groupements carbonés ou oxygénés par rapport au plan moyen du cycle de l'état de transition, ce qui se traduit dans les **Tableau III-18** et **Tableau III-19** par une distinction de type *cis* et *trans*. La structure détaillée des radicaux HOQ•OOH pris en compte pour étudier la formation des éthers cycliques se trouve dans le **Tableau III-20** (groupe 1) et le **Tableau III-21** (groupe 2).

Tableau III-18. Barrières d'énergie à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition des HOQ•OOH en hydroxy-oxiranes, hydroxy-oxétanes et hydroxy-oxolanes avec le groupement –OH hors du cycle (groupe 1).

		Hydroxy-oxirane		Hydroxy-oxétane		Hydroxy-oxolane	
C-OOH	C•	R	E _{0K}	R	E _{0K}	R	E _{0K}
t	p	2	11,8	19	17,2	23	11,6
q	p	3	10,6	20	15,1	24	11,5
t (cis)	s	19	10,8	23	14,7	27	10,6
t (trans)			9,4		14,6		10,0
q (cis)	s	20	9,1	24	13,3	28	9,9
q (trans)			7,8		14,1		10,5
t	t	21	8,8	25	12,2	29	8,4
q	t	22	8,7	26	11,2	30	8,7

Tableau III-19. Barrières d'énergie à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition des HOQ•OOH en hydroxy-oxiranes, hydroxy-oxétanes et hydroxy-oxolanes avec le groupement –OH dans le cycle (groupe 2).

C-OOH	C•	Hydroxy-oxirane		Hydroxy-oxétane		Hydroxy-oxolane	
		R	E _{0K}	R	E _{0K}	R	E _{0K}
s	p			4	21,2	7	13,2
t (C ₁ *)					19,8		12,2
t (C ₂ *)	p			5	19,6	8	14,1
q	p			6	19,2	9	14,2
s (trans)	s	1	11,3	7	18,2	13	11,3
s (cis)					18,6		11,8
t (C ₁ *-trans)			9,7		17,6		10,5
t (C ₁ *-cis)		2	9,6		17,3		12,1
t (C ₂ *-trans)	s			8	16,7	14	10,7
t (C ₂ *-cis)					17,9		13,2
q (trans)	s	3	8,3	9	16,3	15	12,2
q (cis)					17,3		12,9
s	t	4	9,6	10	15,8	16	9,9
t (C ₁ *)			7,7		15,3		9,5
t (C ₂ *)	t	5	8,0	11	15,6	17	11,2
q	t	6	7,6	12	14,9	18	11,0

Tableau III-20. Structures semi-développées des produits de l'isomérisation (HOQ•OOH) des radicaux issus du groupe 1.

β-HOROO•	γ-HOQ•OOH	δ-HOQ•OOH
R₂	R₁₉	R₂₃
R₃	R₂₀	R₂₄
R₁₉	R₂₃	R₂₇
R₂₀	R₂₄	R₂₈
R₂₁	R₂₅	R₂₉
R₂₂	R₂₆	R₃₀

Tableau III-21. Structures semi-développées des produits de l'isomérisation (HOQ•OOH) des radicaux issus du groupe 2.

β -HOROO•	γ -HOQ•OOH	δ -HOQ•OOH
	R₄ 	R₇
	R₅ 	R₈
	R₆ 	R₉
R₁ 	R₇ 	R₁₃
R₂ 	R₈ 	R₁₄
R₃ 	R₉ 	R₁₅
R₄ 	R₁₀ 	R₁₆
R₅ 	R₁₁ 	R₁₇
R₆ 	R₁₂ 	R₁₈

La structure des TS obtenus ainsi que l'analyse des barrières d'énergie calculées permettent de faire un certain nombre de remarques générales :

- Lorsque l'on compare la structure des TS mis en jeu dans les deux groupes, on s'aperçoit (**Figure III-43**) de la présence systématique d'une liaison hydrogène dans le groupe 1 entre l'atome d'oxygène de la fonction peroxy et l'atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle.

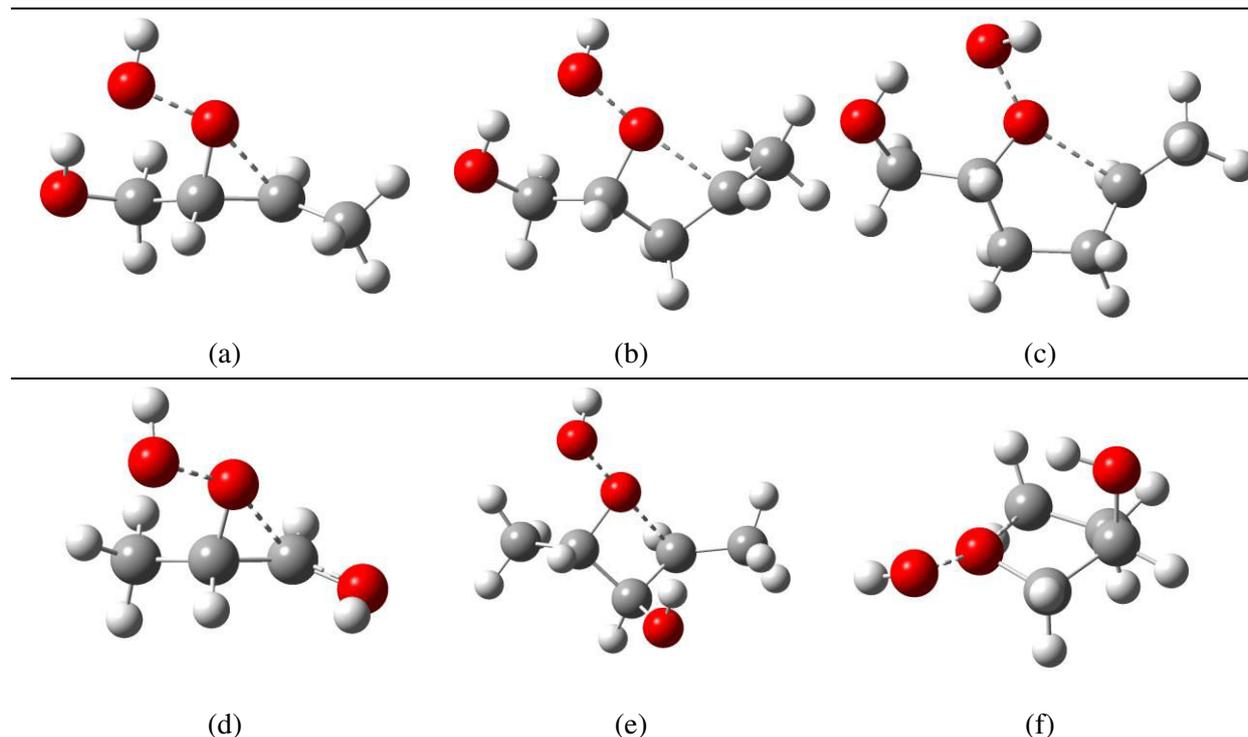


Figure III-43. Structures des états de transition de la décomposition des $\text{HOQ}\cdot\text{OOH}$ en éthers cycliques. (a), (b) et (c) : groupement $-\text{OH}$ hors du TS ; (d), (e) et (f) : groupement $-\text{OH}$ dans le cycle du TS.

- Dans le groupe 2, il n'existe pas de liaison hydrogène pour les TS correspondant à la formation d'hydroxy-oxirane et d'hydroxy-oxétane (**Figure III-43 d et e**). Les contraintes géométriques engendrées par ces cycles ne permettent pas une interaction notable de l'hydrogène du groupement hydroxyle avec l'atome d'oxygène de la fonction peroxy. En revanche, pour les TS impliqués dans la formation d'hydroxy-oxolane la géométrie de type « enveloppe » du TS, déjà rencontrée dans le cas de l'isomérisation à 5 centres, permet une interaction non liante comme le montre la **Figure III-43f**.
- Un autre point très général porte sur les ordres de grandeurs des barrières d'énergie impliquées dans la formation des éthers cycliques. Pour le groupe 1, les barrières d'énergie sont relativement proches entre les hydroxy-oxiranes (cycles à 3) et les hydroxy-oxolanes (cycles à 5), tandis qu'elles sont nettement plus élevées pour les éthers à 4 centres (hydroxy-oxétanes). Pour le groupe 2, les barrières d'activation liées à la formation des hydroxy-oxétanes restent toujours les plus élevées, mais on observe cette fois-ci une différence entre les barrières d'énergie des éthers cycliques à 3 et 5 centres, ces dernières étant plus importantes. Ce point sera repris en détail dans la partie sur l'effet du groupement hydroxyle.
- Si la formation d'hydroxy-oxirane et d'hydroxy-oxolane semble favorisée d'un point de vue énergétique, il faut rester très prudent sur l'importance cinétique de ces trois voies de formation d'éthers cycliques. En effet, si la formation des cycles à 3 membres (hydroxy-oxirane) semble prépondérante, les radicaux $\beta\text{-HOQ}\cdot\text{OOH}$, responsables de leur formation, proviennent de réactions d'isomérisations à 5 centres. Or, nous avons vu précédemment que ces isomérisations étaient beaucoup plus difficiles que celles à 6 centres qui vont conduire à la formation des radicaux $\gamma\text{-HOQ}\cdot\text{OOH}$, précurseurs des hydroxy-oxétanes

(éthers à 4 centres). L'importance cinétique de chacune de ces voies dépend donc aussi des processus qui se trouvent en amont.

A partir des résultats présentés dans les **Tableau III-18** et **Tableau III-19**, il est possible d'effectuer une analyse plus détaillée de l'influence des paramètres structuraux sur les barrières d'énergies mises en jeu dans la formation des différents éthers cycliques :

- Effet de la position du groupement hydroxyle –OH

L'analyse détaillée des **Tableau III-18** et **Tableau III-19** montrent, dans le cas de la formation des hydroxy-oxétanes (cycles à 4) et hydroxy-oxolanes (cycles à 5), des différences assez nettes entre les barrières d'activation des groupes 1 et 2. Plus précisément, pour les éthers cycliques à 4 centres, les barrières d'énergie du groupe 2 sont plus importantes de 2,1 à 4,1 kcal mol⁻¹ (avec une moyenne de 3 kcal mol⁻¹). On observe des tendances similaires pour les hydroxy-oxolanes, même si les différences sont moins élevées (entre 0,5 et 2,8 kcal mol⁻¹ avec une moyenne de 1,5 kcal mol⁻¹). Pour les hydroxy-oxiranes (cycle à 3), les différences entre les deux groupes sont encore plus faibles puisque, en moyenne, le groupe 2 conduit à des barrières d'activation 0,6 kcal mol⁻¹ plus importantes que dans le groupe 1. Il est possible d'interpréter ces résultats à partir de l'analyse suivante :

– Pour les éthers cycliques à 3 membres (hydroxy-oxiranes), nous venons de constater que les barrières d'énergie mises en jeu sont très semblables dans les deux groupes. L'absence d'une liaison hydrogène pour les TS du groupe 2 semble incompatible avec des barrières d'énergies calculées similaires au groupe 1. En effet, on pourrait s'attendre à ce que les énergies d'activation du groupe 1 soient plus faibles en raison de la stabilisation des TS par cette interaction non liante. Dans ce but, nous avons cherché à déterminer les charges portées par les atomes impliqués dans deux TS issus des groupes 1 et 2 et liés à la formation d'un hydroxy-oxirane. Une analyse NBO (« *Natural Bond Orbital* ») a été effectuée, à partir du logiciel Gaussian09 [Frisch *et al.* (2009)], sur les deux états de transition, après optimisation au niveau B3LYP/6-311+G(d,p). La **Figure III-44** donne les valeurs des charges obtenues :

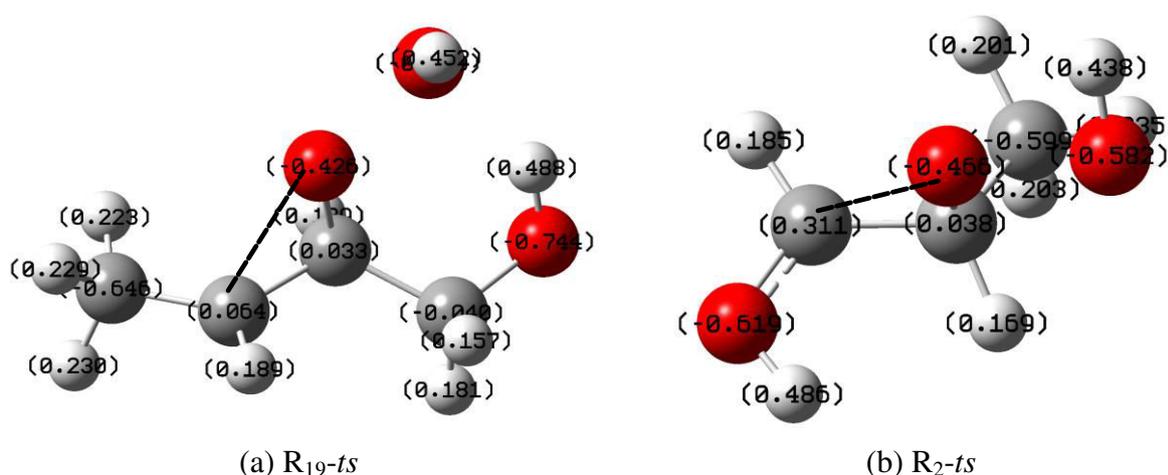


Figure III-44. Distribution de charges obtenues à partir d'une analyse NBO au niveau B3LYP/6-311+G(d,p) pour les TS impliqués dans la formation d'un hydroxy-oxirane issu du groupe 1 (R_{19}) (a) et d'un hydroxy-oxirane issu du groupe 2 (R_2) (b).

Si on compare les charges portées par les atomes de carbones et d'oxygène qui vont se lier dans l'état de transition (**Figure III-44a**), on constate que celle portée par l'atome d'oxygène varie peu en passant du R₁₉ à R₂ (entre -0,426 et -0,466). En revanche, la présence du groupement hydroxyle en position α dans le TS issu du groupe 2, conduit à une augmentation très nette de la charge portée par l'atome de carbone (+0,311, contre +0,064 pour R₁₉). Cette augmentation de la charge sur l'atome de carbone va conduire à une interaction « attractive » plus marquée avec l'atome d'oxygène, ce qui facilite la formation de la liaison dans le TS et conduit à une diminution de la barrière d'activation correspondante. Ainsi, même si les TS issus du groupe 2 ne possèdent pas de liaisons hydrogène, la présence du groupement hydroxyle en position α permet de diminuer les barrières d'énergie.

- Pour les éthers cycliques à 4 membres, les différences d'énergies entre les groupes 1 et 2 peuvent s'expliquer par la présence d'une liaison hydrogène dans le groupe 1 qui stabilise le TS et par le fait que le groupement hydroxyle ne se trouve plus en position α par rapport à l'atome de carbone radicalaire dans le groupe 2.
- Pour la formation d'hydroxy-oxolanes, il est plus difficile de justifier précisément l'augmentation des barrières d'activation en passant des groupes 1 à 2. En effet, il existe des liaisons hydrogènes pour les TS impliqués dans ces deux groupes. Cependant, on peut noter que cette interaction semble moins marquée dans le cas du groupe 2. A titre d'exemple, la longueur de la liaison hydrogène dans le radical R₃₀ (radical *qt* du groupe 1) est de 1,90 Å alors que pour le radical R₁₈ (radical *qt* du groupe 2) elle atteint une valeur de 2,38 Å. Cette interaction moins marquée peut, en partie, expliquer les différences de barrières observées. Par ailleurs, il est important de noter que ces écarts entre les barrières d'énergie sont plus faibles que dans le cas de la formation des hydroxy-oxétanes, où l'absence d'une liaison hydrogène dans le groupe 2 renforce ces différences.

- Effet de la nature des substituants sur les chaînes latérales

Par analogie avec les processus étudiés précédemment, nous avons cherché à mettre en évidence l'effet des substituants sur les barrières d'énergie. Concernant l'effet de la nature de l'atome de carbone portant le point radicalaire (C•), on constate globalement que le passage d'un atome de carbone radicalaire primaire à secondaire puis à tertiaire conduit systématiquement à une diminution des barrières d'énergie pour l'ensemble des éthers cycliques. Là encore, il est possible de justifier ces résultats par des effets similaires au groupement –OH lorsque celui-ci est en position α . Une analyse NBO a permis de montrer que la substitution des atomes d'hydrogène sur l'atome de carbone radicalaire, par des groupements carbonés, conduit à une augmentation de la charge portée par ce dernier. A titre d'exemple, l'analyse NBO réalisée sur les TS associés à la formation des hydroxy-oxétanes à partir des radicaux R₄, R₇ et R₁₀ (radicaux de type *sp*, *ss* et *st*) conduit à une distribution de charges sur l'atome de carbone égale, respectivement, à -0,157, +0,028, +0,200. Cette augmentation de la charge favorise, de nouveau, la formation de la liaison entre le carbone et l'atome d'oxygène de la fonction peroxy (charge négative) pour créer l'éther cyclique.

Les diminutions des barrières d'énergie les plus importantes concernent la formation des hydroxy-oxétanes (cycles à 4) avec des diminutions assez similaires entre les deux groupes et proches en moyenne de 2,2 kcal mol⁻¹ en passant, respectivement, d'un C• primaire à secondaire ou de secondaire à tertiaire. Pour la formation d'hydroxy-oxolane, les diminutions de barrières sont un peu plus faibles que pour les cycles à 4 membres mais restent, en moyenne, assez homogènes entre les deux groupes (~1,5 kcal mol⁻¹). On constate

cependant des déviations plus importantes dans le cas du groupe 2 en fonction de la nature des radicaux. Dans le cas de la formation des hydroxy-oxiranes, les diminutions moyennes d'énergie constatées entre les deux groupes sont comprises entre 1,2 kcal mol⁻¹ pour le groupe 1 contre 1,4 kcal mol⁻¹ pour le groupe 2. Cependant, ces moyennes doivent être prises avec précautions car les écarts types sont assez importants, ce qui rend difficile une analyse vraiment quantitative.

Concernant l'effet de la nature de l'atome de carbone portant la fonction hydroperoxyde, les comportements sont plus complexes à analyser. En effet, pour la formation d'hydroxy-oxiranes et d'hydroxy-oxétanes, on observe globalement une diminution des barrières d'activation avec le degré de substitution de l'atome de carbone C-OOH. Si ces diminutions sont en moyennes de l'ordre de 1 kcal mol⁻¹ pour les deux groupes, les déviations observées sont souvent importantes et ne permettent pas, de nouveau, d'en déduire une règle simple pour l'établissement d'une corrélation. Dans le cas de la formation des hydroxy-oxolanes, l'effet de la nature du carbone portant la fonction peroxyde est quasiment nul pour le groupe 1 tandis que pour le groupe 2, les barrières d'énergie diminuent en passant d'un C-OO secondaire à tertiaire puis augmentent à nouveau pour un carbone quaternaire. Ce comportement reste difficilement explicable même si les variations restent modérées.

3.4.2. Décomposition des radicaux HOQ•OOH en éthers cyclique: prise en compte des aspects entropiques

- Effet de la position du groupement hydroxyle –OH

Les observations réalisées précédemment ont montré que la position du groupement hydroxyle dans ou hors du cycle de l'état de transition pouvait conduire à des différences notables dans les barrières d'énergie et dépendaient principalement de la présence ou non d'une liaison hydrogène ou de la présence du groupement –OH en position α par rapport au carbone radicalaire.

La **Figure III-45** donne l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température pour la formation des hydroxy-oxiranes. On constate, pour le groupe 2, des constantes de vitesse plus élevées que celles issues du groupe 1 (facteurs 2,6 à 3,6 à 700 K), bien que les différences de barrière d'énergie entre les deux groupes soient relativement faibles. Ce résultat peut s'expliquer par la présence systématique d'une liaison hydrogène dans les TS du groupe 1 qui conduit à une diminution de l'entropie de ces derniers et contribue ainsi à minimiser les constantes de vitesse.

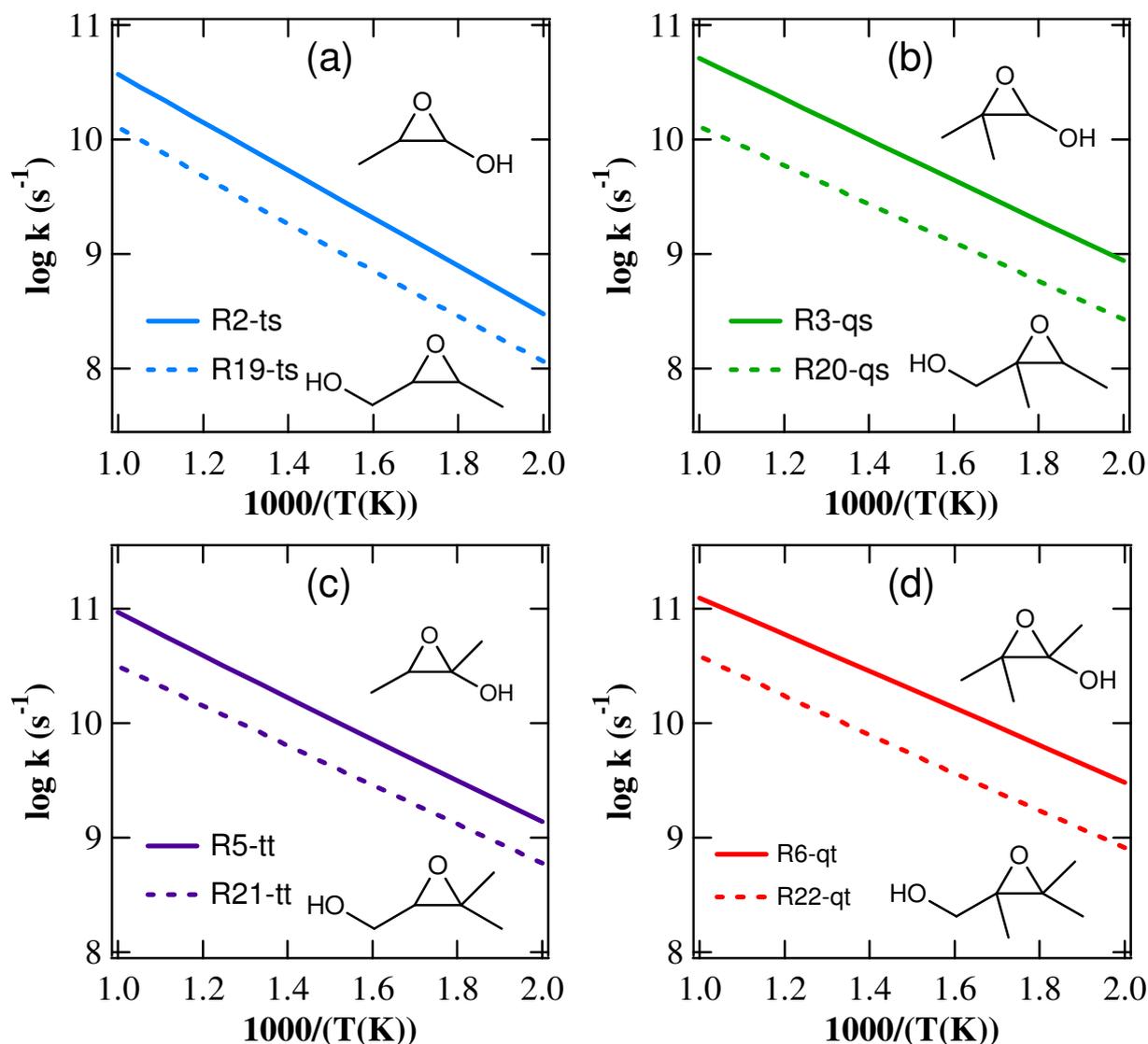


Figure III-45. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de décomposition des $\beta\text{-HOQ}\cdot\text{OOH}$ en hydroxy-oxiranes, avec le groupement -OH dans le cycle (trait continu) et hors du cycle (trait pointillé).

Les **Figure III-46** et **Figure III-47** montrent, quant-à-elle, l'effet de la position du groupement hydroxyle sur les constantes de vitesse pour les différents radicaux impliqués dans la formation, respectivement, des hydroxy-oxétanes (cycles à 4) et hydroxy-oxolanes (cycles à 5). Une remarque générale porte sur les évolutions complexes observées qui montrent, de nouveau, la difficulté d'établir des corrélations de type structure-réactivité pour représenter l'effet de ces paramètres structuraux.

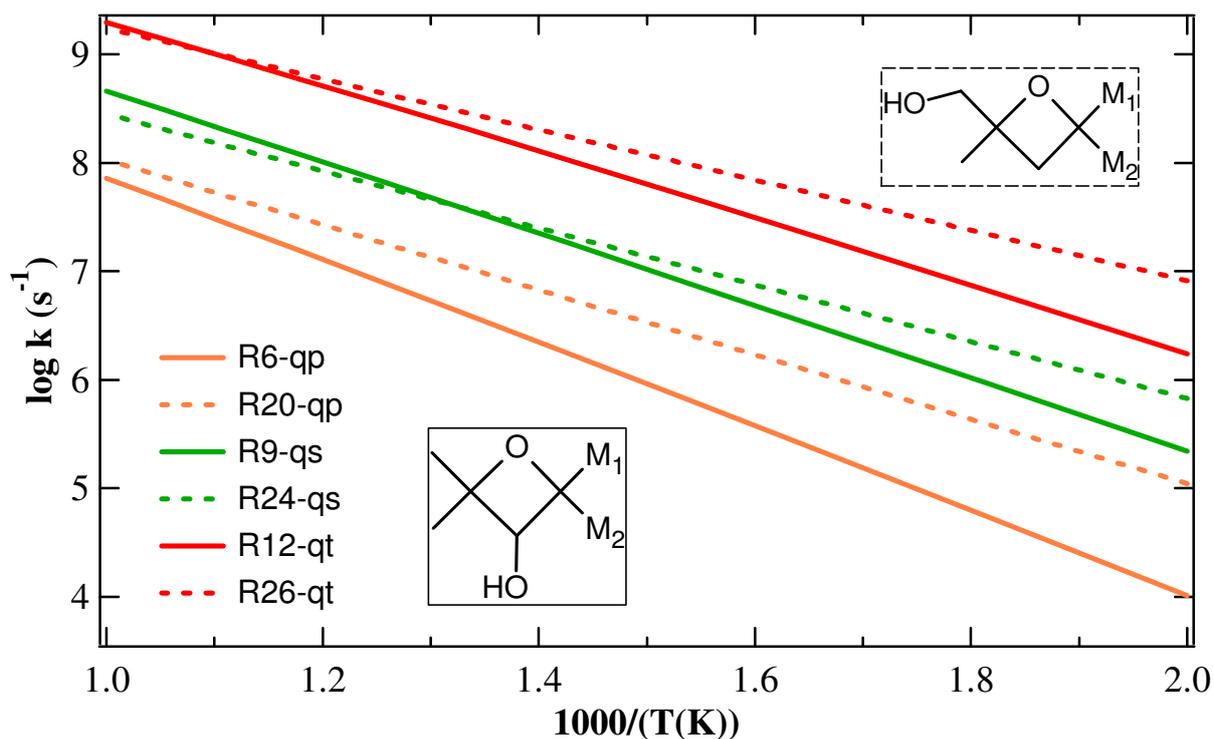


Figure III-46. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de décomposition des γ -HOQ•OOH en hydroxy-oxétanes, avec le groupement -OH dans le cycle (trait continu) et hors du cycle (trait pointillé).

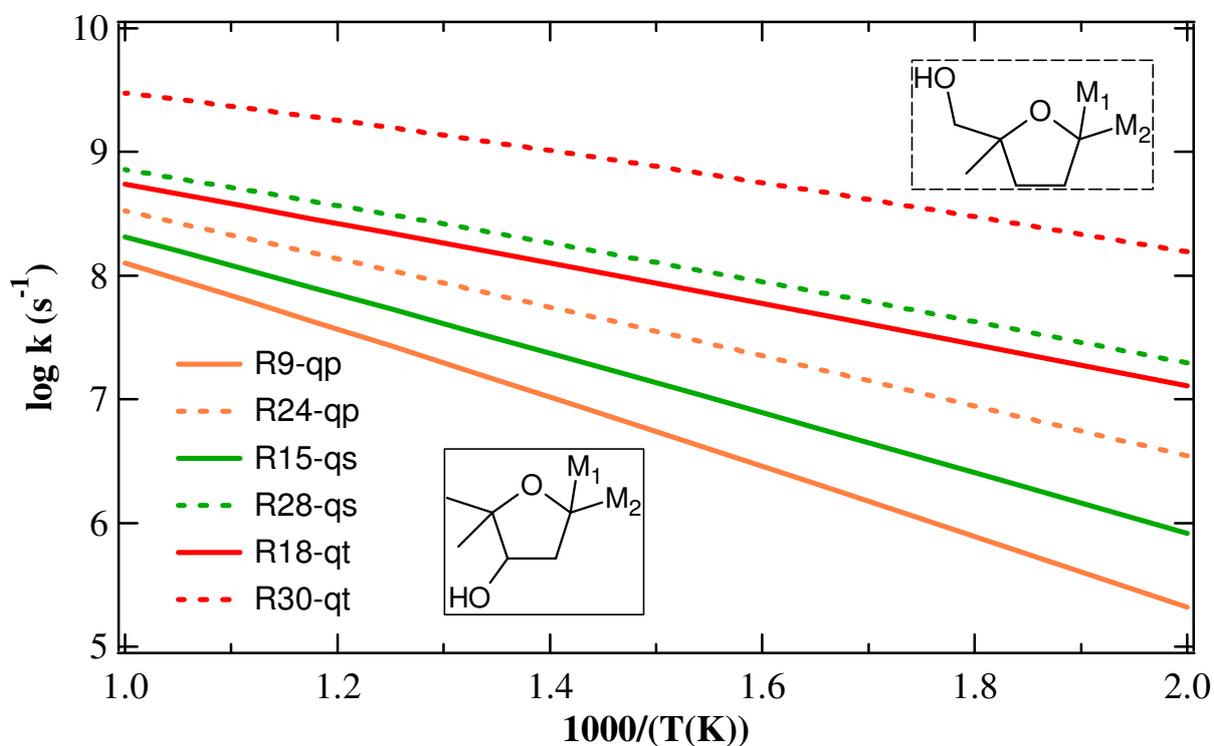


Figure III-47. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de décomposition des δ -HOQ•OOH en hydroxy-oxolanes, avec le groupement -OH dans le cycle (trait continu) et hors du cycle (trait pointillé).

D'une façon plus spécifique, les constantes de vitesse liées à la formation d'hydroxy-oxétanes (**Figure III-46**) montrent des écarts variables en fonction de la température pour des radicaux du même type. Ces différences restent, cependant, moins importantes que celles attendues à partir des écarts entre les barrières d'activation. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de la liaison hydrogène dans les TS du groupe 1, qui diminue nettement l'entropie d'activation de la réaction de formation des hydroxy-oxétanes et diminue l'écart avec le groupe 2. A titre d'exemple, les radicaux *qp*, présentent une différence de barrière d'activation de +4 kcal mol⁻¹ en passant du groupe 1 au groupe 2. A 500 K, cette différence conduit à un facteur 56 alors que la différence observée sur les constantes de vitesse n'est que d'environ 10 (**Figure III-46**). Ce phénomène se vérifie d'ailleurs à haute température où les effets entropiques deviennent plus importants et où on observe, globalement, un rapprochement entre les constantes de vitesse des deux groupes.

Dans le cas de la formation des hydroxy-oxolanes (**Figure III-47**), on observe globalement une diminution très nette des constantes de vitesse en passant du groupe 1 au groupe 2 (hormis pour les radicaux *qp*). D'autre part et contrairement au cas précédent, les écarts restent assez importants à haute température. Une justification possible pour expliquer les comportements observés dans le cas des hydroxy-oxolanes, repose sur le fait qu'il existe systématiquement une liaison hydrogène pour les TS impliqués dans les deux groupes, mais que cette dernière est moins marquée (comme cela a déjà été précisé) pour le groupe 2. Ainsi, les barrières d'activation plus faibles dans le groupe 1, favorisent une augmentation des constantes de vitesse (cf. **Tableau III-18** et **Tableau III-19**) tandis que la présence des liaisons hydrogènes dans les TS des deux groupes conduit à un effet similaire sur l'entropie d'activation. En d'autres termes, il n'y a plus la même compensation des effets énergétiques par les effets entropiques, comme dans le cas de la formation des hydroxy-oxétanes.

- Effet des substituants sur les chaînes latérales

La **Figure III-48** présente l'effet des substituants des chaînes latérales sur les évolutions des constantes de vitesse, liées à la formation de différents éthers cycliques considérés dans cette étude. Même si tous les radicaux n'ont pas été pris en compte dans la **Figure III-48**, les évolutions observées sont représentatives de l'ensemble des structures moléculaires étudiées.

Nous avons vu précédemment que l'augmentation du degré de substitution de l'atome de carbone portant le point radicalaire C• avait un effet notable, en abaissant les barrières d'énergie (toute chose étant égale par ailleurs).

La **Figure III-48** permet de vérifier que cet effet (comparaison des courbes de même nature mais de couleur différente) se confirme lorsque l'on considère l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température. En effet, quel que soit la nature de l'éther cyclique formé, du groupe considéré ou encore de l'environnement du carbone portant la fonction hydroperoxyde, on observe une diminution assez nette de la barrière d'énergie en passant d'un atome de carbone radicalaire primaire à secondaire puis à tertiaire. Le **Tableau III-22** donne les valeurs des constantes de vitesse à 700 K, et on peut remarquer que si la substitution au pied du carbone radicalaire s'accompagne bien d'une augmentation des constantes de vitesse, cette dernière n'est pas régulière et varie entre un facteur 3 et 18 selon la nature des radicaux.

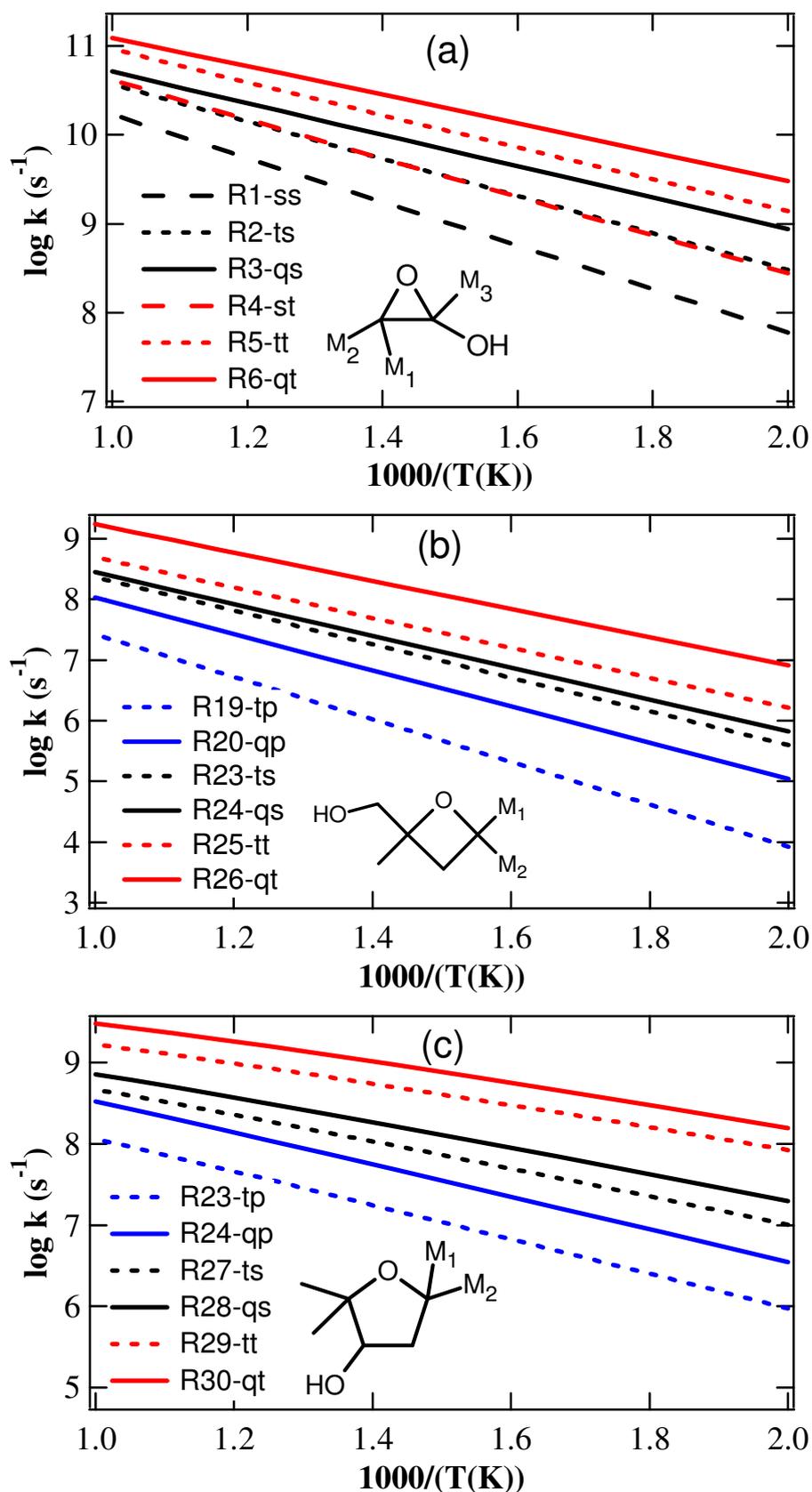


Figure III-48. Évolution, en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de décomposition des radicaux HOQ•OOH en (a) hydroxy-oxiranes avec le groupement –OH dans le cycle (groupe 2), (b) en hydroxy-oxétanes avec le groupement –OH hors du cycle (groupe 1) et (c) en hydroxy-oxolanes avec le groupement –OH hors du cycle (groupe 1).

D'autre part, la **Figure III-48** montre que l'effet de la substitution sur l'atome de carbone portant la fonction peroxyde (C-OOH) est globalement cohérent avec l'évolution des barrières d'énergie calculées dans les **Tableau III-18** et **Tableau III-19**. Ainsi, les constantes de vitesse augmentent avec le degré de substitution au pied du carbone C-OOH (comparaison entre les courbes pointillées et pleines de même couleur) mais là encore, les évolutions ne sont pas constantes en fonction de la nature des radicaux et on observe des facteurs variant entre 1,7 et 6,6 à 700 K (**Tableau III-22**).

Tableau III-22. Constantes de vitesse à 700 K pour la décomposition des HOQ•OOH en éthers cycliques et liées à la **Figure III-48**.

Hydroxy-oxirane (groupe 2)		Hydroxy-oxétane (groupe 1)		Hydroxy-oxolane (groupe 1)	
Radical	$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$	Radical	$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$	Radical	$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$
R ₁ -ss	$1,50 \times 10^9$	R ₁₉ -tp	$0,84 \times 10^6$	R ₂₃ -tp	$1,54 \times 10^7$
R ₂ -ts	$4,71 \times 10^9$	R ₂₀ -qp	$5,56 \times 10^6$	R ₂₄ -qp	$4,90 \times 10^7$
R ₃ -qs	$8,92 \times 10^9$	R ₂₃ -ts	$1,52 \times 10^7$	R ₂₇ -ts	$9,55 \times 10^7$
R ₄ -st	$4,71 \times 10^9$	R ₂₄ -qs	$2,11 \times 10^7$	R ₂₈ -qs	$16,6 \times 10^7$
R ₅ -tt	$14,7 \times 10^9$	R ₂₅ -tt	$0,42 \times 10^8$	R ₂₉ -tt	$49,9 \times 10^7$
R ₆ -qt	$25,5 \times 10^9$	R ₂₆ -qt	$1,74 \times 10^8$	R ₃₀ -qt	$94,1 \times 10^7$

Ces résultats montrent, à nouveau, que si les effets des paramètres structuraux conduisent à des évolutions des barrières d'énergie et des constantes de vitesse qui sont globalement cohérentes et permettent de mettre en évidence des tendances assez nettes, le développement de corrélations quantitatives de type structure-réactivité reste complexe à établir au vu des écarts constatés entre des processus de même type.

3.5. β -scission des radicaux β -HOQ•OOH

Une autre possibilité de décomposition des radicaux β -HOQ•OOH, est l'élimination de HO₂• par β -scission de la liaison C-OOH et conduit à la formation d'un alcool insaturé (énol). Cette réaction concerne uniquement les produits d'isomérisation à 5 centres des radicaux HOROO• sachant que les autres réactions de β -scission n'ont pas été prises en compte dans ce travail car elles mettent en jeu des ruptures de liaison C-C ou C-H qui présentent des énergies de liaison plus élevées. Dans le domaine de basse température considéré ici, ces réactions auront une influence cinétique négligeable.

Les barrières d'énergies sont présentées dans le **Tableau III-23** et sont toutes comprises entre 13,8 et 15,0 kcal mol⁻¹ pour le groupe 1 et entre 14,4 et 16,1 kcal mol⁻¹ pour le groupe 2. Pour les radicaux *ts* et *tt* (groupe 1 et 2) et *qs* (groupe 1), deux états de transition doivent être considérés dans le calcul de la constante de vitesse, car la double liaison qui se forme dans le TS conduit à une barrière de rotation interne supérieure à 20 kcal mol⁻¹, ce qui revient à bloquer cette rotation. En conséquence, pour ces radicaux, deux configurations (*cis* et *trans*) vont exister en fonction de l'orientation respective des groupements hydroxyle et méthyle (**Figure III-49**) autour de cette liaison. D'autre part, il est intéressant de remarquer que les barrières d'énergie obtenues dans le cas de ces réactions de β -scissions sont largement

supérieures à celles impliquées lors de la décomposition de ces mêmes radicaux en hydroxyoxiranes (de 4 à 7 kcal mol⁻¹, cf. § 3.4).

Tableau III-23. Barrières d'énergie à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition des radicaux β -HOQ•OOH par β -scission en énols avec élimination de HO₂•. C_{-OOH} : nature de l'atome de carbone contenant le groupement hydroperoxyde ; C• : nature de l'atome de carbone contenant le point radicalaire (s : secondaire, t : tertiaire et q : quaternaire).

C _{-OOH}	C•	Groupe 1		Groupe 2	
		Radical	E _{0K}	Radical	E _{0K}
t	p	2	15,0		
q	p	3	14,7		
s	s			1	15,5
t (trans)			14,4	2	15,8
t (cis)	s	19	15,0		16,1
q (trans)			13,8	3	15,7
q (cis)	s	20	14,0		
s	t			4	14,4
t (trans)		21	14,0		14,4
t (cis)	t			5	14,7
q	t	22	13,8	6	15,4

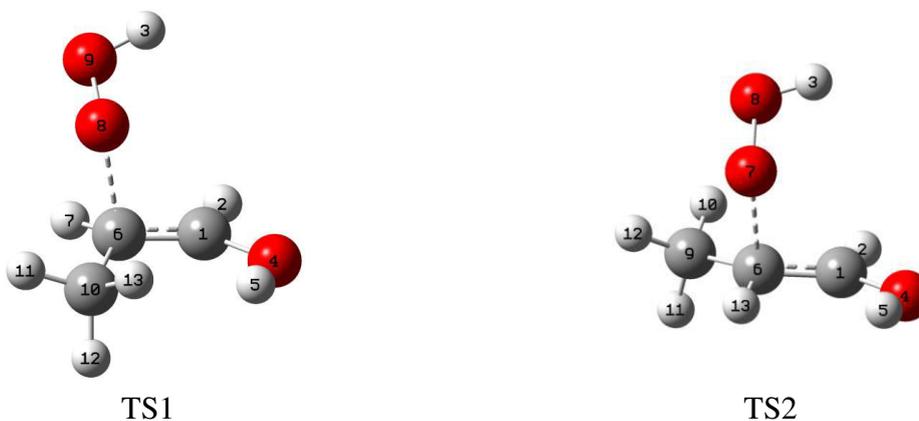


Figure III-49. États de transition correspondants à la β -scission du produit de l'isomérisation du radical R₂ dans le groupe 2.

- Effet de la position du groupement hydroxyle –OH

L'analyse du **Tableau III-23** montre que les barrières d'énergie dans le groupe 1 sont systématiquement plus faibles que celles mises en jeu dans le groupe 2. La raison principale associée à ces écarts est liée à la présence d'une liaison hydrogène dans les états de transition du groupe 1. En effet, si on compare les TS issus de la **Figure III-49** avec ceux de la **Figure III-50**, on peut constater la présence de cette interaction non liante lorsque le groupement –OH n'est pas positionné sur l'atome de carbone radicalaire (**Figure III-50**).

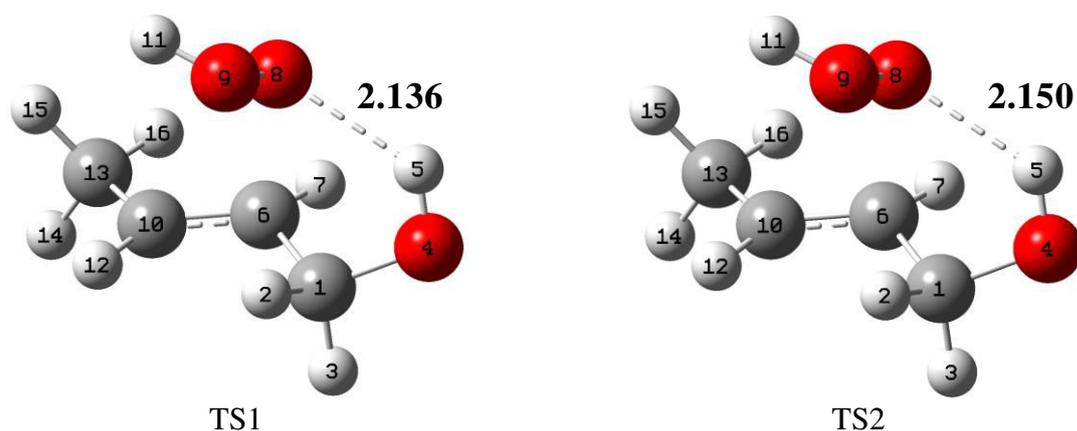


Figure III-50. Etats de transition correspondant à la β -scission du produit de l'isomérisation du radical R_{19} (groupe 1). Les longueurs de liaison hydrogène sont données en Å.

La **Figure III-51a** présente l'évolution des constantes en fonction de la température pour les radicaux *ts* et *tt* tandis que la **Figure III-51b** décrit le cas des radicaux *qs* et *qt*. Bien que les barrières d'énergie soient plus faibles dans le groupe 1, les constantes de vitesse associées sont systématiquement inférieures à celles issues du groupe 2. Ce résultat peut, de nouveau, être expliqué à partir des effets entropiques qui compensent (voire dominent dans ce cas) les effets énergétiques, comme cela a déjà été mentionné précédemment pour d'autres processus (isomérisations, éliminations de HO_2^\bullet , ...). A titre d'exemple, l'écart le plus important entre les constantes de vitesse des groupes 1 et 2 est obtenu pour les radicaux du type *ts* (facteur 8 à 700 K). Pour ces radicaux, les barrières d'énergie calculées dans le groupe 1 sont entre 1,1 et 1,4 kcal mol⁻¹ plus faibles que celles du groupe 2 (**Tableau III-23**). De même, les entropies d'activation sont inférieures à celles du groupe 2 d'environ 5,6 cal mol⁻¹ K⁻¹ (à 700 K). Dans ce cas précis, la différence d'entropie d'activation est nettement plus marquée que celle liée à l'énergie d'activation et conduit à une inversion de tendance lorsque l'on passe de l'examen des barrières d'énergie aux constantes de vitesse. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que les écarts entre ces constantes se creusent à haute température, c'est-à-dire là où les effets entropiques deviennent plus marqués (**Figure III-51**).

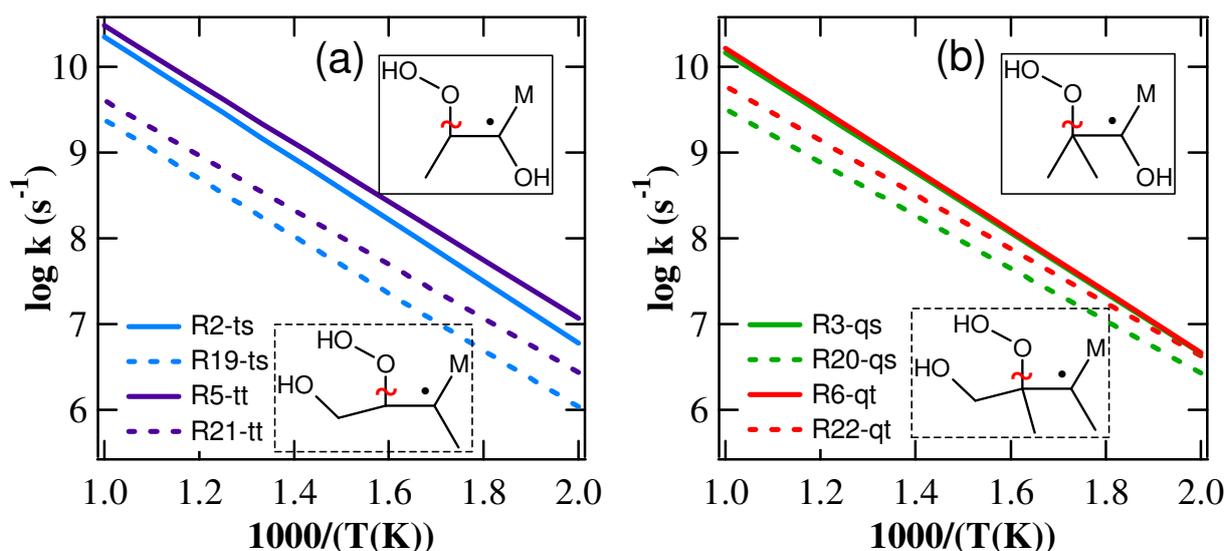


Figure III-51. Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de décomposition par β -scission en énols avec élimination de HO_2^\bullet des β -HOQ•OOH issus du groupe 1 (trait pointillé) et du groupe 2 (trait continu).

La **Figure III-51** permet de faire ressortir un autre comportement, à savoir l'écart entre les constantes de vitesse des deux groupes, diminuent avec le degré de substitution du carbone portant le groupement hydroperoxyde (-OOH). En effet, le passage d'un atome de carbone tertiaire (**Figure III-51a**) à quaternaire (**Figure III-51b**) conduit à une nette diminution de l'écart entre les constantes de vitesse, ces dernières restant, cependant, toujours plus élevées dans le cas du groupe 2. Ces résultats peuvent être expliqués en considérant le cas des radicaux très substitués du type *qt*. Ces radicaux présentent une différence de barrière d'activation de +1,6 kcal mol⁻¹ en passant du groupe 1 au groupe 2, c'est-à-dire une différence un peu plus marquée par rapport au cas des radicaux *ts* (moins substitués) vus précédemment. D'autre part, la différence entre les entropies d'activation diminue nettement en passant à 2,6 cal mol⁻¹ K⁻¹ à 700 K (contre 5,6 cal mol⁻¹ K⁻¹ pour les radicaux *ts*), ce qui conduit finalement à des écarts plus faibles entre les constantes de vitesse des deux groupes. Ce dernier point montre, à nouveau, la difficulté de définir une corrélation simple de type structure-réactivité pour traduire, dans ce cas, l'influence du groupement -OH. En effet, si la constante de vitesse est systématiquement plus élevée dans le cas du groupe 2, les écarts ne sont constants avec le degré de substitution des atomes de carbone (variation entre un facteur 2 et 8) ce qui traduit un effet de couplage important entre les effets intramoléculaires et rend complexe l'établissement d'une corrélation.

- Effet des substituants sur les chaînes latérales

D'après l'analyse du **Tableau III-23** on constate que les barrières d'énergie à 0 K pour le groupe 1 diminuent faiblement avec la substitution dans les chaînes latérales (différences inférieures à 1 kcal mol⁻¹). La **Figure III-52** présente les évolutions des constantes de vitesse en fonction de la température tandis que le **Tableau III-24** donne les valeurs à 700 K. On peut constater une augmentation assez régulière des constantes de vitesse en fonction du degré de substitution de l'atome de carbone radicalaire ou portant la fonction hydroperoxyde. Bien que les différences de barrières d'énergie soient assez faibles, on constate un écart maximal entre les valeurs de ces constantes proche d'un facteur 5 à 700 K (**Tableau III-24**). Ce résultat montre à nouveau l'importance des termes entropiques dans ces réactions de β -scissions.

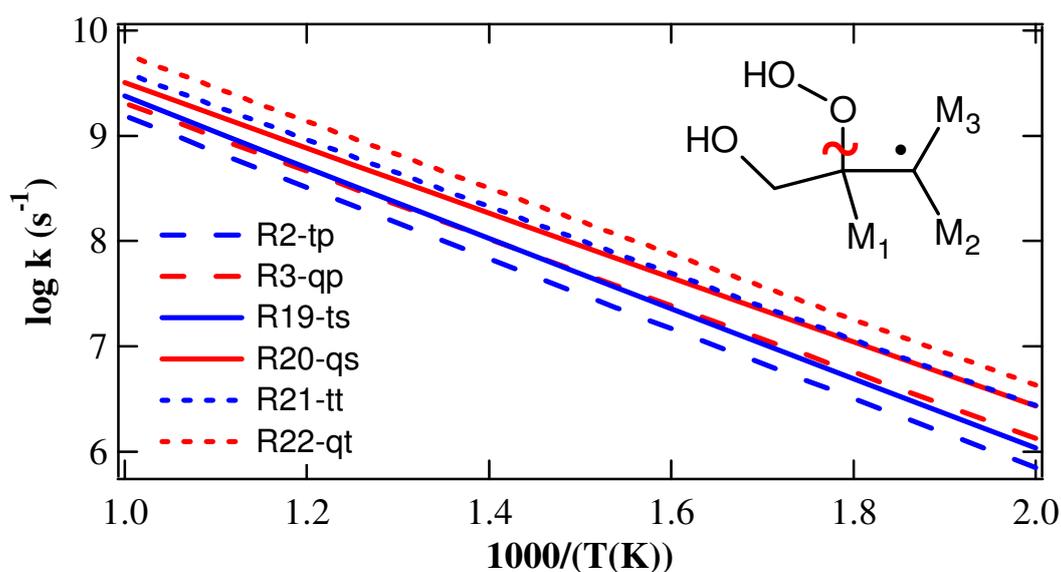


Figure III-52. Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de décomposition des β -HOQ•OOH issus du groupe 1 par β -scission en énols avec élimination de HO₂•.

Concernant les radicaux HOQ•OOH issus du groupe 2, l'analyse du **Tableau III-23** montre des écarts de l'ordre de 1 kcal mol⁻¹ en passant d'un atome de carbone radicalaire secondaire à tertiaire, hormis pour les radicaux *qt* et *qs* qui présentent une différence de barrière plus faible (0,3 kcal mol⁻¹ seulement). En ce qui concerne la substitution de l'atome de carbone portant la fonction hydroperoxyde, les effets sont très faibles (voire négligeables) hormis, de nouveau, pour le radical *qt* qui présente une barrière d'énergie plus élevée. Cette apparente anomalie pour le radical *qt* pourrait s'expliquer par une liaison hydrogène plus marquée dans le réactif. En effet, l'ensemble des radicaux β-HOQ•OOH considérés dans le **Tableau III-23**, présentent une liaison hydrogène avec une longueur de liaison comprise entre 2,22 et 2,20 Å, sauf pour le radical *qt* (radical R₆), pour lequel la longueur de liaison est de 2,10 Å. Cette longueur plus faible peut générer une stabilisation plus importante de ce radical et donc conduire à une barrière d'énergie plus élevée. La **Figure III-53** présente les évolutions des constantes de vitesse en fonction de la température tandis que le **Tableau III-24** donne les valeurs de ces constantes à 700 K. A cette température, un écart maximal d'un facteur 3 est observé entre les différentes constantes de vitesse. On retrouve, comme précédemment, une augmentation des valeurs des constantes de vitesse avec le degré de substitution des radicaux sauf, à nouveau, pour le radical *qt*.

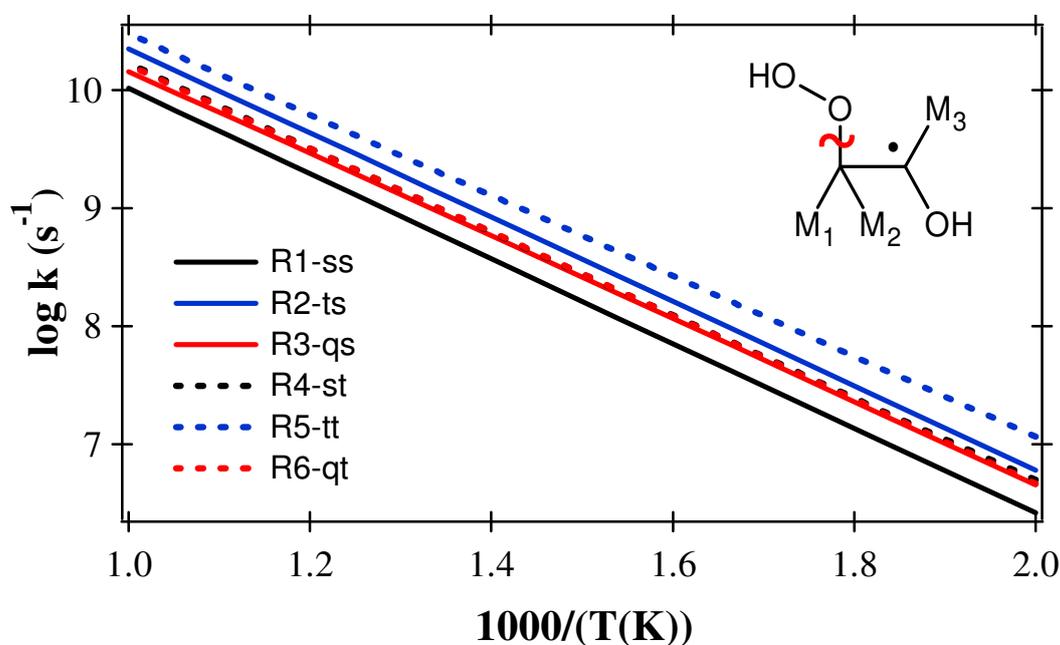


Figure III-53. Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de décomposition des β-HOQ•OOH issus du groupe 2 par β-scission en énols avec élimination de HO₂•.

Tableau III-24. Constantes de vitesse à 700 K pour la décomposition des β-HOQ•OOH par β-scission en énols avec élimination de HO₂•, présenté dans la **Figure III-52** et la **Figure III-53**.

Groupe 1		Groupe 2					
Radical	k _{700 K} (s ⁻¹)	Radical	k _{700 K} (s ⁻¹)	Radical	k _{700 K} (s ⁻¹)	Radical	k _{700 K} (s ⁻¹)
R ₂ -tp	5,46×10 ⁷	R ₂₀ -qs	1,50×10 ⁸	R ₁ -ss	2,94×10 ⁸	R ₄ -st	4,95×10 ⁸
R ₃ -qp	8,55×10 ⁷	R ₂₁ -tt	1,72×10 ⁸	R ₂ -ts	6,69×10 ⁸	R ₅ -tt	10,2×10 ⁸
R ₁₉ -ts	8,48×10 ⁷	R ₂₂ -qt	2,61×10 ⁸	R ₃ -qs	4,65×10 ⁸	R ₆ -qt	4,99×10 ⁸

Il convient de signaler que la corrélation utilisée actuellement dans EXGAS pour les réactions de β -scission d'une liaison C-OOH considère une valeur unique pour la constante de vitesse, sans distinction de la structure du radical (cf. Chapitre I, § 2.1.3). au vu des résultats et des écarts observés dans ce travail en changeant l'environnement intramoléculaire, cette corrélation n'est pas suffisamment précise. D'autre part, on peut souligner l'écart important en termes d'énergie d'activation car si les barrières d'énergies sont proches de 14 kcal mol⁻¹ pour l'ensemble des calculs réalisés, la valeur utilisée dans la corrélation EXGAS est de 26 kcal mol⁻¹ ce qui semble beaucoup trop élevé.

3.6. Élimination d'eau des radicaux β -HOQ•OOH

Nous avons vu dans le paragraphe 2.2.2, que la décomposition du radical β -HOQ•OOH issu d'une isomérisation du radical R₇ pouvait conduire à une réaction d'élimination d'eau. Ce type de processus impliquait, dans le cas du radical R₇, un état de transition à 6 centres avec un centre radicalaire initialement positionné sur l'atome de carbone portant le groupement hydroxyle (**Figure III-54**). Cette réaction conduit à la formation d'un radical ketoalkoxyle et d'une molécule d'eau. Dans notre étude, ce type de processus ne peut intervenir, à nouveau, que sur des radicaux β -HOQ•OOH appartenant au groupe 2 et issus d'isomérisations à 5 centres.

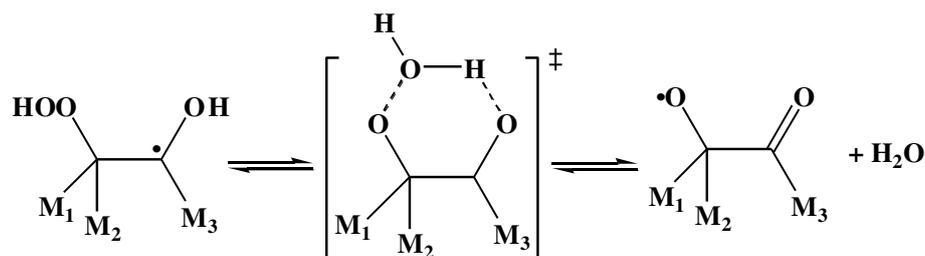


Figure III-54. Réaction d'élimination d'eau des radicaux β -HOQ•OOH

Le **Tableau III-25** donne les barrières d'énergie obtenues à 0 K, au niveau de théorie CBS-QB3. Dans ce tableau, ont été ajoutées, à titre de comparaison, les barrières d'énergie des réactions de formation d'hydroxy-oxiranes (§ 3.4).

Tableau III-25. Barrières d'énergie à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition des produits de l'isomérisation à 5 centres avec le groupement -OH dans le cycle du TS. C_{oo} : nature de l'atome carbone contenant le groupement peroxy ; C• : nature du carbone contenant le point radicalaire (s : secondaire, t : tertiaire et q : quaternaire).

Radical	C _{oo} H	C•	Élimination d'H ₂ O	Hydroxy-oxiranes
1	s	s	10,9	11,3
2	t (TS1)	s	11,9	9,7
	t (TS2)			9,3
3	q	s	11,8	8,3
4	s	t	9,3	9,6
5	t (TS1)	t	9,9	7,7
	t (TS2)			8,0
6	q	t	9,8	7,6

L'analyse du **Tableau III-25** montre que les barrières d'énergie impliquées dans l'élimination d'eau sont un peu plus élevées que celles mises en jeu dans la formation des hydroxy-oxiranes (hormis pour les radicaux *ss* et *st*) ce qui rend ce processus compétitif du point de vue énergétique. D'autre part, on peut remarquer que le passage d'un atome de carbone radicalaire secondaire à tertiaire, conduit, globalement, à une diminution de la barrière pouvant aller jusqu'à 2 kcal mol^{-1} . L'effet de la nature de l'atome de carbone portant la fonction peroxy est plus complexe à analyser car si on observe une augmentation de la barrière d'énergie en passant d'un atome de carbone C-OOH secondaire à tertiaire, le passage d'un carbone tertiaire à quaternaire ne montre plus d'effet sur la barrière d'activation.

La **Figure III-55** présente l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température pour l'ensemble des réactions d'élimination d'eau considérées dans le **Tableau III-25**.

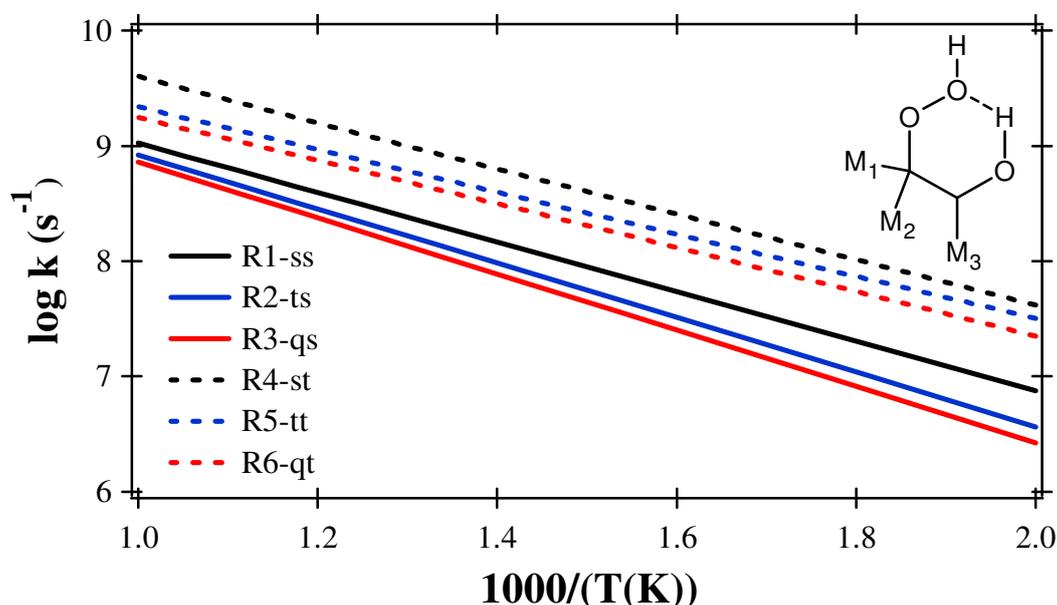


Figure III-55. Evolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de décomposition des $\beta\text{-HOQ}\cdot\text{OOH}$ par élimination d'eau. M_1 , M_2 et M_3 : H ou CH_3 .

On peut constater une cohérence entre les écarts observés sur ces constantes et les barrières d'énergie calculées. En effet, on remarque une différence assez nette en passant d'un atome de carbone radicalaire ($\text{C}\cdot$) secondaire à tertiaire. D'autre part, les valeurs des constantes de vitesse des radicaux *ss* ou *st* sont toujours supérieures à celles des radicaux correspondant plus substitués (respectivement *ts* et *qs* ou *tt* et *qt*) en accord avec les barrières d'énergie calculées. Ces résultats montrent que les effets entropiques sont sensiblement équivalents pour les différents radicaux considérés.

Tableau III-26. Valeurs des constantes de vitesse à 700 K pour la décomposition des radicaux $\beta\text{-HOQ}\cdot\text{OOH}$ par élimination d'eau, présenté dans la **Figure III-55**.

Radical	$k_{700 \text{ K}} (\text{s}^{-1})$	Radical	$k_{700 \text{ K}} (\text{s}^{-1})$
R ₁ -ss	$1,27 \times 10^8$	R ₄ -st	$5,54 \times 10^8$
R ₂ -ts	$0,83 \times 10^8$	R ₅ -tt	$3,53 \times 10^8$
R ₃ -qs	$0,67 \times 10^8$	R ₆ -qt	$2,78 \times 10^8$

Il convient de noter que la réaction d'élimination d'eau n'est pas introduite dans les mécanismes d'oxydation des alcènes générés à partir du logiciel EXGAS.

3.7. Comparaison entre les processus de décomposition des β -HOQ•OOH

Nous venons de voir que les produits de l'isomérisation à 5 centres des radicaux issus du groupe 2 conduisent à des radicaux β -HOQ•OOH qui peuvent se décomposer, soit en hydroxy-oxiranes (cf. § 3.4), soit en énols, par β -scission des liaisons C-OOH (cf. § 3.5) ou encore en radicaux keto-alkoxydes par élimination d'eau (cf. § 3.6). L'analyse des barrières d'énergie, a montré que la décomposition par β -scission est le processus le plus difficile alors que les réactions de décompositions en hydroxy-oxiranes et l'élimination d'eau sont compétitives.

La **Figure III-56** présente une comparaison entre les constantes de vitesse des différents processus de décomposition des radicaux β -HOQ•OOH, pour les radicaux de type *ts* (R_2) et *st* (R_4), tandis que le **Tableau III-27** donne les valeurs de ces constantes à 700 K. D'après la **Figure III-56**, on constate que la réaction de décomposition en éthers cycliques reste le processus largement majoritaire à basse température, bien que l'importance cinétique de la réaction de β -scission augmente avec T. Dans le cas du radical R_2 , on observe même une inversion de tendance au delà de 850 K. Ainsi, bien que les barrières d'énergie mises en jeu dans la réaction de β -scission soient nettement plus élevées que celles impliquées dans la formation d'hydroxy-oxiranes, les effets entropiques compensent très largement ces écarts.

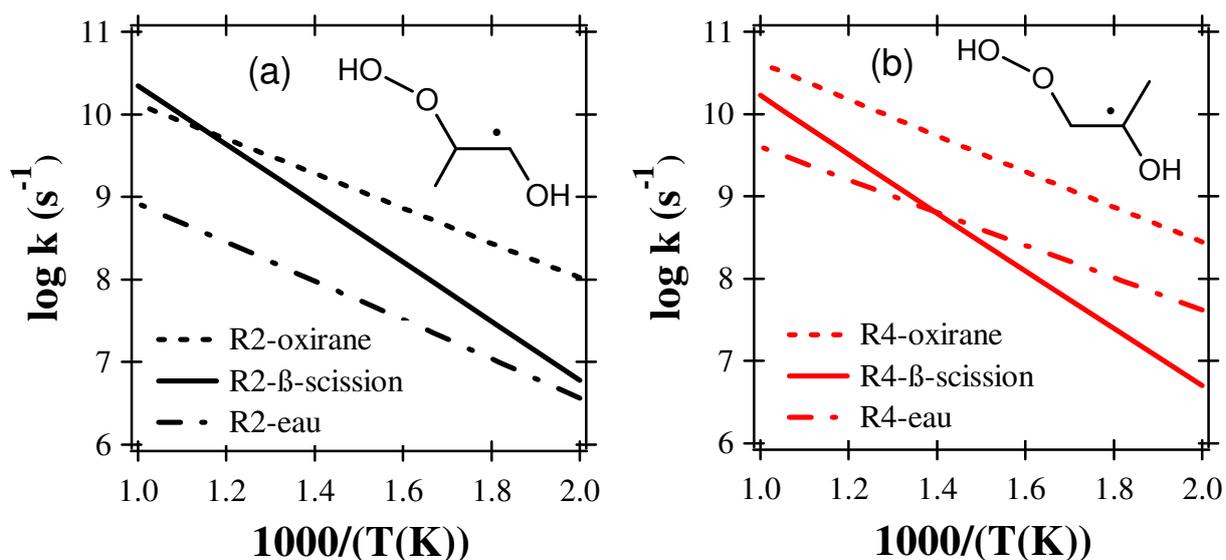


Figure III-56. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions de décomposition des β -HOQ•OOH en hydroxy-oxiranes (---), par β -scission (—) et par élimination d'eau (-.-); pour des radicaux issus du groupe 2 : (a) type *ts*, R_2 et (b) type *st*, R_4 .

Tableau III-27. Constantes de vitesse à 700 K, associées à la formation d'hydroxy-oxiranes, d'énols et de keto-alkoxydes, présenté dans la **Figure III-56**.

$k_{700\text{ K}} (\text{s}^{-1})$	R_2 - <i>ts</i>	R_4 - <i>st</i>
Hydroxy-oxirane	$4,71 \times 10^9$	$4,71 \times 10^9$
β -scission	$6,69 \times 10^8$	$4,95 \times 10^8$
Élimination d'eau	$8,27 \times 10^7$	$5,54 \times 10^8$

En effet, à 700 K, la variation d'entropie d'activation, dans le cas du radical R₂, (**Figure III-56a**) est d'environ +0,5 cal mol⁻¹ K⁻¹ pour la réaction de β-scission, alors qu'elle est de -5,8 cal mol⁻¹ K⁻¹ pour la formation d'hydroxy-oxirane. Cette variation d'entropie négative est liée à la perte de deux rotations internes dans l'état de transition.

Concernant la réaction d'élimination d'eau, les résultats observés dans la **Figure III-56** montrent que ce processus est beaucoup plus difficile que celui lié à la formation d'éthers cycliques (facteur 8 pour le radical R₄ et facteur 56 pour le radical R₂ à 700 K), bien que les barrières d'énergie soient très proches. Là encore, ces résultats s'expliquent par un nombre plus important de rotations internes bloquées dans l'état de transition lors de la réaction d'élimination d'eau, ce qui conduit à des effets entropiques défavorables. Ce résultat peut sembler en contradiction avec ceux obtenus par *Welz et al. (2013)* qui a montré que l'élimination d'eau était importante lors de l'oxydation des alcools. Une première remarque est liée au fait que seules des surfaces d'énergies potentielles à 0 K ont été calculées par les auteurs et leurs conclusions sont entièrement basées sur des considérations énergétiques (pas de calcul de constantes de vitesse). D'autre part, la réaction d'élimination d'eau nécessite systématiquement d'avoir le centre radicalaire sur l'atome de carbone portant le groupement hydroxyle. A partir de cette configuration, plusieurs réactions sont envisageables comme nous venons de le voir : formation d'éthers cycliques, β-scissions, élimination d'eau, ... Dans le cadre de cette étude, les radicaux HOROO• proviennent systématiquement de l'addition d'un radical •OH suivie d'une addition sur l'oxygène moléculaire O₂. De ce fait, la réaction d'élimination d'eau passera obligatoirement par un état de transition à 6 centres et sera systématiquement en compétition avec la réaction de formation d'hydroxy-oxiranes qui est plus facile.

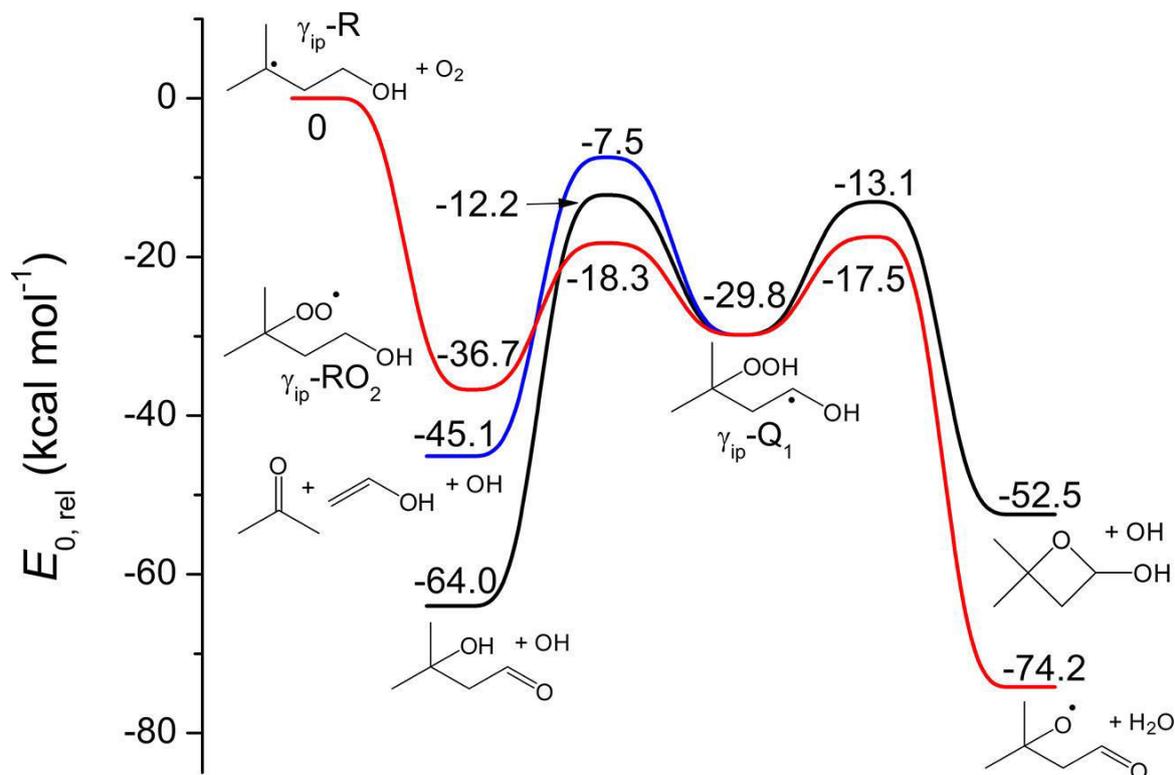


Figure III-57. Diagramme d'énergie à 0 K des réactions de décomposition unimoléculaires du radical hydroxy-isopentanyle + O₂. L'élimination d'eau est montrée en rouge, avec une barrière énergétique de 12,3 kcal mol⁻¹ [*Welz et al. (2013)*].

Une autre possibilité non envisagée dans cette étude aurait consisté à prendre en compte des réactions d'isomérisations intermédiaires après la réaction d'addition du radical •OH sur l'alcène initial afin d'avoir le groupement peroxy (-OO) sur un autre atome de carbone que celui positionné en β du groupement -OH. Welz *et al.* (2013) ont montré que la réaction d'élimination d'eau se faisait préférentiellement lorsqu'un état de transition à 7 centres était mis en jeu, car la formation de l'éther cyclique concurrent conduit, dans ce cas, à la formation d'un hydroxy-oxétane (cycle à 4 membres) avec une barrière d'énergie plus élevée (**Figure III-57**).

Cependant, la formation d'une structure HOQ•OOH permettant une élimination d'eau par un état de transition à 7 centres n'est pas un processus cinétiquement favorisé dans le cas de l'oxydation d'un alcène. La **Figure III-58** montre le cas du 2-nonène. L'addition du radical •OH conduit au radical A avec un centre radicalaire en position β par rapport au groupement -OH. Les processus les plus faciles sont l'isomérisation à 6 centres, qui conduit au radical B, ou l'addition sur O₂ (produit D) qui nous ramène au cas traité dans la thèse. Le radical B issu de l'isomérisation à 6 centres doit encore subir une isomérisation à 5 centres pour arriver au radical C qui permettra, après une addition sur O₂ (radical D) et une nouvelle isomérisation à 6 centres (radical E), de réagir par élimination d'eau comme dans la **Figure III-57**. Ce chemin assez complexe met en jeu un état de transition à 5 centres qui n'est pas favorisé d'un point de vue cinétique [Cord (2012) et Warth (1999)]. Les réactions concurrentes qui forment (F) et (G) seront donc probablement favorisées.

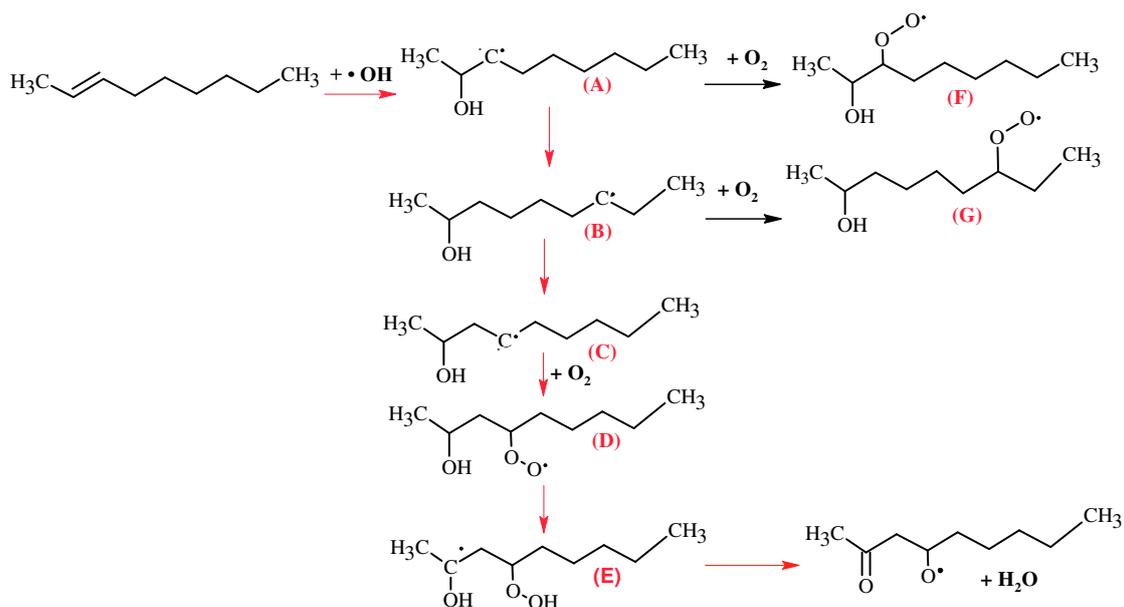


Figure III-58. Voies réactionnelles menant à l'élimination d'eau dans le cas de l'oxydation du 2-nonène.

Une autre possibilité aurait consisté, à partir du radical A, à considérer une première isomérisation à 7 centres suivie d'une autre isomérisation à 6 centres pour conduire à la formation du radical C. Cependant, les travaux de M. Cord (2012) ont montré que l'isomérisation à 7 centres de radicaux alkyles était cinétiquement défavorisée par rapport à celle à 6 centres ce qui, là encore, ne permet pas de promouvoir la réaction d'élimination d'eau. En conclusion, cette réaction représente certainement un processus important dans le cas des alcools car la structure radicalaire initiale n'est pas imposée par l'addition du radical •OH, mais dans le cas des alcènes, il semble que ce processus ne soit pas aussi déterminant.

4. Prise en compte de l'ensemble des conformères de rotation, à partir de la méthode multi-structurale - MSTor

Au cours des paragraphes précédents, l'ensemble des constantes de vitesse a été déterminé à partir de la procédure 1-DHR-U. Dans cette approche, seule la conformation d'énergie minimale a été prise en compte. Bien que ce traitement permette de décrire d'autres conformations (les rotations internes autorisent le passage d'une conformation à l'autre), il est impossible, lorsque ce nombre devient important, de les décrire toutes à partir de la conformation d'énergie minimale. Une question se pose alors de savoir quelle est l'influence de la prise en compte de l'ensemble des conformations sur la constante de vitesse d'une réaction donnée. Le logiciel MSTor [Zheng *et al.* (2012 et 2013)], présenté dans le chapitre III, permet de calculer la fonction de partition d'un mélange de conformères à partir de la connaissance des fonctions de partition individuelles. Il est alors possible d'en déduire la constante de vitesse globale, issue de l'ensemble des conformations, en utilisant la théorie de l'état de transition. Dans le cadre de cette étude nous avons souhaité utiliser cette approche pour trois réactions d'isomérisation à 5 centres mettant en jeu les radicaux 1-hydroxy-2-peroxyéthyle (R_1), 1-hydroxy-2-peroxypropyle (R_2) et 1-hydroxy-2-peroxy-2-méthylpropyle (R_3). L'objectif de cette étude consiste à comparer les constantes de vitesse obtenues à partir d'une approche mono-structurale (1-DHR-U) et multi-structurale (MSTor). L'ensemble des calculs a été réalisé au niveau de théorie CBS-QB3.

4.1. Résultats

La génération de l'ensemble des conformères de rotation à l'aide du logiciel MSTor s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, le logiciel génère automatiquement un ensemble de conformères à partir de la connaissance des angles dièdres et d'un incrément d'angle, choisi par l'utilisateur, pour chaque rotation interne. A partir de cette première étape, il est nécessaire d'effectuer une optimisation de géométrie et un calcul de fréquence pour s'assurer que les conformations générées correspondent bien à des minimums, d'éliminer les structures identiques et de dénombrer les isomères optiques. Ce calcul a été réalisé au niveau B3LYP/CBSB7 qui correspond au niveau de théorie utilisé dans CBS-QB3 pour cette étape. Pour des structures complexes mettant en jeu des espèces oxygénées et des interactions non liantes, le choix d'un incrément d'angle optimal n'est pas toujours simple à prévoir, *a priori*. En effet, l'utilisation d'un incrément trop petit va conduire à la génération d'un nombre très important de conformères qu'il faudra ensuite optimiser, tandis qu'un incrément trop grand risque « d'oublier » certaines structures. Dans notre étude, nous nous sommes basés sur les résultats de scans relaxés pour estimer cet incrément. D'autre part, les rotations liées à des groupements symétriques conduisent toujours, par rotation, à la même conformation. C'est le cas des rotations autour d'un groupement méthyle qui ont été systématiquement ignorées dans la procédure de génération. Ainsi, nous avons généré 27 structures pour chaque réactif et l'optimisation a conduit à 12 minimums distinguables pour R_1 , 24 pour R_2 et 12 pour R_3 (**Figure III-59**). Pour R_2 , la présence d'un carbone chiral augmente le nombre de conformères distinguables. Pour les états de transition, la structure cyclique du TS bloque certaines rotations, laissant disponible seulement certains rotors.

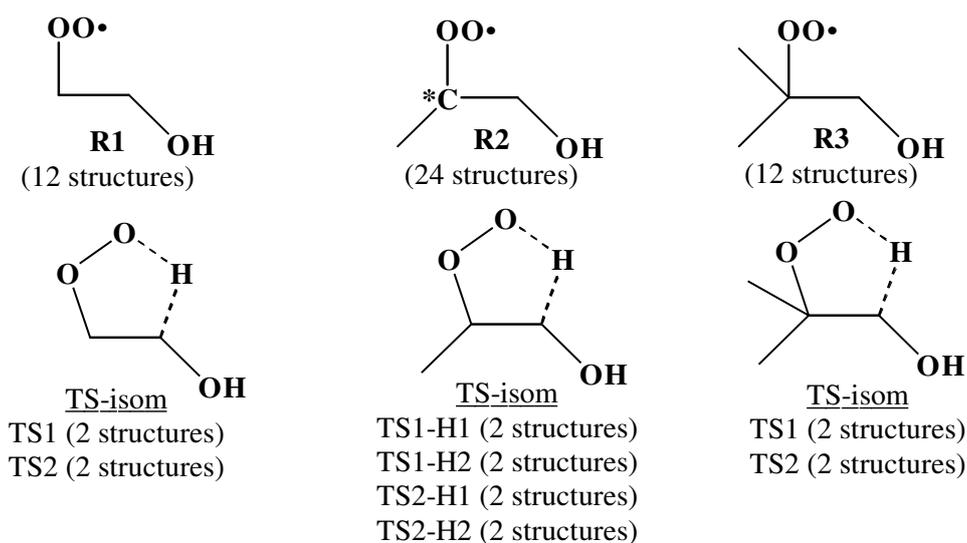


Figure III-59. Radicaux HOROO• étudiés pour l'isomérisation à 5 centres. Le nombre entre parenthèse est le nombre de conformère distinguables pour les réactifs et les TS correspondants.

A titre d'exemple, le **Tableau III-28** présente l'ensemble des conformations générées à partir du logiciel MSTor, pour la réaction d'isomérisation du radical R₁. Dans ce tableau l'énergie relative de chaque structure est donnée par rapport à celle du conformère d'énergie minimale. Sur les 27 structures générées pour le réactif, seules 12 doivent être considérées dans le calcul de la fonction de partition globale. Ainsi, on peut voir que quatre structures générées (s01, s02, s22, s23) ont une énergie relative égale à 0 et correspondent en fait au minimum global. Dans cet exemple, les conformations s01 et s02 sont identiques et images dans un miroir des deux autres conformations, s22 et s23, qui sont elles-mêmes identiques. Finalement, seule la conformation s01 sera considérée dans le logiciel MSTor, avec un nombre d'isomère optique égal à 2.

Tableau III-28. Présentation des structures générées pour le réactif R₁ (s01, ..., s27) et pour les TS ainsi que les énergies relatives à 0 K en kcal mol⁻¹ (calcul CBS-QB3).

Structures	E _{relative,0 K}	Structures	E _{relative,0 K}
s01, s02, s22, s23	0	TS1-s01	0
s03, s12, s15, s24	2,1	TS1-s02	2,6
s04, s20	2,3	TS2-s01	0
s05, s19	0,2	TS2-s02	0,4
s06, s21	1,4		
s07, s26	2,1		
s08, s25	2,4		
s09, s27	2,0		
s10, s14	0,8		
s11, s13	2,8		
s16, s17	3,2		
s18	2,9		

D'après le **Tableau III-28**, nous pouvons constater que certaines conformations possèdent des énergies très proches de celle du conformère d'énergie minimale, tandis que d'autres structures présentent des valeurs nettement plus élevées et devraient donc avoir une contribution plus faible sur la constante de vitesse globale.

Pour l'ensemble des structures retenues, les fréquences calculées ainsi que les énergies relatives obtenues à 0 K, permettent, à l'aide du logiciel MSTor, de déterminer la fonction de partition globale associée aux vibrations et aux rotations externes [cf. chapitre II, § 4, équation (45)] :

$$Q_{con-rovib}^{MS-T} = \sum_{j=1}^J n_j^{iso-opt} Q_{rot,j} \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right) Q_j^{OH} Z_j \prod_{\tau=1}^t f_{j,\tau}$$

où Q_j^{OH} et $Q_{rot,j}$ représentent, respectivement, les fonctions de partitions de rotation externe et de vibration (dans l'approximation harmonique) pour la conformation j . U_j correspond à l'énergie relative, à 0 K, et est égale à 0 pour la conformation d'énergie minimale. $n_j^{iso-opt}$ représente le nombre d'isomères optiques associés à ce conformère, tandis que $\prod_{\tau=1}^t f_{j,\tau}$ représente un terme permettant de traiter les rotations internes dans la conformation j , à partir de l'approximation de Pitzer et Gwinn. Enfin, Z_j est un terme correctif qui permet d'atteindre la limite du rotor libre à haute température.

A partir de $Q_{con-rovib}^{MS-T}$, la fonction de partition globale Q^{MS-T} est obtenue en tenant compte de la contribution électronique (Q_{elec}) et des translations (Q_{trans}), qui restent inchangées pour l'ensemble des conformères de rotation :

$$Q^{MS-T} = Q_{trans} Q_{elec} \sum_{j=1}^J n_j^{iso-opt} Q_{rot,j} \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right) Q_j^{OH} Z_j \prod_{\tau=1}^t f_{j,\tau} \quad (60)$$

L'utilisation de la théorie de l'état de transition peut alors être appliquée pour déterminer les constantes de vitesse des réactions d'isomérisation à 5 centres, en tenant compte de l'ensemble des conformères pour les réactifs et les TS. Les résultats sont présentés dans la **Figure III-60** en même temps que les constantes de vitesse dites mono-structurales, c'est-à-dire obtenues à partir de la conformation d'énergie minimale uniquement. Il convient aussi de signaler que pour cette étude, nous n'avons pas pris en compte l'effet tunnel qui aurait nécessité d'être recalculé pour chaque conformation. Le **Tableau III-29** donne les valeurs des constantes de vitesse à 700 K pour les deux approches envisagées ainsi que les écarts observés.

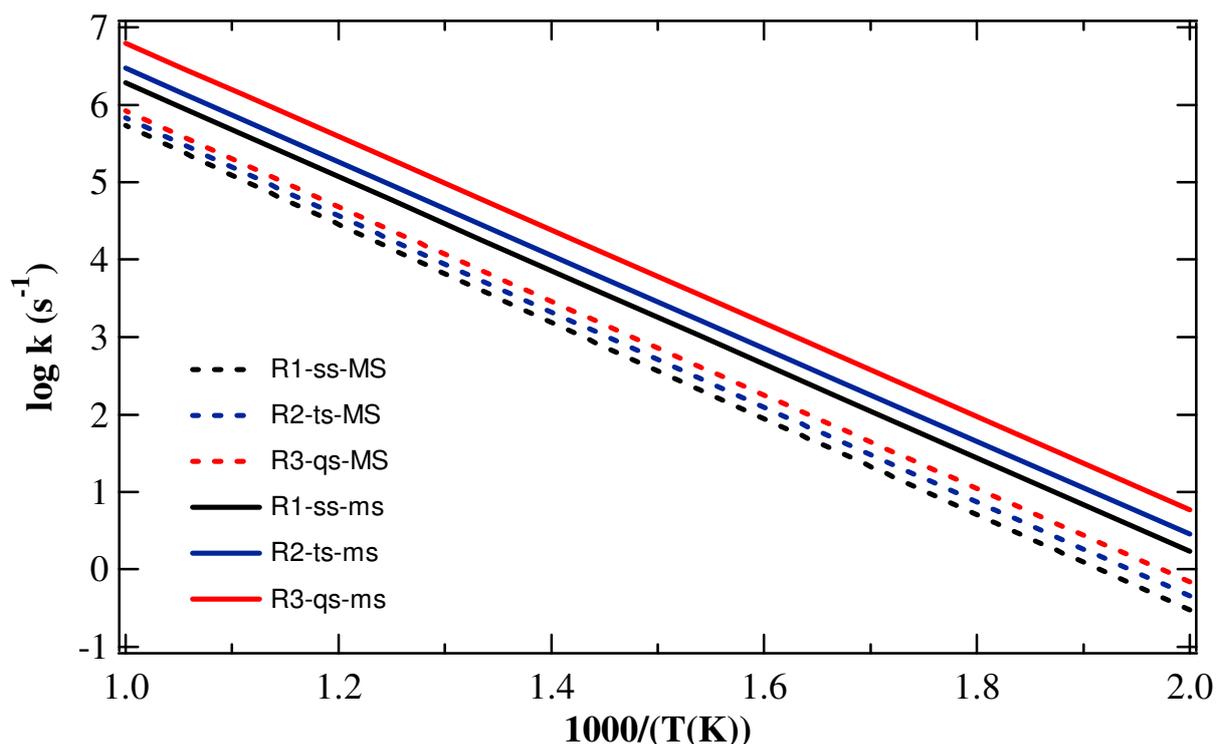


Figure III-60. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse de l'isomérisation des radicaux issus du groupe 2 (R_1 , R_2 et R_3). MS : méthode multi-structurale MST-(C) (traits pointillés) et ms : méthode mono-structurale 1-DHR-U (trait plein).

Tableau III-29. Constantes de vitesse à 700 K de l'isomérisation à 5 centres des radicaux issus du groupe 2 (R_1 , R_2 et R_3), présentées dans la **Figure III-60**.

	R_1	R_2	R_3
MSTor (MS)	$1,22 \times 10^3$	$1,79 \times 10^3$	$2,86 \times 10^3$
Mono-structural (ms)	$6,60 \times 10^3$	$7,46 \times 10^3$	$1,60 \times 10^4$
ms/MS	5,4	4,2	5,6

D'après ces résultats, nous constatons des écarts non négligeables entre les approches mono-structurales (1-DHR-U) et multi-structurales (MSTor). En effets, les constantes de vitesse obtenues à partir de MSTor sont plus faibles que celles calculées à partir de la conformation d'énergie minimale (environ un facteur 5,5 pour R_1 et R_3 et un facteur 4,2 pour R_2 à 700 K). En revanche, l'ordre des constantes de vitesse n'est pas modifié. Il est possible d'analyser plus en détail l'importance des différentes conformations en revenant à l'expression de la constante de vitesse dans le cas d'une approche multi-structurale. Cette constante de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$k_{\text{totale}}^{\text{MS}}(T) = L \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\text{MS}}^{\text{TS}}(T)}{Q_{\text{MS}}^{\text{R}}(T)} \exp \left[-\frac{V_0^\ddagger}{RT} \right] \quad (61)$$

avec V_0^\ddagger la barrière d'énergie, calculée comme la différence d'énergie entre le TS d'énergie minimale et le réactif d'énergie minimale, à 0 K.

Les fonctions de partitions des réactifs ou des TS peuvent s'écrire de façon plus concise à partir de la relation (60) :

$$Q_{MS}(T) = Q_0 + Q_1 e^{-\frac{U_1}{RT}} + Q_2 e^{-\frac{U_2}{RT}} + \dots + Q_J e^{-\frac{U_J}{RT}} \quad (62)$$

L'introduction de la relation (62) dans l'expression de la constante de vitesse [équation (61)] permet d'exprimer cette dernière sous la forme suivante [équation (63)] :

$$k_{totale}^{MS} = \frac{k_{min}}{1 + \frac{k_{min}}{k_2} + \frac{k_{min}}{k_3} + \dots + \frac{k_{min}}{k_N}} \quad (63)$$

où k_{min} est la constante de vitesse pour la conformation d'énergie minimale, $k_{2,3,\dots,N}$ sont les constantes de vitesse associées aux conformations distinguables. D'autre part, k_{min} correspond à la constante de vitesse obtenue avec la méthode mono-structurale :

$$k^{ms} = k_{min} \quad (64)$$

D'un point de vue de la théorie de l'état de transition, la constante de vitesse peut s'écrire en fonction des variations d'entropie et d'enthalpie d'activation :

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}} \times e^{-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}} \quad (65)$$

avec $\Delta^\ddagger S^\circ = S^\circ_{TS} - S^\circ_{Réactif}$ et $\Delta^\ddagger H^\circ = H^\circ_{TS} - H^\circ_{Réactif}$.

D'après l'équation (63), l'existence de constantes de vitesse k_j proches de k_{min} conduira à une diminution de la constante de vitesse globale. D'après l'équation (65), cette condition sera remplie si, pour les réactifs, les énergies des différentes conformations sont proches de celle du conformère d'énergie minimale ou si les entropies sont similaires, voire plus élevées. Pour les états de transition, le raisonnement est inversé sur les entropies, mais les effets peuvent aussi conduire à minimiser la constante de vitesse globale. La complexité qui intervient dans l'oxydation des alcènes à basse température repose principalement sur la présence de liaisons hydrogènes. Ces interactions ont pour effet de minimiser les énergies des structures concernées mais conduisent aussi à une diminution de l'entropie, qui compense en partie l'effet sur la constante de vitesse. Ainsi, si on reprend l'exemple de l'isomérisation à 5 centres du radical R_1 (Tableau III-28), 12 structures distinguables doivent être considérées dans l'approche multi-structurale. La Figure III-61 donne pour trois conformations, les valeurs des entropies (dans l'approximation harmonique), des énergies relatives à 0 K et des constantes de vitesse à 700 K.

On peut constater que la structure s05 (Figure III-61b) possède une énergie relative très proche de celle issue de la conformation d'énergie minimale (s01). De même, la présence d'une liaison hydrogène dans ces deux structures conduit à des valeurs d'entropie très similaires, et finalement, à des constantes de vitesse quasiment identiques à 700 K. Dans l'équation (63), ceci revient à remplacer au dénominateur $\frac{k_{min}}{k_2}$ par un facteur proche de 1 et donc à diminuer la valeur de la constante de vitesse par un facteur 2 par rapport à la constante obtenue à partir de l'approche mono-structurale. En revanche, la conformation s16 (Figure III-61c) présente une énergie relative nettement supérieure à celle du conformère d'énergie

minimale et bien que l'entropie compense en partie cette différence, il existe un facteur 22 entre les deux constantes de vitesse. Dans ce cas, la structure s16 aura une contribution faible sur la constante de vitesse globale.

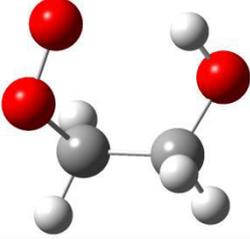
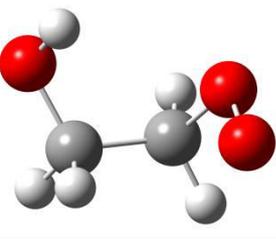
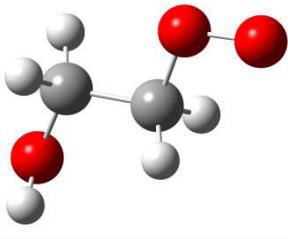
		
(a) s01	(b) s05	(c) s16
$S_{OH}^{298 K} = 76,1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$S_{OH}^{298 K} = 76,8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$S_{OH}^{298 K} = 79,3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$E_{0K} = 0 \text{ kcal mol}^{-1}$	$E_{0K} = 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$	$E_{0K} = 3,2 \text{ kcal mol}^{-1}$
$k_{\min, 700 K} = 1,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{5, 700 K} = 0,9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{16, 700 K} = 26,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$

Figure III-61. Entropies et constantes de vitesse de certaines conformations : (a) conformation d'énergie minimale (s01), (b) conformation avec énergie relative proche à la conformation minimale (s05) et (c) conformation avec énergie relative la plus élevée (s16).

La prise en compte de l'ensemble des conformations dans le calcul d'une constante de vitesse ou d'une grandeur thermodynamique apparaît comme une procédure fastidieuse et nécessitant un très grand nombre d'optimisations et de calculs d'énergie. La **Figure III-62** présente les constantes de vitesse pour la réaction d'isomérisation à 5 centres du radical R_1 pour différents niveaux d'approximation.

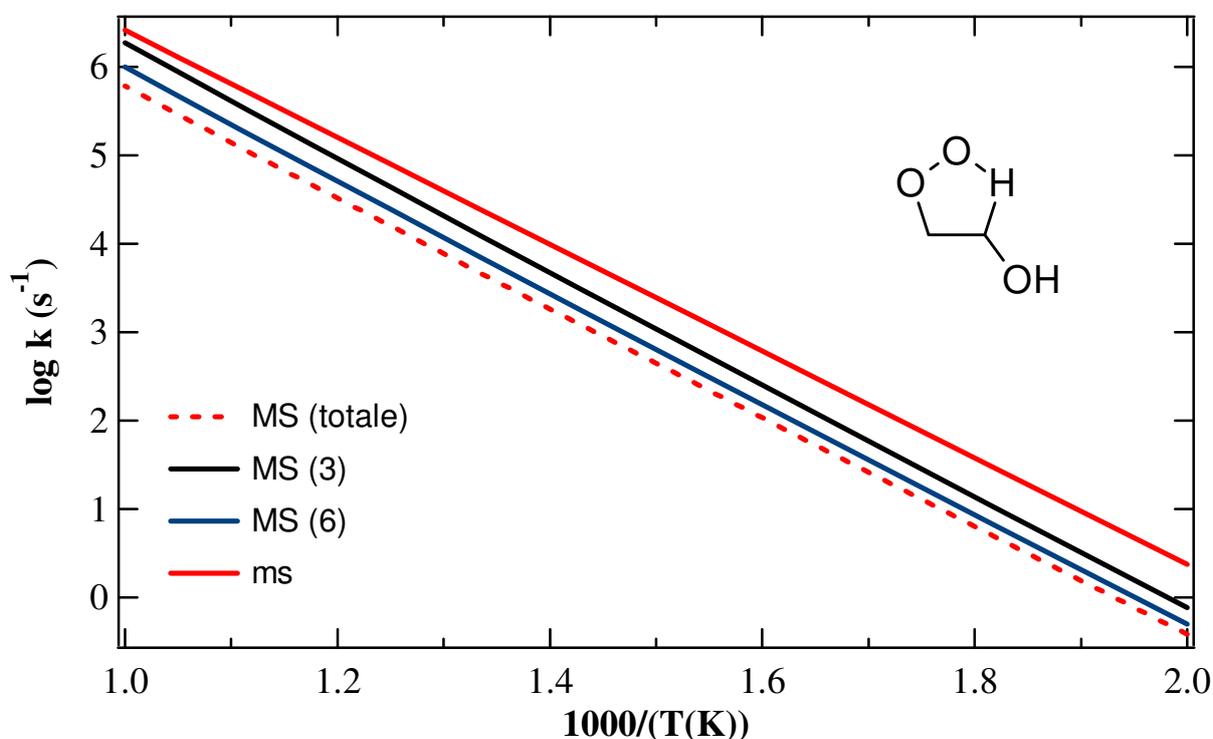


Figure III-62. Évolution en fonction de la température des constantes de vitesse de l'isomérisation à 5 centres du radical R_1 . MS : méthode multi-structurale MST-(C), entre parenthèse le nombre des conformations prise en compte ; ms : méthode mono-structurale 1-DHR-U.

Dans cette figure, nous avons représenté les constantes de vitesse pour la structure d'énergie minimale (ms) ainsi que pour l'ensemble des conformations (MS_{totale}) et nous avons ajouté deux autres constantes de vitesse en ne tenant compte que de 3 ou 6 conformations, correspondant aux énergies libres (G) les plus basses à 298 K. On peut constater qu'à basse température, on améliore sensiblement la précision de la constante de vitesse avec seulement 3 conformations, tandis qu'à plus haute température, où l'impact de la barrière de rotation va diminuer, les écarts augmentent du fait du nombre plus élevé de conformations à considérer. En revanche, la prise en compte de la moitié des conformations ($MS(6)$), permet d'améliorer la précision dans tout le domaine de température, même si on observe, de nouveau, une plus grande déviation aux températures les plus élevées. Il est aussi intéressant de constater que l'écart, entre la constante de vitesse obtenue à partir de la méthode 1-DHR-U (ms) et celle impliquant l'ensemble des conformations, varie très peu avec la température. Ceci peut s'expliquer par l'approche différente utilisée dans la méthode 1-DHR-U et qui permet à partir de la conformation d'énergie minimale de prendre en compte d'autres conformations (à travers les scans relaxés). Une extension intéressante du logiciel THERMROT consisterait à prendre en compte une approche multi-structurale afin de vérifier s'il est possible, à partir de la méthode 1-DHR-U, et en ne considérant que quelques conformations choisies, d'améliorer sensiblement la précision de la constante de vitesse sans trop multiplier le nombre de calculs à réaliser.

5. Conclusion et synthèse des résultats obtenus

Au cours de ce chapitre, nous avons cherché à étudier l'influence de l'environnement intra-moléculaire de radicaux hydroxy-alkylperoxy (HOROO•) et hydroxy-alkylhydroperoxy (HOQ•OOH) sur leur cinétique de décomposition. La nature et le nombre de radicaux pris en compte ont été déterminés de façon à pouvoir réaliser une étude exhaustive, en lien avec les différents processus et paramètres structuraux considérés. Pour mener à bien ce travail théorique, nous avons cherché à mettre au point une méthodologie de calcul adaptée et basée sur :

- L'utilisation d'un niveau de théorie suffisamment précis (CBS-QB3) et compatible avec le nombre important de structures moléculaires étudiées.
- La prise en compte systématique de la conformation d'énergie minimale, à 0 K, pour chaque structure (réactif et TS).
- La recherche des différents états de transition possibles et leur prise en compte dans le calcul des constantes de vitesse.
- La prise en compte des atomes de carbone asymétriques et plus généralement des isomères optiques présents dans les réactifs et les TS.
- Le traitement des rotations internes à partir de la méthode 1-DHR-U.
- Le calcul de l'effet tunnel à partir de la méthode d'Eckart 1D.

Cette méthodologie a été appliquée à l'ensemble des processus réactionnels et a permis de dégager les résultats suivants :

- Processus d'isomérisation

Trois processus d'isomérisation ont été pris en compte dans cette étude et mettent en jeu des états de transition cycliques à 5, 6 ou 7 centres. Concernant les isomérisations à 5 centres, plusieurs effets notables des paramètres structuraux ont pu être mis en évidence comme l'effet lié à la présence du groupement hydroxyle lorsque celui-ci est en position α par rapport à l'atome de carbone portant l'hydrogène transféré. Dans ce cas, on observe une augmentation très nette des constantes de vitesse en lien avec une plus forte fragilisation de la liaison C-H rompue. Cependant, cet effet n'est pas constant et diminue avec le degré de substitution des atomes de carbone portant la fonction hydroxyle (-OH) ou peroxy (-OO•). D'autre part, si cette étude a permis de confirmer l'augmentation des constantes cinétiques lorsque l'atome d'hydrogène transféré passe de primaire à secondaire puis à tertiaire, la substitution de l'atome de carbone portant la fonction peroxy conduit aussi à des écarts notables et apparaît dans ce cas nécessaire dans l'établissement de corrélations de type structure-réactivité.

Concernant les isomérisations à 6 et 7 centres, on peut faire ressortir la très grande complexité liée à l'étude de ces processus, du fait de la présence d'un grand nombre de TS. La présence de conformations de type « chaise » ou « bateau », associées à celle de substituants en position axiale ou équatoriale, contribue à cette difficulté et est accrue par la présence ou non de liaisons hydrogène dans les états de transition. Ce point est primordial pour étudier

correctement la chimie des alcènes à basse température et a permis d'expliquer des comportements, *a priori*, complexes. Ainsi, pour ces deux types d'isomérisations, nous avons constaté, à chaque fois, que les barrières d'énergies étaient assez proches quelle que soit la position du groupement hydroxyle (*dans* ou *hors* du cycle du TS), hormis pour les TS « équatoriaux » qui présentent des barrières d'énergie plus élevées dans le groupe 2. En effet, dans ce groupe, les TS ne présentent pas de liaison hydrogène, ce qui conduit à une augmentation de la barrière d'activation. Cependant, les constantes de vitesse du groupe 2 sont similaires, voire plus importantes, que celles du groupe 1. Cette apparente contradiction a pu être expliquée, là encore, par la présence de la liaison hydrogène dans les TS du groupe 1 qui diminuent l'entropie d'activation et compensent (voire dépassent) les effets énergétiques. Concernant, l'effet des substituants sur les chaînes latérales, la nature du H transféré conduit à une évolution similaire et tout aussi importante que pour l'isomérisation à 5 centres, tandis que l'effet de la substitution au pied du carbone portant la fonction peroxy est peu important sauf dans le cas de radicaux très substitués.

Finalement, la comparaison des trois processus d'isomérisation pour des radicaux de structures similaires a permis de montrer que si l'isomérisation à 5 centres reste systématiquement plus difficile que celles à 6 et 7 centres, ces deux dernières sont compétitives notamment à basses températures.

- **Élimination de $\text{HO}_2\cdot$**

L'influence des paramètres structuraux sur la réaction d'élimination de $\text{HO}_2\cdot$ a aussi été étudiée et a permis de mettre en évidence, de nouveau, l'effet de la position du groupement hydroxyle dans l'état de transition cyclique. Les calculs ont montré une augmentation très nette des barrières d'activation lorsque le groupement $-\text{OH}$ se trouve *dans* le cycle du TS (environ 3 kcal mol^{-1}). Ce résultat peut s'expliquer à la fois par un effet inhibiteur de la fonction hydroxyle sur la formation de la double liaison, lorsque celle-ci se trouve en position α par rapport au carbone engagé dans le processus et surtout par la présence d'une liaison hydrogène pour les TS issus du groupe 1 ($-\text{OH}$ en dehors du cycle du TS) qui permet d'abaisser la barrière d'énergie. En revanche, cette liaison hydrogène contribue à diminuer l'entropie d'activation des réactions issues de ce groupe, ce qui conduit finalement à des différences assez faibles entre les constantes de vitesse des groupes 1 et 2, hormis pour les radicaux les plus substitués. Concernant les effets des substituants sur les atomes de carbone portant la fonction peroxy ou hydroxyle, les calculs réalisés montrent des écarts non négligeables (pouvant aller jusqu'à un facteur 4 à 700 K) sur les constantes de vitesse, ces dernières augmentant avec le degré de substitution des atomes de carbone.

- **Réaction de Waddington**

La réaction de Waddington est un processus important associé à l'oxydation des alcènes à basse température et s'effectue en deux étapes impliquant une isomérisation à 6 centres, suivie par une β -scission du radical alcoxy formé. L'étude de ce processus a montré que l'effet des paramètres structuraux était surtout sensible sur les barrières d'énergies associées à l'étape de β -scission. On observe ainsi une nette diminution de l'énergie d'activation lorsque la substitution au pied du carbone portant la fonction peroxy augmente. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence que cet effet est amplifié avec le degré de substitution du carbone portant la fonction hydroxyle. Un résultat intéressant concerne l'importance cinétique des deux processus impliqués. Dans la littérature, la deuxième étape est souvent supposée très facile et donc négligée. En fait, nous avons pu montrer que si cette

approximation était raisonnable pour les radicaux les plus substitués, elle est entièrement fautive pour les radicaux peu ou pas ramifiés et il convient alors de considérer les deux processus pour représenter correctement la réaction de Waddington.

- Décomposition des radicaux HOQ•OOH en éthers cycliques

Les radicaux HOQ•OOH formés à partir de l'isomérisation des radicaux hydroxyalkylperoxydes (HOROO•) peuvent se décomposer en éthers cycliques. Ce processus important conduit à la formation d'éthers cycliques à 3, 4 ou 5 membres. Dans ce travail, l'influence de l'environnement intra-moléculaire des radicaux HOQ•OOH sur la cinétique de formation de ces molécules a pu être mise en évidence. Pour ces trois types de composés, on retrouve l'effet du groupement –OH qui génère systématiquement une liaison hydrogène dans les TS du groupe 1 (–OH dans le cycle) tandis que pour le groupe 2, seuls les hydroxy-oxolanes (éthers cycliques à 5 membres) présentent ce type d'interaction non liante. Comme pour les réactions d'isomérisation ou d'élimination de HO₂•, ces liaisons hydrogène agissent à la fois sur les barrières d'énergie mais aussi sur les entropies d'activation et se traduisent par des effets opposés sur les constantes de vitesse. Pour la formation des hydroxy-oxiranes, un autre effet du groupement –OH a pu être mis en évidence lorsque celui-ci est en position α par rapport à l'atome de carbone radicalaire engagé dans la réaction. Ce cas, qui correspond aux TS issus du groupe 2 (absence de liaison hydrogène), conduit à une diminution des barrières d'énergie qui deviennent alors très proches de celles mises en jeu dans le groupe 1 (présence d'une liaison hydrogène). Finalement, les calculs des constantes de vitesse ont montré que, selon la nature de l'éther cyclique formé, des écarts notables apparaissent en fonction de la position du groupement –OH. Pour les hydroxy-oxiranes, les valeurs des constantes sont nettement plus importantes lorsque –OH se trouve dans le cycle du TS (en position α) alors que c'est l'inverse qui est observé pour les hydroxy-oxolanes (cycle à 5). D'autre part, le phénomène de compensation que l'on observe entre les barrières d'énergie et l'entropie d'activation se traduit, pour les hydroxy-oxétanes, par des écarts un peu moins importants entre les constantes de vitesse des groupes 1 et 2, notamment aux températures les plus élevées. Concernant l'effet des substituants, le passage d'un atome de carbone radicalaire primaire à secondaire puis à tertiaire s'accompagne systématiquement d'une augmentation notable des constantes de vitesse, quel que soit l'éther cyclique formé. Cependant, cette augmentation n'est pas régulière, ce qui peut être difficile à modéliser à travers des corrélations de type structure-réactivité. D'autre part, l'étude a permis de mettre en évidence une augmentation des constantes de vitesse avec le degré de substitution au pied du carbone portant la fonction hydroperoxyde (C-OOH). Cette augmentation varie aussi de façon irrégulière.

- β -scission des radicaux HOQ•OOH

Dans cette étude, seule la β -scission de la liaison C-O a été prise en compte car elle correspond au processus le plus facile. Les barrières d'énergie calculées sont proches de celles obtenues pour les hydroxy-oxétanes (éthers à 4 membres) mais restent plus élevées que celles mises en jeu dans la formation des éthers cycliques à 3 et 5 membres. Cependant, la prise en compte des effets entropiques conduit à des constantes de vitesse qui deviennent compétitives devant la formation de ces éthers, notamment aux plus hautes températures. Ce résultat est intéressant car il va à l'encontre de l'idée reçue que les β -scissions C-OOH sont peu importantes en comparaison des voies de formation des hydroxy-oxiranes dans ces domaines de températures [500 - 850 K].

Un autre point qui ressort de cette étude, porte sur l'influence de l'environnement intramoléculaire sur les constantes de vitesse. L'effet structural le plus marqué est lié à la position du groupement hydroxyle (distinction entre groupes 1 et 2). En effet, la présence du groupement $-\text{OH}$ sur l'atome de carbone radicalaire conduit systématiquement aux constantes de vitesse les plus élevées même si ce résultat doit être pondéré en fonction du degré de substitution de cet atome de carbone. Ce dernier point pose, de nouveau, le problème du couplage entre les effets des différents paramètres structuraux et la possibilité de traduire des corrélations structures-réactivité permettant d'isoler l'influence de chaque paramètre (position du groupement $-\text{OH}$, substitution des différents atomes de carbone, ...). D'autre part, la présence de liaisons hydrogènes dans les réactifs et dans certains états de transition montre qu'une approche qui consisterait à se baser uniquement sur l'examen des barrières d'énergie est inadéquate.

- Elimination d'eau

Au cours de ce travail, nous avons cherché à étudier l'influence de l'environnement intra-moléculaire des radicaux $\beta\text{-HOQ}\cdot\text{OOH}$ sur la réaction d'élimination d'eau. Nous avons pu montrer que la constante de vitesse augmentait avec le degré de substitution de l'atome de carbone radicalaire. A l'inverse, la constante de vitesse diminue (plus légèrement) lorsque l'atome de carbone portant la fonction hydroxyle est plus substitué. Un point intéressant à souligner et qui ressort de ce travail, concerne l'importance cinétique de cette voie réactionnelle. En effet cette réaction a été récemment proposée, dans la littérature, lors d'études réalisées sur l'oxydation des alcanes et des alcools. Dans ce dernier cas, elle a même été envisagée comme une voie importante de décomposition des radicaux $\text{HOQ}\cdot\text{OOH}$. Dans le cadre de cette étude, la réaction d'élimination d'eau met en jeu un état de transition cyclique à 6 centres et est en compétition avec la formation d'hydroxy-oxirane et le processus de β -scission. Les calculs réalisés ont montré que les barrières d'activation sont assez proches de celles mises en jeu dans la formation de l'éther cyclique à 3 membres et nettement plus faibles que pour la β -scission. En revanche, la réaction d'élimination d'eau est très défavorisée d'un point de vue entropique par rapport aux deux autres processus ce qui en fait une réaction cinétiquement peut importante dans nos conditions. Par ailleurs, une réflexion plus large sur les différents chemins possibles permettant d'envisager cette réaction a montré que ce processus devait avoir une importance limitée dans le cas de l'oxydation des alcènes.

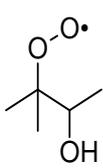
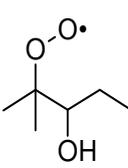
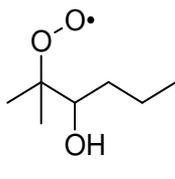
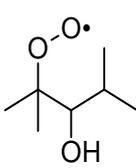
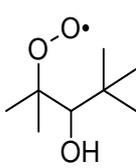
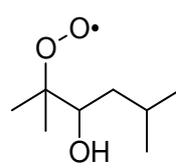
Finalement, l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude permettent de faire ressortir un certain nombre de conclusions générales :

- Un premier point porte sur la très grande complexité que génère la chimie des alcènes à basse température lorsque l'on s'intéresse au calcul de la constante de vitesse. Cette complexité est principalement due à la présence d'états de transitions cycliques, non planaires et possédant des substituants différents. Elle implique un nombre important de configurations distinguables (chaises, bateaux, positions axiales ou équatoriales, présence de plusieurs atomes de carbones asymétriques, ...) qu'il est souvent difficile de négliger, *a priori*, sur la base des barrières d'énergie calculées. Ainsi, dans de nombreux cas, la constante de vitesse doit tenir compte d'un nombre important de TS pour atteindre une précision suffisante. Parallèlement à cet aspect, une autre question se pose concernant la méthodologie adoptée et qui consiste à considérer uniquement la conformation de plus basse énergie. Cette approche est celle communément utilisée dans la littérature mais les calculs effectués pour l'isomérisation à 5 centres ont montré que la prise en compte de

l'ensemble des conformères de rotation modifiait de façon non négligeable la valeur de la constante de vitesse.

- Le second point porte sur l'effet du groupement hydroxyle. Nous avons pu constater que la présence d'un tel groupement pouvait conduire à l'apparition d'une liaison hydrogène aussi bien dans les réactifs que dans les états de transition. L'apparition d'une interaction non liante dans une structure moléculaire conduit à une difficulté supplémentaire pour traduire l'effet des paramètres structuraux car elle entraîne systématiquement une diminution de l'énergie interne et de l'entropie de la structure avec des effets opposés sur la constante de vitesse. Un autre effet important du groupement –OH intervient lorsque celui-ci est positionné en α de l'atome de carbone engagé dans la réaction (isomérisation, élimination de HO₂•, formation d'éther cyclique, ...). Selon la nature du processus réactionnel, l'effet peut-être promoteur (isomérisations, formation d'éthers cycliques) ou inhibiteur (élimination de HO₂•).
- Un troisième point porte sur l'influence des substituants associés aux atomes de carbone participant à la réaction. Si certains effets, déjà mentionnés dans la littérature pour les alcanes, ont pu être retrouvés dans le cas des alcènes, comme la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'atome de carbone radicalaire, cette étude montre que la substitution de l'atome de carbone portant la fonction –OO• ou –OOH conduit, pour la plupart des processus réactionnels à des effets difficilement négligeables. D'autre part, il est important de souligner que l'effet d'un paramètre structural est rarement constant et varie souvent en fonction du degré de substitution du radical, ce qui peut s'expliquer par le couplage qui existe entre ces différents paramètres. En conséquence, l'établissement de corrélations de type structure-réactivité, telles que celles utilisées dans EXGAS, avec un découpage en terme d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel pour chaque effet pris en compte, semble difficilement envisageable dans le cas de l'oxydation des alcènes à basse température. Une approche plus réaliste et certainement plus précise pour aborder la modélisation cinétique de ces réactions consisterait à définir des structures modèles pour les états de transition qui permettraient de décrire l'ensemble des environnements intramoléculaires rencontrés dans la chimie des alcènes. Le travail réalisé dans cette étude a déjà permis de prendre en compte un certain nombre de paramètres mais d'autres effets peuvent être envisagés. Ainsi, on peut s'intéresser à l'effet de la taille et de la nature des substituants. A titre d'exemple, le **Tableau III-30** montre des calculs préliminaires réalisés dans le cas de l'élimination de HO₂•, où la taille et la nature du substituant ont été modifiés.

Tableau III-30. Effet de la chaîne carbonée sur les barrières d'énergie à 0 K des réactions d'élimination de HO₂•, avec le groupement –OH hors du cycle du TS et pour des radicaux de type qt.

	R ₆	R ₉	R ₁₅	R ₁₂	R ₃₁	R ₁₈
Structure du radical						
E ₀ (kcal mol ⁻¹)	33,3	33,1	33,1	30,7	31,0	33,0

On peut remarquer que le fait d'ajouter des substituants méthyle, éthyle ou propyle sur l'atome de carbone portant la fonction –OH ne modifie pas la barrière d'énergie de façon notable. En revanche, le fait de mettre un groupement isopropyle en position α par rapport à l'atome d'hydrogène arraché (radical R₁₂) entraîne une diminution de 2,4 kcal mol⁻¹, alors que le radical est toujours du type *qt*. La même observation est faite en mettant un groupement isobutyle (R₃₁) à la place du groupement isopropyle. La présence d'un groupement isopropyle en position β conduit à nouveau à une valeur de la barrière d'énergie de 33 kcal mol⁻¹. Cet exemple pose donc le problème de l'influence de la taille et de la nature des substituants sur les paramètres cinétiques.

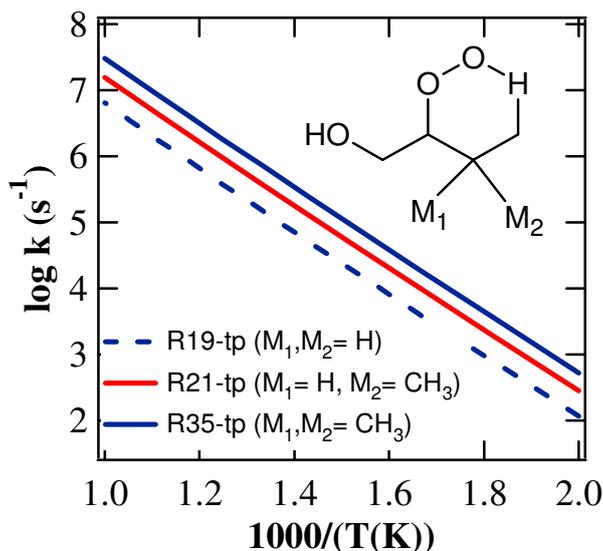


Figure III-63. Effet sur la constante de vitesse de l'ajout de groupement méthyle (M_1 et M_2) sur l'atome de carbone central.

Un autre point non abordé dans cette étude concerne, l'effet de la présence de substituants carbonés sur des atomes non directement impliqués dans la réaction. A titre d'exemple, la **Figure III-63** montre l'influence de la présence de groupements méthyles dans le cycle de l'état de transition au cours d'une isomérisation à 6 centres. Ces groupements méthyles ne sont pas liés aux atomes de carbone portant l'hydrogène transféré ou le groupement –OO. Cependant, on constate que le fait d'augmenter le degré de substitution sur cet atome, s'accompagne d'une augmentation notable de la constante de vitesse. A 700 K, l'écart maximal observé est de 4,8. Ce point semble aussi important à étudier car il est directement lié à la nature linéaire ou ramifiée des alcènes, qui présentent des réactivités très différentes lors de leur oxydation à basse température.

Références du chapitre III

Cord (2012)

Cord, M., 2012. *Modélisation de la chimie de la combustion des alcanes et des alcènes à basse température par des approches de chimie quantique* (Thèse). Université de Lorraine.

Cord et al. (2012)

Cord, M., Sirjean, B., Fournet, R., Tomlin, A., Ruiz-Lopez, M., Battin-Leclerc, F., 2012. Improvement of the Modeling of the Low-Temperature Oxidation of n-Butane: Study of the Primary Reactions. *J. Phys. Chem. A* 116, 6142–6158.

Dibble et al. (2012)

Dibble, T.S., Sha, Y., Thornton, W.F., Zhang, F., 2012. Cis–Trans Isomerization of Chemically Activated 1-Methylallyl Radical and Fate of the Resulting 2-Buten-1-peroxy Radical. *J. Phys. Chem. A* 116, 7603–7614.

Frisch et al. (2009)

Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H., Izmaylov, A., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J., Peralta, J., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J., Brothers, E., Kudin, K., Staroverov, V., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J., Iyengar, S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J., Klene, M., Knox, J., Cross, J., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R., Yazyev, O., Austin, A., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J., Martin, R., Morokuma, K., Zakrzewski, V., Voth, G., Salvador, P., Dannenberg, J., Dapprich, S., Daniels, A., Farkas, Foresman, J., Ortiz, J., Cioslowski, J., Fox, D., 2009. *Gaussian 09*, Revision B.01.

Sirjean et al. (2012)

Sirjean, B., Dames, E., Wang, H., Tsang, W., 2012. Tunneling in Hydrogen-Transfer Isomerization of n-Alkyl Radicals. *J. Phys. Chem. A* 116, 319–332.

Sun et al. (2007)

Sun, H., Bozzelli, J.W., Law, C.K., 2007. Thermochemical and Kinetic Analysis on the Reactions of O₂ with Products from OH Addition to Isobutene, 2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl, and 2-Hydroxy-2-methylpropyl Radicals: HO₂• Formation from Oxidation of Neopentane, Part II. *J. Phys. Chem. A* 111, 4974–4986.

Vansteenkiste et al. (2005)

Vansteenkiste, P., Van Speybroeck, V., Pauwels, E., Waroquier, M., 2005. How should we calculate multi-dimensional potential energy surfaces for an accurate reproduction of partition functions? *Chem. Phys.* 314, 109–117.

Warth (1999)

Warth, V., 1999. *Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques* (Thèse). Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Welz et al. (2008)

Welz, O., Striebel, F., Olzmann, M., 2008. On the thermal unimolecular decomposition of the cyclohexoxy radical-an experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 320–329.

Welz et al. (2013)

Welz, O., Klippenstein, S.J., Harding, L.B., Taatjes, C.A., Zádor, J., 2013. Unconventional Peroxy Chemistry in Alcohol Oxidation: The Water Elimination Pathway. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 350–354.

Yu et al. (2011)

Yu, T., Zheng, J., Truhlar, D.G., 2011. Multi-structural variational transition state theory. Kinetics of the 1,4-hydrogen shift isomerization of the pentyl radical with torsional anharmonicity. *Chem. Sci.* 2, 2199–2213.

Zhao et Truhlar (2008)

Zhao, Y., Truhlar, D., 2008. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* 120, 215–241.

Zheng et al. (2011a)

Zheng, J., Yu, T., Papajak, E., Alecu, I.M., Mielke, S.L., Truhlar, D.G., 2011a. Practical methods for including torsional anharmonicity in thermochemical calculations on complex molecules: The internal-coordinate multi-structural approximation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 10885–10907.

Zheng et al. (2011b)

Zheng, J., Yu, T., Truhlar, D.G., 2011b. Multi-structural thermodynamics of C–H bond dissociation in hexane and isohexane yielding seven isomeric hexyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 19318–19324.

Zheng et al. (2012)

Zheng, J., Mielke, S.L., Clarkson, K.L., Truhlar, D.G., 2012. MSTor: A program for calculating partition functions, free energies, enthalpies, entropies, and heat capacities of complex molecules including torsional anharmonicity. *Comput. Phys. Commun.* 183, 1803–1812.

Zheng et al. (2013)

Zheng, J., Meana-Pañeda, R., Truhlar, D.G., 2013. MSTor version 2013: A new version of the computer code for the multi-structural torsional anharmonicity, now with a coupled torsional potential. *Comput. Phys. Commun.* 184, 2032–2033.

CHAPITRE -IV-
Étude cinétique de la réaction
hex-1-èn-3-yle + O₂

Après nous être intéressés à l'étude de la décomposition unimoléculaire des radicaux β -hydroxyalkylperoxy (HORO \bullet), nous allons dans ce chapitre étudier les réactions des radicaux stabilisés par résonance avec l'oxygène moléculaire (R_{allylique} + O₂). Nous avons vu au chapitre 1 que ces réactions ont été étudiées pour des petits radicaux (C₃ et C₄) et que la voie de décomposition unimoléculaire prépondérante des radicaux allylperoxy formés était la dissociation vers les réactifs. L'allongement de la chaîne carbonée du radical stabilisé par résonance permet d'envisager, *a priori*, des voies de décomposition unimoléculaires plus favorables que celles des petits radicaux allyliques. Nous présenterons donc dans ce chapitre les résultats obtenus pour le système constitué du radical stabilisé par résonance issu du 1-hexène et O₂. Notons que nous nous restreindrons aux décompositions unimoléculaires des radicaux allylperoxy formés. Les réactions bimoléculaires de ce radical ainsi que celles des isomères formés, e.g., seconde addition sur O₂, ne seront pas étudiées car une telle étude implique un très grand nombre de processus élémentaire de nature différente et dépasse le cadre de ce travail de thèse qui examine des réactions primaires d'oxydation des alcènes.

Par ailleurs et contrairement au chapitre précédent, nous n'avons pas cherché à prendre en compte l'ensemble des états de transition possibles, pour une réaction élémentaire donnée, étant donné la complexité du traitement. D'autre part, l'objectif principal de cette étude a consisté à mettre en évidence l'existence de nouvelles voies réactionnelles à partir d'une approche semi-quantitative. De ce fait, seul le TS le plus stable a été considéré.

1. Présentation du système étudié

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter le système de travail, lequel inclut les mécanismes de décomposition unimoléculaire de l'oxydation du radical hex-1-èn-3-yle dans les conformations *trans* et *cis*. Les surfaces d'énergie potentielle (SEP) obtenues seront, dans un premier temps, présentées. Ensuite, à partir des paramètres thermo-cinétiques issus des SEP, des simulations basées sur l'utilisation du logiciel Chemkin II [Kee *et al.* (1993)] permettront de faire une analyse cinétique de ce système. Les implications de ces résultats sur la modélisation cinétique des alcènes seront finalement discutées.

1.1. hex-1-èn-3-yle + O₂ dans les modèles cinétiques de la littérature

Dans le Chapitre 1, nous avons vu que plusieurs études de la combustion des hexènes à basse température ont été proposées dans la littérature. Vanhove *et al.* (2005), ont étudié la combustion à basse température des hexènes (1-, 2- et 3-) en machine à compression rapide et ont effectué une analyse mécanistique pour expliquer les produits détectés. Dans le cas du système hexényle + O₂, qui est l'objet d'étude de ce chapitre, les auteurs notent que la formation de radicaux allylperoxy est défavorisée énergétiquement mais émettent l'hypothèse que ces radicaux peuvent s'isomériser de façon favorable, en conservant la stabilité par résonance dans le radical \bullet QOOH formé (**Figure IV-1**).

Les produits de dégradation des voies proposées sur la **Figure IV-1** permettent aux auteurs d'expliquer la formation d'aldéhydes et de cétones insaturées mesurées expérimentalement. Les auteurs n'excluent cependant pas que ces produits puissent être formés lors de l'addition de HO₂ \bullet sur la double liaison.

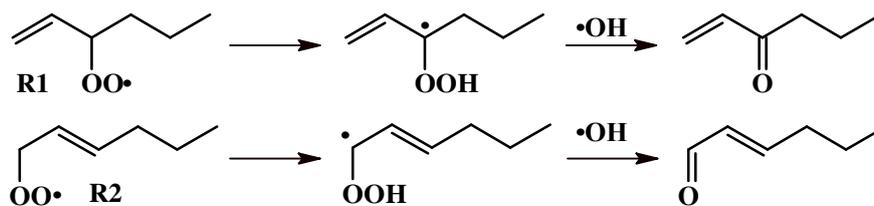


Figure IV-1. Voies de décomposition des radicaux hex-1-èn-3-ylperoxy envisagées par Vanhove et al. (2005).

Notre équipe a développé un modèle cinétique détaillé d'oxydation du 1-hexène prenant en compte l'addition du radical hex-1-èn-3-yle sur O₂ [Touchard et al. (2005)]. Les réactions avec O₂ des deux formes mésomères ont été considérées dans le modèle conduisant aux deux radicaux peroxy R1 et R2 de la **Figure IV-1**. Les voies de décomposition de ces radicaux ont été prises en compte en suivant les règles de décomposition, ainsi que les paramètres cinétiques issus de corrélations structure-réactivité, présentées dans le chapitre 1. Les auteurs indiquent que 27% du flux total de consommation du 1-hexène s'effectue par métathèse des atomes d'hydrogène allyliques. Notons que le diagramme de flux de consommation du 1-hexène n'est pas donné par les auteurs. Ils présentent uniquement les résultats obtenus pour le 1-pentène en indiquant que les résultats pour le 1-hexène étaient quasiment identiques. Les simulations prédisent que l'addition des deux radicaux mésomères pent-1-èn-3-yle sur O₂ constituent ~25% du flux de consommation du radical. Les deux radicaux allylperoxy (semblables à ceux de la **Figure IV-1**) conduisent ensuite principalement à la formation d'un éther cyclique insaturé à 5 atomes + •OH (via l'isomérisation de l'analogue à 5 atomes de carbone de R2 en •QOOH) et au propanal + CH₂CHO (via une addition interne de O₂ sur la double liaison dans le radical comparable à R1). En 2009, notre équipe a étendu le modèle du 1-hexène au 2- et 3-hexène [Bounaceur et al. (2009)]. Il a été mis en avant dans ce travail, sur la base de calculs théoriques, que les isomérisations des radicaux allyliques et alkenylperoxy pouvait être négligées dans le modèle cinétique car les rotations autour de la double liaison ou de la liaison stabilisés par résonance mettaient en jeu des énergies d'activation élevées par rapport aux autres processus de consommation de ces radicaux.

Mehl et al. (2008), ont également développé un modèle cinétique détaillé de combustion des hexènes. Les auteurs discutent spécifiquement l'addition des radicaux stabilisés par résonance sur O₂ en pointant que la dissociation inverse du radical allylperoxy est très rapide. L'effet de la double liaison dans la structure est également pris en compte en considérant que les réactions d'isomérisation incluant une insaturation dans l'état de transition cyclique ne peuvent pas s'effectuer. Les réactions classiques de propagation sont incluses dans le modèle pour les radicaux allylperoxy formés. La **Figure IV-2** présente les flux de consommation du hex-1-èn-3-yle par addition sur O₂ obtenus à partir du modèle de Mehl et al. (2008).

On constate que dans la **Figure IV-2**, le radical R1 se décompose par : élimination de HO₂• (vers l'hexadiène), isomérisation par un état de transition cyclique à 6 atomes suivi d'une β-scission du radical QOOH-1 ou d'une seconde addition sur O₂, isomérisation par un état de transition cyclique à 5 atomes et β-scission de QOOH-2 vers hexadiène +HO₂• et isomérisation à 7 centres conduisant au vinyltetrahydrofurane + •OH. On constate de manière générale que, sur la base de corrélations structure-réactivité, l'allongement de la chaîne alkyle autorise l'isomérisation vers différents radicaux •QOOH. Notamment, le radical QOOH-1 peut s'additionner sur l'oxygène moléculaire conduisant à des produits de branchement. Les

auteurs se basent sur cette observation pour expliquer la réactivité plus importante du 1-hexène comparée au 3-hexène et dans une moindre mesure au 2-hexène. Les radicaux stabilisés par résonance issus de ces deux derniers radicaux ne permettent pas une telle réactivité mettant en jeu une étape d'isomérisation initiale favorisée, impliquant un état de transition cyclique à 6 atomes et l'arrachage d'un H secondaire. Cette conclusion sur l'allongement de la chaîne alkylique dans les alcènes, favorisant les voies de dégradation unimoléculaires du radical allylperoxyde ou la formation d'un ketohydroperoxyde a été réaffirmée dans un article suivant de *Mehl et al. (2011)* incluant la modélisation du 1-pentène et des hexènes.

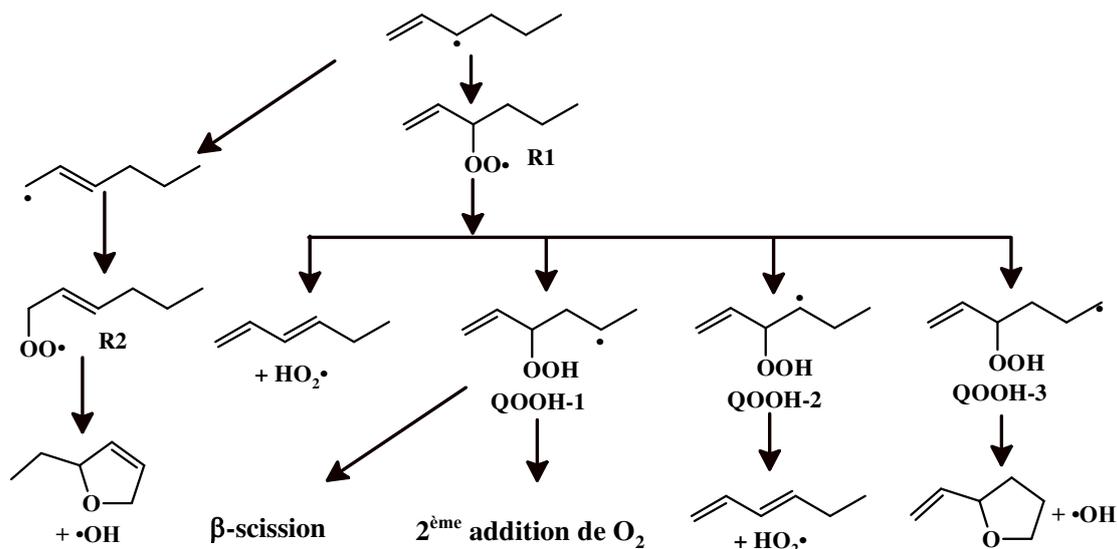


Figure IV-2. Flux de consommation du radical hex-1-èn-3-yle simulé par Mehl et al. (2008) à 715 K.

La prise en compte des réactions hex-1-èn-3-yle + O₂ dans les modèles cinétiques de la littérature conduit à différents produits selon les modèles utilisés. Les implications sur la cinétique de combustion du 1-hexène sont importantes. Les modèles proposés par l'équipe de Livermore prédisent la formation d'un ketohydroperoxyde qui mène à des agents de branchement tandis que les modèles de Nancy prévoient la formation de petits radicaux et molécules. Ce chapitre s'attache à élucider ce désaccord observé avec des modèles basés sur corrélations structure-réactivité.

1.2. Conformations *cis/trans* et mésomérie du radical hex-1-èn-3-yle

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le radical hex-1-èn-3-yle sera le radical prépondérant lors de la combustion du 1-hexène à basse température. Si les conformations du 1-hexène ne mettent pas en jeu d'isomères *cis* et *trans*, la formation du radical stabilisé par résonance implique que ces deux conformations, liées par un état de transition, peuvent exister. De plus, la mésomérie du radical hex-1-èn-3-yle permet à deux formes limites d'exister. Ainsi, quatre radicaux peuvent être distingués, issus de la combinaison des conformations *cis/trans* et des mésomères possédant un centre radicalaire en position 1 ou 3. Il apparaît que la chimie d'oxydation du 1-hexène, et des alcènes en général, devient vite beaucoup plus complexe que celles des alcanes.

Si on examine plus en détail l'inter-conversion du radical hex-1-èn-3-yle, on constate que la barrière énergétique calculée pour le passage *trans/cis* est de 15,9 kcal mol⁻¹ (CBS-

QB3, 0 K). De plus les calculs CBS-QB3 couplés à un traitement des rotors 1-DHR-U basés sur des scans relaxés au niveau B3LYP/6-311G(d,p) permettent d'accéder à la constante d'équilibre entre les conformations *trans* et *cis*. Les proportions à l'équilibre de ces deux conformations en fonction de la température sont présentées dans la **Figure IV-3**. On constate qu'entre 600 et 800 K l'équilibre conduit à une proportion d'environ 65% de *trans* et 35% de *cis*. Thermodynamiquement, la conformation *cis* est prédite en quantité importante dans le milieu réactionnel.

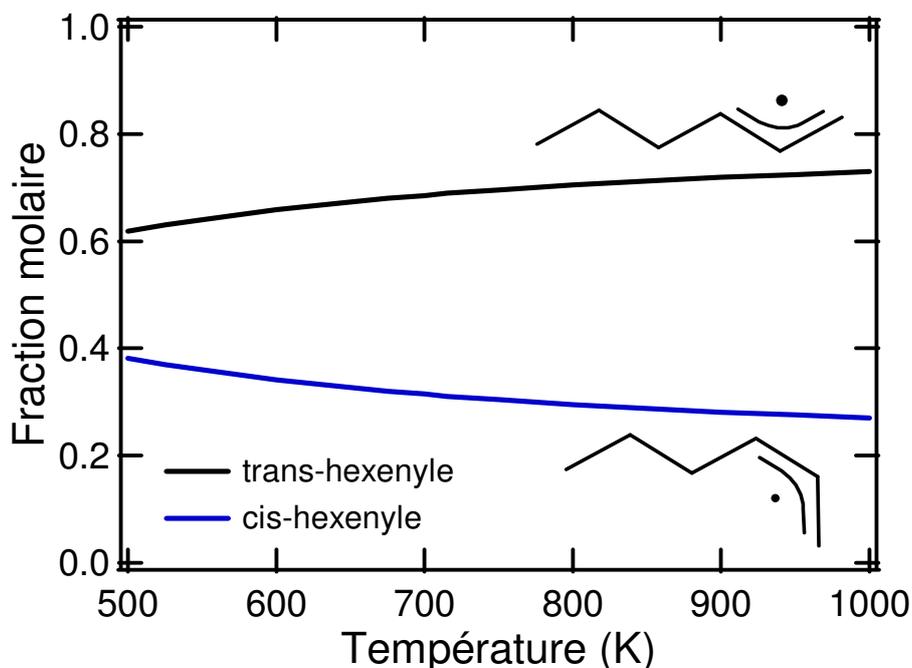


Figure IV-3. Composition à l'équilibre en fraction molaire des conformations *cis/trans*-hexényle.

D'après la **Figure IV-3** ci-dessus, on constate que si l'équilibre est atteint, les deux conformations devraient être prises en compte dans un modèle cinétique détaillé de combustion du 1-hexène. Cependant, étant donné la durée de vie plutôt courte des radicaux dans le milieu réactionnel et la barrière d'inter conversion relativement importante de 15,9 kcal mol⁻¹, on peut se demander si l'équilibre peut être atteint en partant du 1-hexène qui n'admet pas de conformations *cis* et *trans*. D'autre part, il convient de se demander si les conformations *cis* et *trans* peuvent être formées spontanément à partir du 1-hexène puis, éventuellement, passer de l'une à l'autre en passant par l'état de transition d'inter-conversion. Nous émettons ici l'hypothèse que les radicaux hex-1-èn-3-yle *cis* et *trans* peuvent être formés directement à partir du 1-hexène. Cette hypothèse, basée sur un raisonnement des conformations « parents » du 1-hexène est résumée dans la **Figure IV-4**. La conformation la plus stable du 1-hexène, noté « *pré-trans* » peut passer facilement vers l'autre conformation, notée « *pré-cis* » par rotation autour de la liaison C-C qui est concomitante à la double liaison, avec une barrière énergétique de seulement 2 kcal mol⁻¹. Les réactions d'arrachage des atomes d'hydrogènes allyliques sur ces deux pré-conformations conduiront aux radicaux hex-1-èn-3-yle dans les conformations *cis* et *trans*. Comme l'indique la **Figure IV-4**, ces deux conformations du radical peuvent également s'inter-convertir.

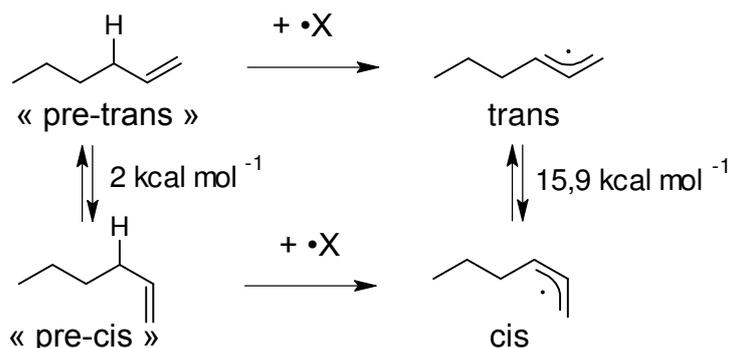


Figure IV-4. Pré-conformation cis/trans de 1-hexène et formation des radicaux hex-1-3-yle cis et trans.

Le mécanisme envisagé dans la **Figure IV-4** a été vérifié dans un travail de recherche effectué dans le cadre du Projet de Recherche et Développement de L. Shernetsky, élève ingénieur de dernière année à l'ENSIC. Le sujet de cette étude portait sur la modélisation de la combustion du 1-hexène et était focalisé sur la prise en compte explicite des conformations *pré-cis* et *pré-trans* du 1-hexène et *cis* et *trans* du radical hex-1-èn-3-yle. Les résultats de ces travaux ont montré que la prise en compte des conformations « parents » du 1-hexène conduisait bien aux deux conformations du radical stabilisé par résonance qui elles même s'inter-convertissaient dans des conditions de combustion à basse température. En conclusion, des proportions très proches de celles à l'équilibre sont atteintes (**Figure IV-3**) pour les deux conformations du radical hex-1-èn-3-yle.

Le calcul des constantes d'équilibre (CBS-QB3/1-DHR-U) entre les conformations parents du 1-hexène montre que ces deux conformations sont présentes avec un rapport d'environ 60% pour le conformère *pré-trans* et de 40% pour le conformère *pré-cis* (**Figure IV-5**), dans le domaine de température de 500 à 1000 K.

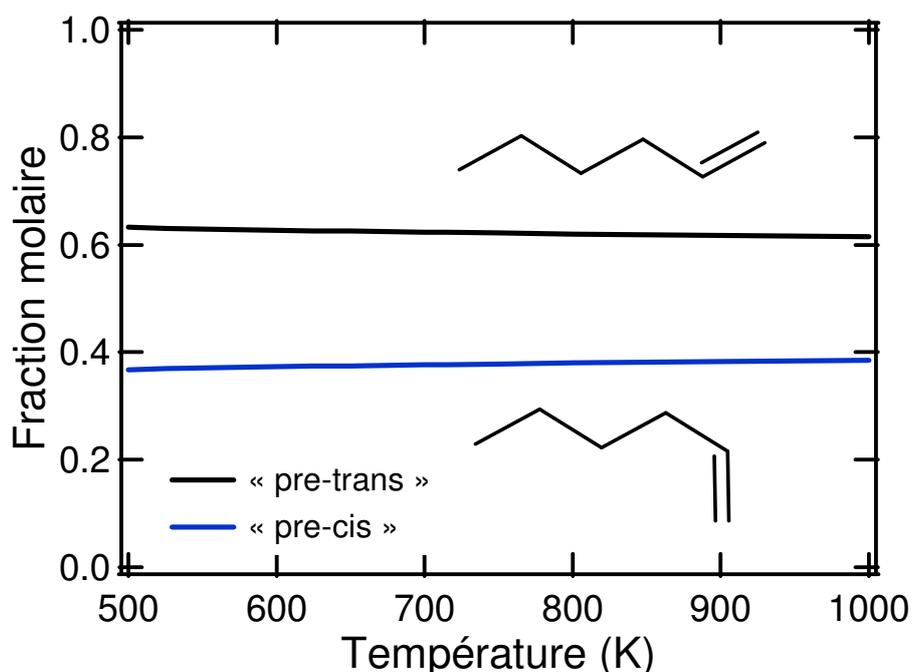


Figure IV-5. Composition à l'équilibre en fraction molaire des pré-conformations de 1-hexène en fonction de la température.

On constate sur la **Figure IV-5** que les deux conformations « parents » du 1-hexène coexistent dans le milieu réactionnel dans des proportions proches. Ceci n'est pas étonnant étant donné que la rotation autour de la liaison C-C concomitante à la double liaison est proche d'un rotor libre.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que la réactivité des radicaux hex-1-èn-3-yle *cis* et *trans* n'est pas équivalente lors de leur addition sur O₂. Dès lors, il apparaîtra que les flux de consommation tendront à favoriser l'inter-conversion *cis-trans*.

La **Figure IV-6** présente les quatre radicaux allylperoxy pouvant être formés à partir des quatre radicaux discernables hex-1-èn-3-yle. Les voies de décomposition des ces radicaux seront présentées et étudiées dans ce chapitre. Notons une complexité supplémentaire qui apparaît dans cette figure : la formation de complexes de Van der Waals. Ces complexes sont définis comme des systèmes moléculaires dans lesquels les fragments moléculaires sont maintenues unis par des forces autres que des liaisons covalentes. Ainsi l'addition du radical stabilisé par résonance sur O₂ se fait en deux étapes : formation d'un complexe de Van der Waals via une réaction sans barrière d'activation, puis addition (élémentaire) sur O₂ au sein du complexe au travers un état de transition bien défini sur la surface d'énergie potentielle.

Olivella et Solé (2003) ont été les premiers à démontrer l'existence de ces complexes dans le cas de la réaction allyle + O₂ au niveau RCCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//UMP2/6-311+G(3df,2p). Notons que les autres auteurs qui se sont intéressés aux systèmes allyle + O₂ [*Lee et Bozzelli (2005)*] et méthylallyle + O₂ [*Dibble et al. (2012)*] ne mentionnent pas la présence de ces complexes dans leurs résultats.

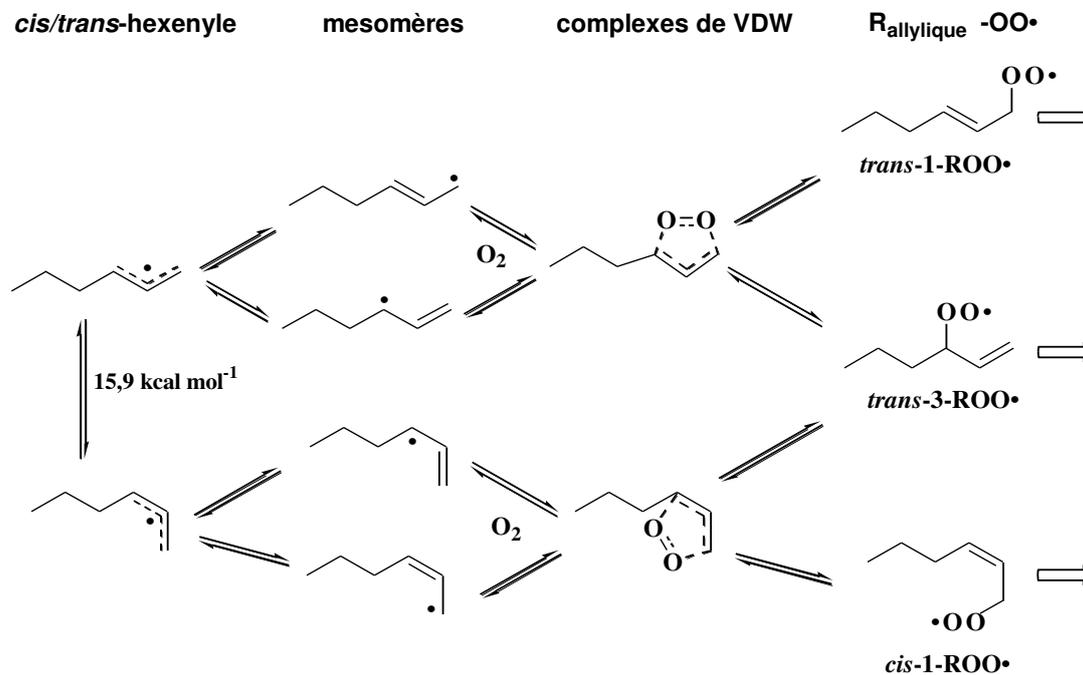


Figure IV-6. Présentation des mécanismes de départ de l'oxydation de hex-1-èn-3-yle à partir de la métathèse de radicaux *cis/trans*-hexènyle.

Notons que seuls deux complexes de Van der Waals, sont mis en évidence sur la surface d'énergie potentielle. Ainsi, lorsque l'O₂ approche d'une conformation donnée du radical hex-1-èn-3-yle, un seul complexe pré-réactif se forme. A partir de ce complexe, une liaison C-O peut se former entre un atome d'oxygène et les carbones 1 ou 3 du radical hex-1-

èn-3-yle. Olivella et Solé (2003) ont montré que ce mécanisme permet d'expliquer les mécanismes de migrations de la fonction peroxy dans les radicaux de type allylperoxy. En effet, sur la **Figure IV-6**, il apparaît qu'un passage de *trans*-1-ROO• à *trans*-3-ROO• peut s'effectuer en deux étapes élémentaires impliquant un complexe de Van der Waals. La **Figure IV-7** illustre le mécanisme élémentaire conduisant au radical *trans*-3-ROO• à l'aide de géométries optimisées au niveau B3LYP/cbsb7.

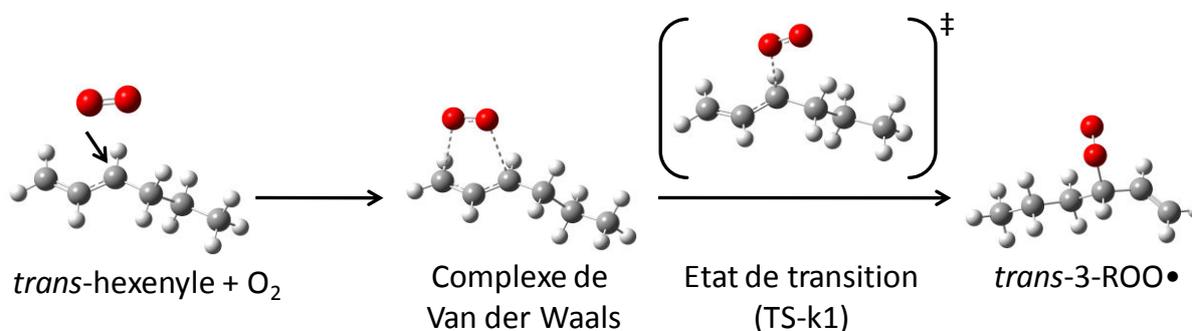
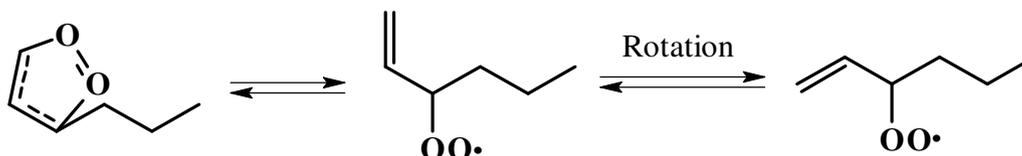


Figure IV-7. Mécanisme de réaction d'addition d'oxygène sur le radical *trans*-hexényle conduisant à la formation du radical *trans*-3-peroxyhexèn-1-yle (*trans*-3-ROO•).

La formation du complexe s'effectue sans barrière d'énergie potentielle, puis un état de transition peut être optimisé pour la réaction élémentaire d'addition (TS-k1) conduisant à la formation du radical peroxy. Notons que sur la **Figure IV-6**, il apparaît que ce radical *trans*-3-ROO• peut être formé à partir des deux complexes de Van der Waals. Si dans le cas du complexe pré-réactif formé à partir du radical *trans*, il est aisé de considérer la formation de ce radical *trans*-3-ROO•, sa formation à partir du complexe pré-réactif *cis* paraît moins évidente. Dans la **Figure IV-6**, nous avons simplifié le mécanisme en négligeant la rotation de la liaison C-C concomitante à la liaison π :



Nous avons vu que la barrière de torsion de l'étape de rotation est de 2 kcal mol⁻¹ et peut donc être considérée comme très proche d'un rotor libre. De plus, dans la suite de ce chapitre, les rotations internes des liaisons C-C et C-O seront traitées de manière systématique par la méthode 1-DHR-U, intégrant de ce fait les rotamères de la liaison traitée dans la fonction de partition. Notons également qu'un soin particulier a été porté au traitement de rotors lorsque deux conformations de rotation ont été distinguées. Par exemple, dans la **Figure IV-5**, les fonctions de partition des géométries pré-*trans* et pré-*cis* ont été calculées en corrigeant les rotations internes de toutes les liaisons sigma **sauf** la liaison pour laquelle la torsion permet de passer d'une conformation à une autre. Cette méthode permet d'éviter de mélanger les conformations que l'on veut distinguer dans la fonction de partition.

2. Surfaces d'énergie potentielle calculées

Dans cette partie, nous présenterons d'abord les résultats obtenus du point de vue de l'énergie potentielle à 0 K. Les voies de décomposition unimoléculaires prépondérantes des radicaux allylperoxydes seront celles mettant en jeu des chemins réactionnels se situant sous le niveau d'énergie d'entrée des réactifs (hex-1-èn-3-yle + O₂). Cela nous conduit à présenter des surfaces où les énergies potentielles se réfèrent à ces réactifs. Ces résultats seront ensuite utilisés pour calculer les grandeurs thermocinétiques.

La surface d'énergie potentielle (SEP) à 0 K, pour l'ensemble des réactions qui permettent d'accéder aux radicaux R_{allylique}-OO•, est présentée dans la **Figure IV-8**. Dans ce diagramme d'énergie, les états de transition (TS) sont représentés explicitement. TS-k1 et TS-k2 permettent d'accéder aux radicaux *trans*-3-ROO• et *trans*-1-ROO• respectivement, après l'addition de l'oxygène sur le radical *trans*-hexènyle et en passant par le complexe de Van der Waals noté *trans*-VDW. TS-k3 et TS-k4 permettent d'accéder aux radicaux *trans*-3-ROO• et *cis*-1-ROO• respectivement en passant par *cis*-VDW après l'addition de l'oxygène sur le radical *cis*-hexènyle. Dans ce diagramme, le TS de passage *cis-trans* est également représenté avec comme caractéristique un angle dièdre correspondant à la rotation C-C de 90 degrés.

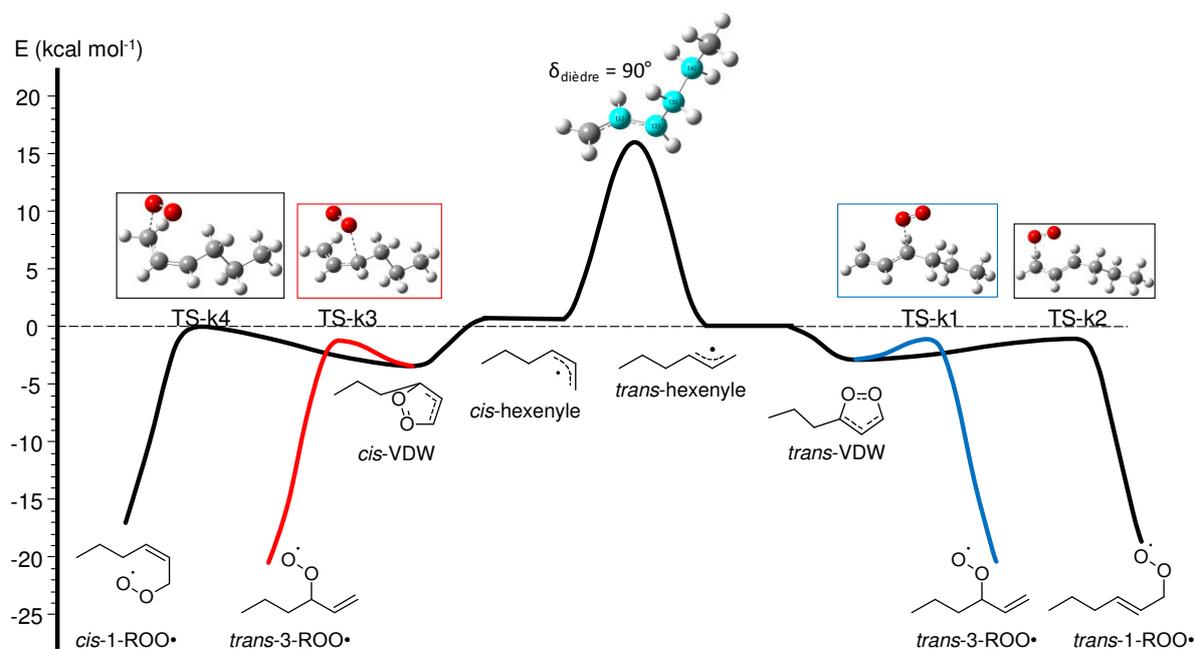


Figure IV-8. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions d'addition d'oxygène sur les radicaux *cis/trans*-hexènyle obtenue au niveau CBS-QB3.

On constate que les radicaux peroxydes obtenus à partir de l'hex-1-èn-3-yle sont interconnectés de façon complexe. Par exemple, le radical *trans*-1-ROO• peut conduire au radical *trans*-3-ROO• en deux étapes élémentaires en passant par le complexe *trans*-VDW. D'un point de vue énergétique, il apparaît que le radical *trans*-hexènyle est plus stable que la conformation *cis* de 0,7 kcal mol⁻¹ mais que ces deux conformations restent proches en énergie. Les deux complexes de Van der Waals sont également proches en énergie, avec le complexe *cis*-VDW plus stable de 0,5 kcal mol⁻¹. Le radical *trans*-3-ROO• se situe 20,4 kcal mol⁻¹ sous l'énergie d'entrée des réactifs et constitue le radical allylperoxyde le plus stable. Les radicaux *trans*-1-ROO• et *cis*-1-ROO• possèdent des énergies supérieures de, respectivement, 1,7 et 3,4 kcal mol⁻¹ par rapport au *trans*-3-ROO•. Une différence d'énergie semblable à celle

calculée entre *trans*-3-ROO• et *cis*-1-ROO• a été calculée par *Dibble et al. (2012)* dans le cas du système *trans/cis*-butenyle + O₂ (1,0 kcal mol⁻¹).

Dans ce chapitre, nous allons détailler les réactions de décomposition unimoléculaire de chaque radical allylperoxyde de façon individuelle, afin d'essayer de rendre la présentation de ce chapitre plus claire. Comme nous l'avons indiqué, ces radicaux allylperoxydes sont interconnectés, notamment, par les complexes de Van der Waals. Ces connexions seront négligées dans les SEP présentées, mais seront incluses et discutées dans les simulations qui clôtureront ce chapitre.

La SEP correspondant à la décomposition du radical *trans*-1-ROO• sera d'abord présentée, puis nous discuterons de la décomposition du radical *trans*-3-ROO• et finalement les voies de dégradation du radical *cis*-1-ROO• seront détaillées. Toutes ces SEP ont été calculées, dans ce travail, à partir de la méthode CBS-QB3. Des scans relaxés des liaisons sigma C-C et C-O ont été effectués systématiquement au niveau B3LYP/6-311G(d,p) et ont permis d'identifier le minimum global pour chaque structure moléculaire considérée. Notons, qu'il est indispensable d'explorer un chemin réactionnel donné jusqu'aux produits de sortie (décomposition bimoléculaire du radical allylperoxyde ou de ses isomères) afin de s'assurer que les processus envisagés restent intégralement sous ou au niveau de la voie d'entrée. Etant donnée la zone de température d'intérêt de cette étude, les voies mettant en jeu des minima et points selles d'énergies supérieures au niveau d'énergie des réactifs (hex-1-èn-3-yle + O₂) seront défavorisées par rapport à la décomposition inverse du radical allylperoxyde qui sera favorisée, de fait, en énergie mais également en entropie. En effet, le facteur pré-exponentiel d'une réaction de β-scission (allylperoxyde → allyle + O₂) est plus élevé que celui d'une isomérisation, et dans une moindre mesure que celui d'une élimination de HO₂•, qui sont les étapes initiales de décomposition d'un radical peroxyde.

2.1. *trans*-1-ROO•

La **Figure IV-9** présente la SEP à 0 K pour la décomposition unimoléculaire du radical *trans*-1-peroxyhexèn-2-yle (*trans*-1-ROO•).

Il convient d'abord de noter que l'isomérisation à 7 centres impliquant l'arrachage de l'atome d'hydrogène allylique n'est pas possible pour la conformation *trans* du radical *trans*-1-ROO•. En effet, l'état de transition correspondant à cette réaction ne peut être atteint que lors de l'addition de la conformation *cis* du radical hex-1-èn-3-yle sur O₂, conduisant au radical *cis*-1-ROO•. En effet, cette isomérisation nécessiterait le passage de *trans*-1-ROO• à *cis*-1-ROO• par la rotation, très difficile, autour de la double liaison. Dès lors, trois types de réaction peuvent être envisagés pour le radical allylperoxyde de la **Figure IV-9** : isomérisation (à 4, 5 et 6 centres), élimination de HO₂• et cyclisation menant à la création d'un radical dioxolanyle substitué.

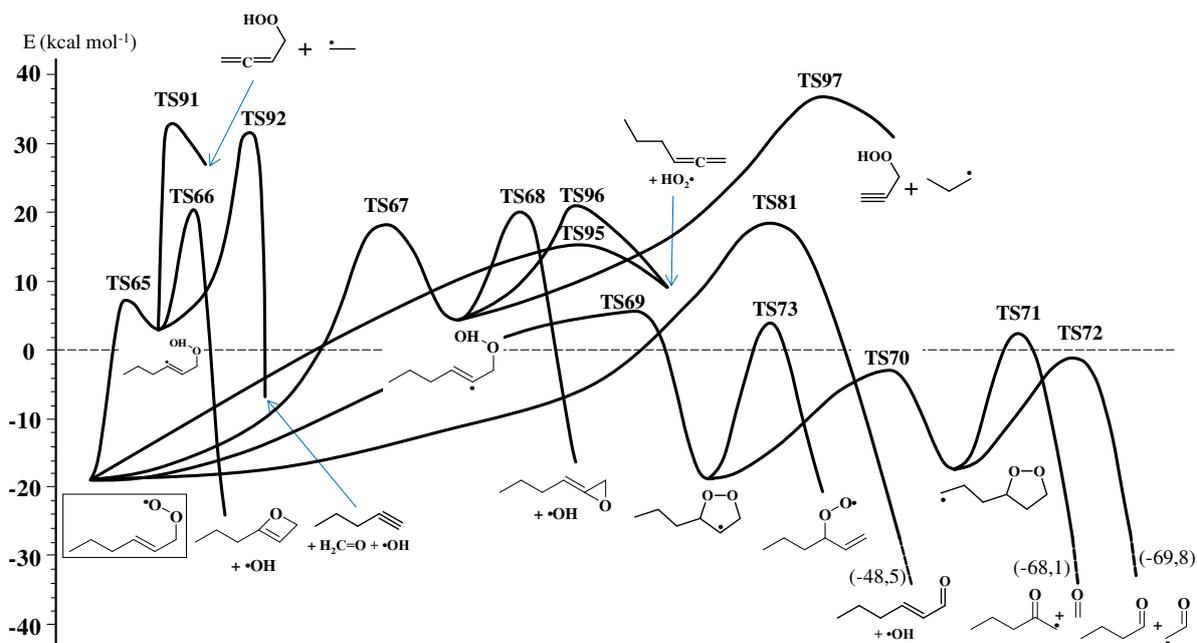


Figure IV-9. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical *trans*-1-peroxyhexèn-2-yle (*trans*-1-ROO•).

Parmi les trois isomérisations envisagées, une inclut le transfert d'un atome H allylique et deux l'arrachage interne d'atomes H vinyliques. Comme attendu, le transfert de H vinyliques n'est pas favorable d'un point de vue énergétique avec des barrières calculées de 26,2 et 37,5 kcal mol⁻¹ pour les isomérisations passant par un TS à 6 (TS65) et à 5 centres (TS67), respectivement. Ces barrières restent donc au dessus de l'énergie d'entrée des réactifs de plus de 5 kcal mol⁻¹. De plus, ces processus conduisent à des radicaux •QOOH vinyliques, situés au dessus de la voie d'entrée, dont les réactions de décomposition en éthers cycliques (TS66 et TS68) ou par β -scissions (TS91, TS92, TS96 et TS97) se situent plus de 20 kcal mol⁻¹ au dessus des réactifs initiaux. Le transfert interne d'un atome d'hydrogène allylique, au travers un état de transition à 4 centres (TS81) nécessite de franchir une barrière d'énergie de 18,4 kcal mol⁻¹ au dessus de la voie d'entrée. La tension de cycle générée dans l'état de transition défavorise donc cette réaction malgré le caractère allylique de l'atome d'hydrogène transféré. Notons qu'au niveau de calcul d'optimisation de la géométrie de la méthode CBS-QB3 (B3LYP/6-311G(d,p)) l'état de transition de ce processus conduit directement au 2-hexènal et au radical hydroxyle. D'après la **Figure IV-9**, on constate que les voies de décomposition du radical *trans*-1-ROO•, initiées par des isomérisations, mettent en jeu des barrières d'énergie se situant largement au dessus du niveau de la voie d'entrée *trans*-hexènyle + O₂. Il peut être anticipé que ces chemins réactionnels seront négligeables par rapport à la décomposition inverse du radical *trans*-1-ROO• en *trans*-hexènyle et O₂. Les simulations cinétiques abordées à la fin de ce chapitre confirmeront cette hypothèse.

L'élimination de HO₂•, conduisant au 1,2-hexadiène (TS95), implique l'arrachage interne d'un atome d'hydrogène vinylique par le groupe peroxy et nécessite donc de franchir une barrière d'énergie importante, se situant à 15,4 kcal mol⁻¹ au dessus de la voie d'entrée. Dans des conditions de basse température, une telle quantité d'énergie sera trop importante pour que ce processus joue un rôle.

Le troisième type de réaction, présenté sur la **Figure IV-9**, implique l'addition interne du radical *trans*-1-ROO• sur la double liaison (TS69). Cette réaction met en jeu une énergie d'activation de 6,0 kcal mol⁻¹ au dessus de l'énergie de la voie d'entrée. Notons que *Dibble et*

al. (2012) et Olivella et Solé (2003) ont étudié théoriquement ce processus de cyclisation pour les petits radicaux stabilisés méthylallyle et allyle. Dans le cas de ces petits radicaux, la seule réaction possible de décomposition du radical dioxanyle formé consiste en l'ouverture du cycle, par β -scission de la liaison C-O, conduisant à la formation d'un radical allylperoxyyle. Une réaction similaire est présentée dans la **Figure IV-9** impliquant l'état de transition TS73 qui conduit au radical allylperoxyyle *trans*-3-ROO•. Ce chemin réactionnel, impliquant un état de transition ayant une énergie de 4,2 kcal mol⁻¹ au dessus des réactifs, constitue une voie alternative au passage par le complexe de Van der Waals pour l'isomérisation du radical *trans*-1-ROO• en *trans*-3-ROO•. Le fait d'examiner un alcène plus long que le propène et le butène autorise d'envisager une autre voie de décomposition du radical dioxanyle mettant en jeu un transfert d'un atome d'hydrogène porté par la chaîne alkyle latérale du cycle via un état de transition cyclique à 6 centres (TS70). L'état de transition possède une énergie de 15,9 kcal mol⁻¹ par rapport au radical dioxanyle se situant sous la voie d'entrée. Deux chemins réactionnels ont été envisagés pour la dégradation du radical dioxanyle. Sur la **Figure IV-9**, seule sont présentées les étapes limitantes qui consistent en des transferts internes d'atomes d'hydrogène. Ces processus mettent en jeu des états de transition bicycliques. Le point selle TS71 implique un bicyclic de type spiro composé de deux cycles à 5 atomes et se situe 2,7 kcal mol⁻¹ au dessus de la voie d'entrée. L'état de transition TS72 se trouve quand à lui légèrement sous le niveau d'énergie des réactifs (-0,8 kcal mol⁻¹) et possède une structure moléculaire similaire à celle du bicyclo[4,2,1]nonane (deux cycles à 5 et à 7 centres). Les voies de décomposition des intermédiaires réactionnels issus de ces deux isomérisations ont été globalisées et impliquent toutes les deux la rupture facile de la liaison O-O du cycle. Le chemin réactionnel mettant en jeu la cyclisation interne du radical allylperoxyyle *trans*-1-ROO• suivi du transfert d'un atome d'hydrogène via le bicyclic de l'état de transition TS72 dans le radical dioxanyle, conduisant au butanal et au radical acétyle constitue la voie de décomposition la plus basse en énergie du radical *trans*-1-ROO•. L'état de transition possédant l'énergie la plus haute sur ce chemin réactionnel se situant 6,0 kcal mol⁻¹ au dessus de la voie d'entrée. Cette voie met donc en jeu une énergie défavorable par rapport à la décomposition inverse du radical allylperoxyyle en hexènyle et O₂.

2.2. *trans*-3-ROO•

Le second radical allylperoxyyle que nous allons étudier est le *trans*-3-ROO•. Nous avons vu que ce radical peut être formé directement à partir de l'addition des radicaux hex-1-èn-3-yle, dans les conformations *cis* et *trans*, sur O₂. De plus, ce radical peut être formé par isomérisation des radicaux allylperoxyyles *trans*-1-ROO• et *cis*-1-ROO• via les complexes de Van der Waals ou des radicaux de type dioxanyles (**Figure IV-8** et **Figure IV-9**). Un intérêt particulier pour ce radical peut être également souligné dans l'optique de savoir si l'allongement de la chaîne du radical stabilisé par résonance permet d'atteindre des voies de décomposition demeurant sous l'énergie d'entrée des réactifs. La structure de ce radical permet en effet d'envisager les voies de décomposition unimoléculaires traditionnellement les plus favorables, initiées par des isomérisations à 6 centres.

Nous verrons que la SEP de décomposition de ce radical est particulièrement complexe car elle met en jeu un grand nombre de voies interconnectées. Nous avons choisi de présenter les résultats concernant ce radical allylperoxyyle en découpant la SEP globale en plusieurs SEP, avec comme critère de division, l'étape initiale d'isomérisation du radical allylperoxyyle. Nous discuterons d'abord la SEP où l'isomérisation met en jeu le transfert de H

vinyliques. Ensuite, les SEP où l'étape initiale est une isomérisation impliquant des états de transition cycliques à 4, 5, 6 et 7 centres seront discutées successivement.

2.2.1. Isomérisation de H-vinyle

La **Figure IV-10** montre la surface d'énergie potentielle à 0 K pour la décomposition du radical *trans*-3-ROO• associés aux réactions d'isomérisation par transfert d'atomes d'hydrogène de type vinylique.

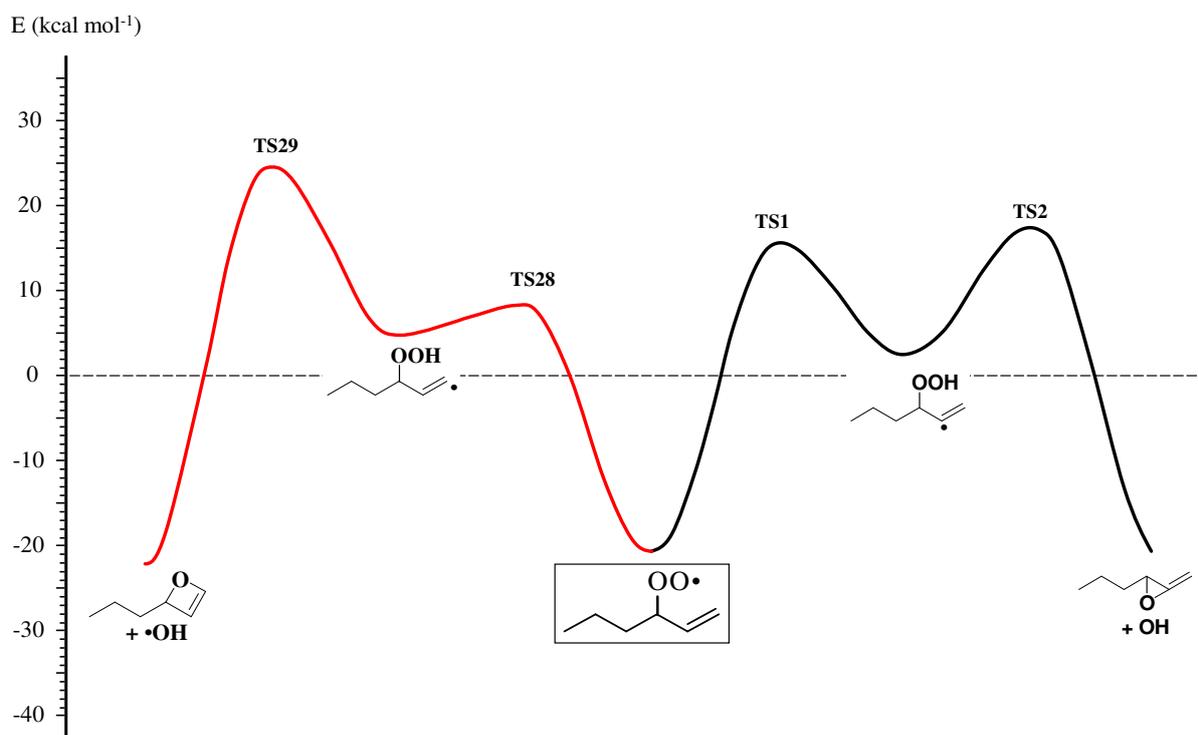


Figure IV-10. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical *trans*-3-peroxyhexèn-1-yle (*trans*-3-ROO•) associés à la réaction d'isomérisation de H-vinyle. Isomérisation à 5 centres (trait noir) et à 6 centres (trait rouge).

Ces réactions sont similaires aux réactions d'isomérisation du radical *trans*-1-ROO•, où l'arrachage de l'hydrogène de type vinylique se fait avec des barrières de 31,6 kcal mol⁻¹ pour le TS à 5 centres (TS1) et de 28,9 kcal mol⁻¹ quand le TS est de 6 centres. Les radicaux •QOOH formés se situent au dessus de la voie d'entrée et leurs réactions de décomposition en éthers cycliques mettent en jeu des énergies supérieures à 15 kcal mol⁻¹. Il peut être noté que seules les réactions de décomposition en éthers cycliques sont présentées sur la **Figure IV-10**. Les processus de β-scission nécessitent de franchir des barrières d'énergie potentielle plus élevées que celles de formation des éthers cycliques, comme on peut le constater sur la **Figure IV-9**. Etant donné les énergies mises en jeu pour ces processus initiés par le transfert d'un atome d'hydrogène vinylique, ces derniers peuvent être négligés devant la réaction inverse de la formation du radical *trans*-3-ROO•. Les simulations présentés à la fin de ce chapitre incluront ces réactions et confirmerons que ces processus peuvent être négligés.

2.2.2. Isomérisation à 4 centres

Le radical *trans*-3-ROO• peut se décomposer par isomérisation avec un état de transition à 4 centres suivant le mécanisme présenté sur la **Figure IV-11**. En général, ce type de réaction peut être négligé car la tension de cycle générée dans l'état de transition est importante et conduit à une énergie d'activation élevée. Ici, le caractère allylique de l'atome d'hydrogène transféré, qui tendra à diminuer les barrières d'énergie, nous a conduit à inclure cette réaction dans les voies potentielles de décomposition du radical allylperoxy *trans*-3-ROO•.

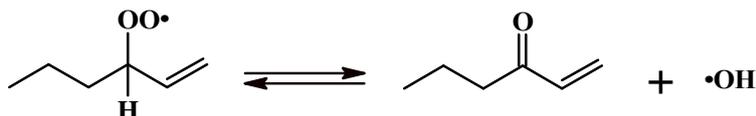


Figure IV-11. Réaction d'isomérisation à 4 centres du radical *trans*-3-peroxyhexèn-1-yle (*trans*-3-ROO•).

Comme dans le cas du TS81 de la **Figure IV-9**, l'état de transition de transfert d'hydrogène conduit directement aux produits de β -scission du •QOOH que l'on pourrait postuler. La barrière d'énergie calculée est de 36,6 kcal mol⁻¹ par rapport à *trans*-3-ROO•, proche de celle calculée pour la réaction similaire de *trans*-1-ROO• (TS81, 37,1 kcal mol⁻¹). Ce processus n'est donc pas favorisé d'un point de vue énergétique, car la barrière d'énergie reste largement au-dessus de l'énergie d'entrée des réactifs (TS3 dans la **Figure IV-12**).

2.2.3. Isomérisation de H-alkylique à 5 centres

Le transfert d'atome d'hydrogène alkylique via un état de transition cyclique à 5 atomes constitue la première isomérisation possible sur la chaîne alkyle, hors du motif de base de type allyle. La longueur de la chaîne alkyle autorise également des processus similaires à 6 et 7 centres qui seront discutés dans les paragraphes suivants.

La **Figure IV-12** présente la surface d'énergie potentielle de la décomposition du radical *trans*-3-ROO• initiée par la réaction d'isomérisation impliquant un état de transition à 5 centres (TS5). Il peut être d'abord noté que cette réaction implique une barrière d'énergie se situant 11,1 kcal mol⁻¹ au dessus du niveau d'entrée des réactifs. Cette étape initiale paraît donc peu favorable comparée à la dissociation du radical allylperoxy *trans*-3-ROO• en hexène et O₂.

Le radical •QOOH, formé par l'isomérisation impliquant le TS5, se situe 5,8 kcal mol⁻¹ sous la voie d'entrée. Il peut se décomposer unimoléculairement selon les processus classiques de formation d'éther cyclique et de β -scission, mais également par des fermetures de cycle de type *endo* ou *exo*. On constate que toutes ces voies de dégradation mettent en jeu des énergies supérieures à celle de hex-1-èn-3-yle + O₂.

La décomposition en 2-éthényle-3-éthoxyrane + •OH (TS7) constitue la voie de sortie la plus basse pour le radical •QOOH qui fait face à une barrière d'énergie de 8,9 kcal mol⁻¹. La coupure de la liaison C-O par β -scission, conduisant au 1,3-hexadiène et HO₂• (TS6) possède une énergie d'activation comparable de 11,7 kcal mol⁻¹. Du point de vue du radical •QOOH de la **Figure IV-12**, ces énergies d'activation sont peu élevées, mais d'un point de vue plus global on constate qu'elles restent au dessus de la voie d'entrée à hauteur de quelques kcal mol⁻¹. On constate également ici que l'étape limitante, en énergie potentielle, de

ces chemins réactionnels est l'isomérisation (TS5) qui met en jeu une barrière élevée par rapport à la voie d'entrée.

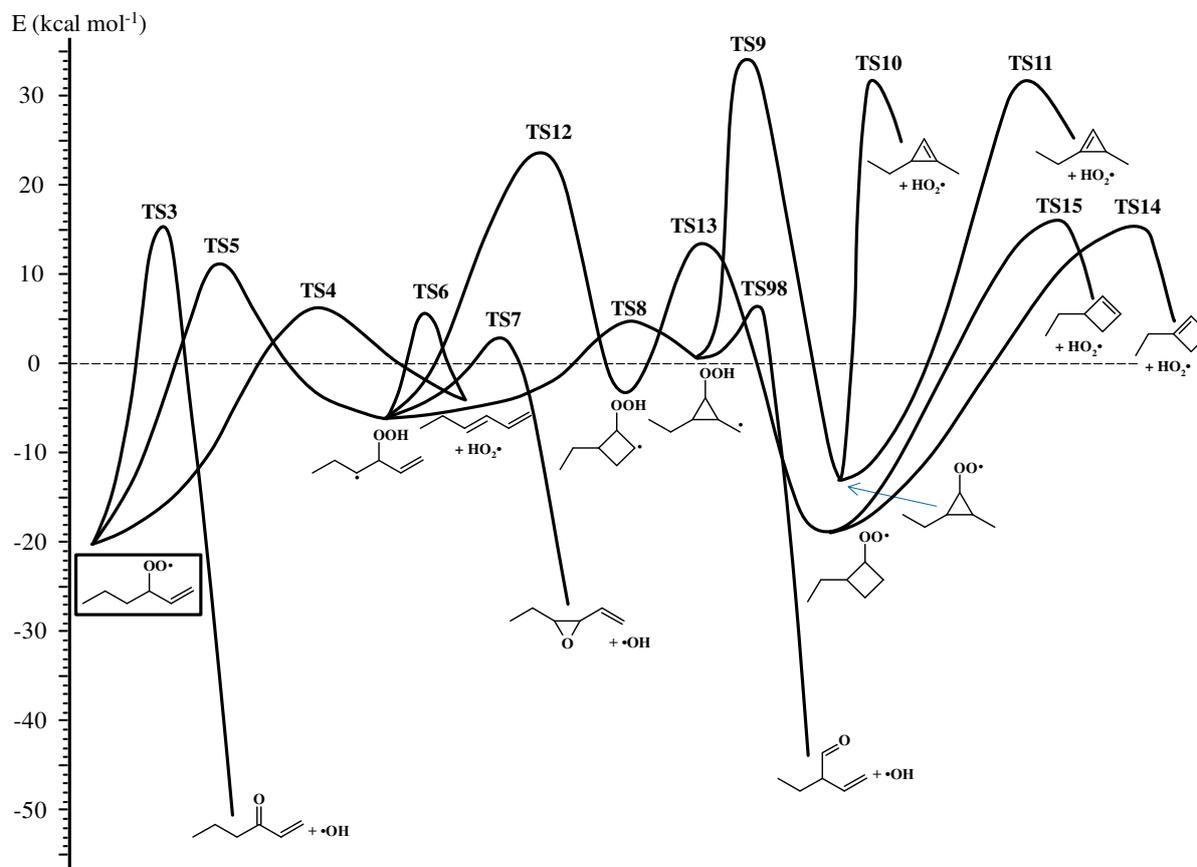


Figure IV-12. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical *trans*-3-peroxyhexèn-1-yle (*trans*-3-ROO•) associées à la réaction d'isomérisation de H-alkylique avec un TS à 5 centres.

Un point particulier à remarquer ici concerne les réactions d'isomérisation par fermeture de cycle, ces réactions sont spécifiques aux radicaux alkényles qui peuvent être trouvés comme intermédiaire dans la combustion de cyclanes par ouverture *endo* ou *exo* des radicaux cycloalkyles [Sirjean (2007)]. A notre connaissance, les réactions de fermeture de cycle des radicaux hydroperoxyalkényles ne sont pas prises en compte dans les modèles d'oxydation d'alcènes publiés dans la littérature. Il peut être noté que les réactions de fermeture *endo* nécessitent une énergie d'activation supérieure à celles de type *exo* [Sirjean (2007)]. Ce constat est vérifié dans la **Figure IV-12** où la fermeture *endo*, conduisant à la formation du radical 3-éthyl-2-hydroperoxycyclobutyle (TS12), se fait plus difficilement que la fermeture *exo* vers le 2-éthyl-3-méthylcyclopropylperoxy (TS8) avec des barrières d'énergie de respectivement 29,8 et 10,8 kcal mol⁻¹ par rapport au •QOOH.

Etant donné le niveau d'énergie élevé pour le radical 3-éthyl-2-hydroperoxycyclobutyle, issu de la fermeture *endo* (TS12), il n'est pas surprenant de constater que ses voies de décomposition unimoléculaires nécessitant des énergies importantes. Celles-ci impliquent un transfert d'hydrogène (TS13) menant à la formation d'un radical 3-éthyl-2-cyclobutylperoxy qui à son tour peut conduire à l'éthylcyclobutène par élimination de HO₂•. Les valeurs élevées d'énergies mises en jeu montrent que ces voies sont totalement négligeables. Les voies de décomposition de ce radical n'ont donc pas été explorées de manière approfondies.

La fermeture *exo* du radical •QOOH en 2-éthyl-3-méthylcyclopropylperoxy, via le TS8, nécessite de franchir une barrière d'énergie de 10,8 kcal mol⁻¹. La réaction d'ouverture *exo* de la liaison C-C se trouvant alors au pied du groupe C-OOH, conduit à la formation du 2-éthylbut-3-énale et •OH. Comme pour l'état de transition TS3, l'intermédiaire réactionnel mettant en jeu un centre radicalaire sur le carbone portant le groupement hydroperoxyde n'est pas stable à notre niveau de calcul. Dès lors, l'état de transition TS98 conduit directement aux produits bimoléculaires. Ce chemin réactionnel est le plus bas pour la décomposition du radical •QOOH formé par isomérisation du radical *trans*-3-ROO•. Il peut être noté que des voies alternatives de décomposition ont été envisagées, impliquant un transfert d'hydrogène du groupe hydroperoxyde vers le cycle de type cyclopropane (TS9). Ce mécanisme met en jeu un point selle possédant l'énergie potentielle la plus élevée de la **Figure IV-12** et ne jouera aucun rôle dans la décomposition du radical *trans*-3-ROO•.

Sur la **Figure IV-12**, la réaction d'élimination de HO₂•, conduisant au 1,3-hexadiène et O₂ est également présentée (TS4). Ce processus est compétitif avec l'isomérisation à 5 centres car l'état de transition correspondant se situe 6,3 kcal mol⁻¹ au dessus du niveau d'énergie des réactifs (contre 11,1 kcal mol⁻¹ pour l'isomérisation). Cette voie est donc la plus basse en énergie de la SEP présentée dans la **Figure IV-12**.

2.2.4. Isomérisation de H-alkylique à 6 centres

La **Figure IV-13** présente la surface d'énergie potentielle de la décomposition du radical *trans*-3-ROO• initiée par l'isomérisation par transfert interne d'un hydrogène alkylique avec un état de transition à 6 centres.

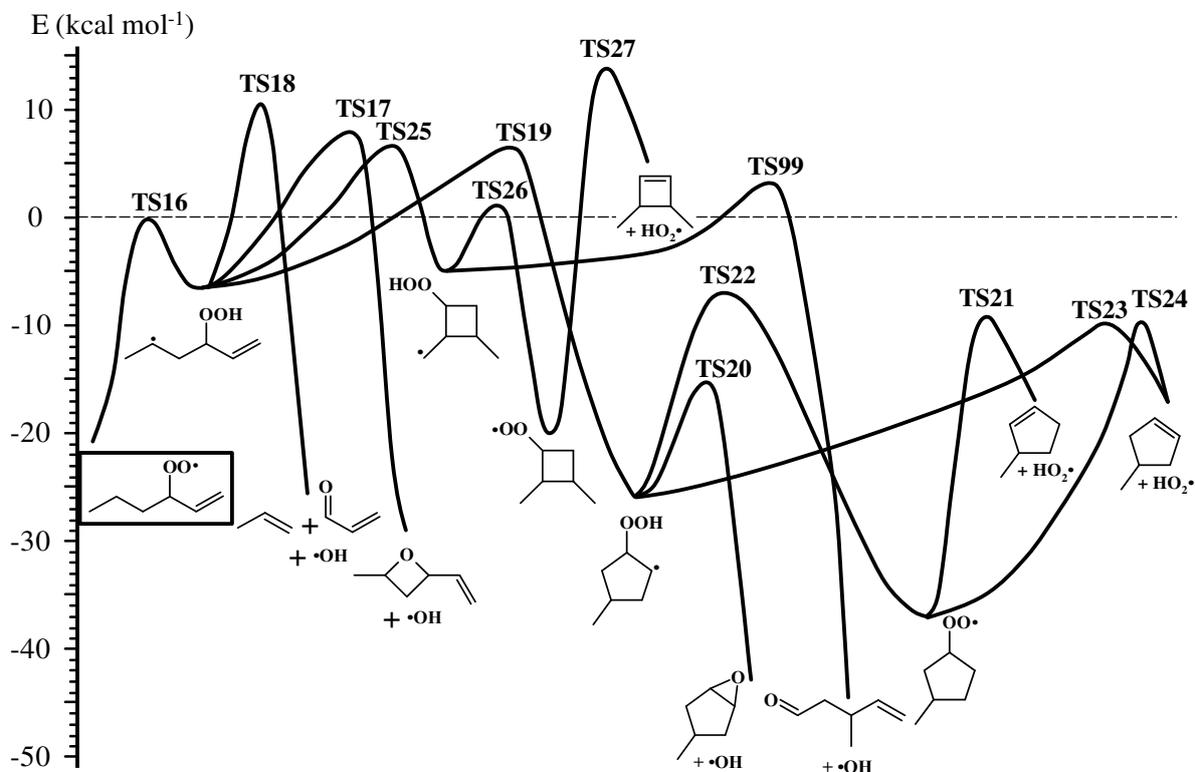


Figure IV-13. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical *trans*-3-peroxyhexèn-1-yle (*trans*-3-ROO•) associées à la réaction d'isomérisation avec un TS à 6 centres.

On constate que la réaction d'isomérisation à 6 centres (TS16) est favorable d'un point de vue énergétique car le point selle se situe au niveau de la voie d'entrée, avec une barrière d'énergie de 20,7 kcal mol⁻¹ par rapport au radical *trans*-3-ROO•. Cette barrière d'énergie favorable est attendue étant donnée la nature de l'atome hydrogène arraché (H-alkylique secondaire) et la faible tension de cycle caractéristique de ce type de processus. Le radical •QOOH produit par cette isomérisation (TS16) se situe également sous la voie d'entrée. Cependant, la faible exothermicité de la réaction d'addition du *trans*-hex-1-èn-3-yle sur O₂, comparé à celle d'un radical alkyle, conduit à ce que l'énergie de ce radical •QOOH soit proche du niveau d'énergie des réactifs (-6,1 kcal mol⁻¹). En conséquence, il n'est pas surprenant de constater que ses chemins réactionnels de dégradation mettent en jeu des énergies supérieures à celle des réactif hex-1-èn-3-yle + O₂.

On retrouve les processus classiques de décomposition des radicaux hydroperoxyalkényles : β -scission, formation d'éther cyclique et fermeture de cycle. La β -scission de la liaison C-C conduit à la formation du propène, de l'acroléine et •OH (TS18), avec une barrière de 11,0 kcal mol⁻¹ au dessus de la voie d'entrée. Plusieurs facteurs contribuant classiquement à diminuer l'énergie d'activation s'additionnent ici. La β -scission coupe une liaison entre un carbone secondaire et un carbone tertiaire, un radical stabilisé par résonance est formé et le carbone tertiaire porte la fonction hydroperoxyde. Notons qu'à nouveau, le radical CH₂CHCH(•)OOH, portant le centre radicalaire au pied de la fonction hydroperoxyde, qui pourrait être postulé comme intermédiaire réactionnel, n'est pas stable et conduit directement à l'acroléine et •OH. La décomposition en 2-éthényl-4-méthylloxétane + •OH (TS17) met, quant à elle, en jeu une énergie d'activation légèrement inférieure à celle de la β -scission (8,5 kcal mol⁻¹ par rapport à la voie d'entrée). On retrouve ici un phénomène observé pour les mécanismes de décomposition unimoléculaire des radicaux alkylperoxy et hydroxyalkylperoxy : l'étape limitante n'est pas l'isomérisation à 6 centres mais la formation de l'éther cyclique à 4 atomes et •OH. Une situation inverse est constatée pour l'isomérisation à 5 centres (TS5) et la formation de l'éther de type oxirane (TS7, **Figure IV-12**).

Les barrières des réactions de fermeture *exo* (TS25) et *endo* (TS19) sont ici proches en énergie avec des valeurs calculées de 7,3 et 7,2 kcal mol⁻¹ au dessus de la voie d'entrée. La fermeture *exo* est seulement 0,1 kcal mol⁻¹ au dessus de la fermeture *endo*. Ceci s'explique principalement par la différence de tension de cycle (TC) entre la formation d'un composé de type cyclobutane (processus *exo*) qui implique une TC de 26,8 kcal mol⁻¹ et celle du cyclopentane (processus *endo*) qui est seulement de 7,1 kcal mol⁻¹ [Cohen (1996)]. Notons que dans la **Figure IV-12**, les fermetures *endo* et *exo* concernent des cycles de types cyclobutane et cyclopropane, respectivement, qui possèdent des tensions de cycles similaires de 26,8 et 27,7 kcal mol⁻¹. La différence d'énergie entre les TS12 (*endo*) et TS8 (*exo*), de 19,1 kcal mol⁻¹, reflète alors principalement l'effet de la déformation de la double liaison lors de la fermeture du cycle. La tension de cycle plus élevée du produit de fermeture *exo* (TS25) de la **Figure IV-13** conduit ce dernier à se situer près de la voie d'entrée du système (-4,9 kcal mol⁻¹). Ses voies de décomposition seront donc proche ou au dessus du niveau d'énergie des réactifs hex-1-en-3-yle + O₂. La voie globale de décomposition la plus favorable du radical issu de la fermeture *exo* (TS25) s'effectue par l'ouverture du cycle conduisant au 3-méthylpent-4-enal et •OH (TS99). Ce processus est similaire à celui décrit plus haut pour le TS98 sur la **Figure IV-12**. La voie concurrente, initiée par un transfert d'hydrogène (TS26) met d'abord en jeu une faible énergie d'activation et conduit à un radical 2,3-diméthylcyclobutylperoxy dont la décomposition par élimination de HO₂• implique une barrière d'énergie élevée (TS27, 14,2 kcal mol⁻¹ au dessus de la voie d'entrée).

La fermeture de cycle *endo* (TS19) qui nécessite une énergie d'activation relativement faible (13,4 kcal mol⁻¹ par rapport au radical •QOOH de la **Figure IV-12**) réside tout de même 7,2 kcal mol⁻¹ au dessus de la voie d'entrée. Ce processus semble donc *a priori* défavorisé par rapport à la dissociation inverse du peroxyde *trans*-3-ROO•. Cependant, il peut être noté que les voies de décomposition du radical 2-hydroperoxy-4-méthylcyclopentyle s'effectuent avec des chemins réactionnels se situant sous le niveau d'énergie des réactif hex-1-èn-3-yle et O₂. La fermeture du radical alkényle conduit ici à la formation d'un radical méthylcyclopentylperoxyde qui appartient également à la chimie de basse température des dérivés du cyclopentane. La formation d'un cycle de type cyclopentane portant une fonction peroxyde augmente les voies de décomposition possibles de façon importante et seuls sont présentés sur la **Figure IV-13** les chemins réactionnels conduisant directement à des voies de sorties (ici méthylcyclopentènes et HO₂•). D'autre part, les simulations présentées à la fin de ce chapitre ont montré que la formation du radical 3-méthylcyclopentylperoxyde est insignifiante. D'après la **Figure IV-13**, on constate que la décomposition en éther bicyclique et •OH (TS20) est favorisée de 8,7 kcal mol⁻¹ par rapport à la formation du radical 3-méthylcyclopentylperoxyde (TS22).

Les chemins réactionnels de dégradation unimoléculaire du radical peroxyde *trans*-3-ROO•, initiés par une isomérisation à 6 centres, mettent en jeu des processus dont les énergies les plus hautes se situent toutes au dessus de la voie d'entrée. Les voies de décomposition les plus basses conduisent à la formation d'éthers cycliques (TS17 et TS19→TS20) et •OH. La réaction de β-scission menant à l'acroléine, au propène et •OH (TS18) fait face à une barrière d'énergie légèrement plus élevée, 11,0 kcal mol⁻¹ au dessus de la voie d'entrée, mais sera favorisée d'un point de vue entropique par rapport aux isomérisations. Les réactions discutées ci-dessus seront introduites intégralement dans le modèle cinétique présenté à la fin de ce chapitre.

2.2.5. Isomérisation de H-alkylique à 7 centres

La taille de la chaîne alkyle dans le radical *trans*-3-ROO• permet d'envisager une isomérisation par transfert d'hydrogène via un état de transition à 7 centres. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, cette taille de cycle constitue, dans la littérature, un maximum car au-delà les variations d'entropie sont considérées comme trop importantes pour que les constantes de vitesse puissent être compétitives. L'allongement de la chaîne alkyle, dans le cas d'alcènes plus lourds, ne permettra donc pas d'envisager d'autres réactions d'isomérisation que celles étudiées dans ce chapitre. Les surfaces d'énergie potentielle à 0 K des intermédiaires réactionnels issus de cette isomérisation sont représentées dans la **Figure IV-14**.

On constate que l'isomérisation à 7 centres (TS30) s'effectue avec une barrière d'énergie de 23,7 kcal mol⁻¹, qui se situe 3,0 kcal mol⁻¹ au dessus de l'isomérisation à 6 centres. Il apparaît que l'énergie d'activation calculée de cette réaction se situe légèrement au dessus de l'énergie d'entrée. Le radical •QOOH formé, noté P30, se situe à un niveau d'énergie très proche de celui des réactifs. Les voies de décomposition de ce radical sont donc logiquement prédites avec des barrières d'énergies initiales se situant toutes au dessus de la voie d'entrée.

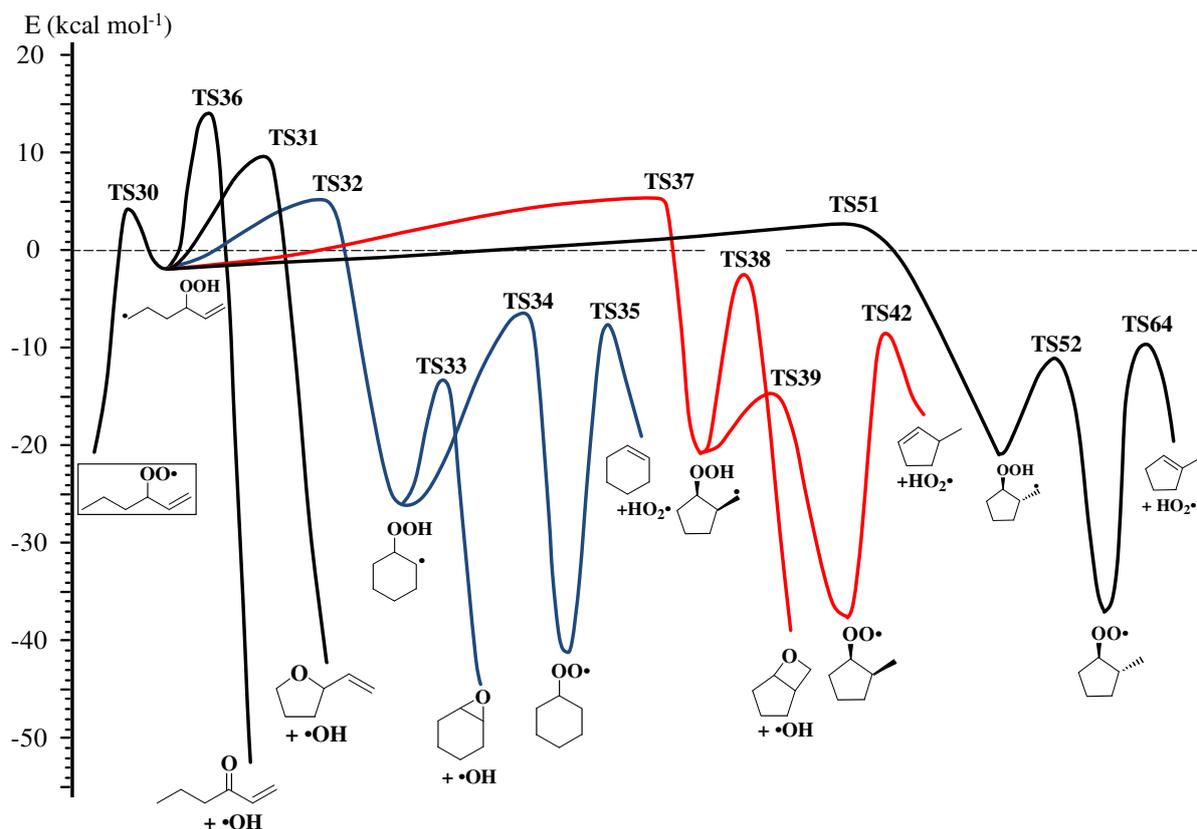


Figure IV-14. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical *trans*-3-peroxyhexèn-1-yle (*trans*-3-ROO•) associées à la réaction d'isomérisation avec un TS à 7 centres.

On retrouve sur la surface d'énergie potentielle les chemins réactionnels de dégradation envisagés pour les autres SEP : décomposition en éther cyclique, fermeture de cycle. A ceci s'ajoute une réaction de transfert d'hydrogène via un état de transition cyclique à 5 atomes (TS36) qui met en jeu un atome H allylique lié au carbone portant la fonction hydroperoxyde de P30. Cette voie constitue la réaction de décomposition de P30 la moins favorable avec une barrière de 15,1 kcal mol⁻¹ au dessus des réactifs. L'éloignement du centre radicalaire de la fonction hydroperoxyde dans P30, seulement possible pour une chaîne alkényle longue, permet d'envisager des réactions de fermeture *endo* et *exo* conduisant à des radicaux cycloalkyles de type cyclopentyle et cyclohexyles. Il en ressort une complexité accrue du fait du nombre important de réactions possibles de ces structures cycliques très stables qui favorisent les voies de décomposition de basse énergie. Ainsi, on observe sur la **Figure IV-14**, qu'une fois le cycle formé dans les réactions de fermeture *endo* (TS32) et *exo* (TS37, TS51), leurs chemins réactionnels de dégradation se situent majoritairement sous la voie d'entrée. Seules les voies les plus favorables en énergie sont présentées sur la SEP et les autres voies calculées dans ce travail sont disponibles en Annexe 4. Les simulations cinétiques préliminaires ont montré que ces voies ne jouaient pas un rôle important pour la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂. Ce point sera discuté plus loin dans ce chapitre.

La fermeture *endo* (TS32) du radical P30 conduit à la formation du radical 2-hydroxycyclohexyle avec une barrière d'énergie de 6,8 kcal mol⁻¹ par rapport à P30. Cette énergie d'activation est très faible pour un processus unimoléculaire de basse température. Cependant, le radical P30 se situant seulement 2,6 kcal mol⁻¹ sous la voie d'entrée, cette fermeture de cycle met en jeu un point selle avec un excès d'énergie de 4,2 kcal mol⁻¹ par rapport à la voie d'entrée. La perte de la résonance lors de l'addition du radical hexényle sur

O₂ pénalise donc à nouveau les voies de décomposition du radical peroxy par rapport à sa dissociation inverse. Le radical 2-hydroxycyclohexyle peut se décomposer en éther bicyclique + •OH (TS33), ce qui constitue sa voie de décomposition la plus basse, ou s'isomériser par transfert d'un atome d'hydrogène pour former le radical cyclohexylperoxy. Pour ce dernier la barrière d'élimination de HO₂• calculée est de 32,0 kcal mol⁻¹. La formation de dérivés du cyclohexane conduit à des chemins réactionnels très bas en énergie par rapport aux réactifs mais implique deux étapes (TS30 et TS32) mettant en jeu des énergies légèrement supérieures à celle de la voie d'entrée. Si dans le cas des réactions des radicaux stabilisés par résonance avec O₂ ces réactions sont pénalisées, il est possible que ces réactions jouent un rôle dans le cas des radicaux de type alkényles non stabilisés, issus d'alcènes lourds. Notons que ce type de réaction des radicaux •QOOH n'est pas pris en compte dans les modèles publiés dans la littérature.

La fermeture *exo* du radical P30 conduit à un cycle à 5 atomes de carbone, le 2-méthylhydroperoxycyclopentyle. Notons que ce processus conduit à deux isomères de configuration *cis* (P37) et *trans* (P51). La **Figure IV-15** détaille les processus de fermeture de cycle du radical P30.

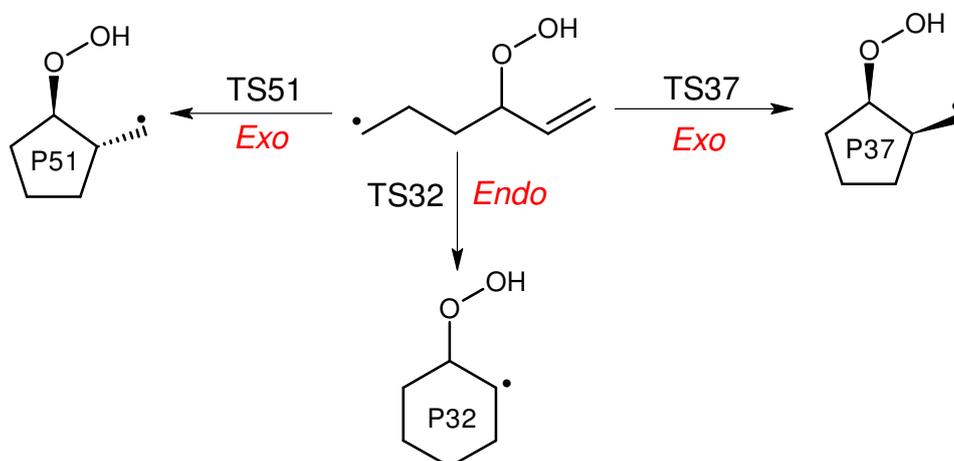


Figure IV-15. Réactions d'isomérisation par fermeture du produit de l'isomérisation à 7 centres du radical *trans*-3-ROO•. Fermeture en position *endo* (TS32) et en position *Exo* (TS37 et TS51).

La fermeture *exo* conduisant au radical P51, dans la configuration *trans* possède une énergie d'activation inférieure de 1,4 kcal mol⁻¹ à celle menant au radical P37 *cis*. Les voies de décomposition de ces radicaux calculées sont celles déjà discutées à plusieurs reprises dans ce chapitre (formation d'éther cyclique et isomérisation). Un point intéressant concerne le radical dans la conformation *trans*. La configuration *trans* du groupe méthyle portant le centre radicalaire par rapport au groupe hydroperoxyde ne permet pas de former un éther bicyclique. Dans la configuration *cis*, cette réaction est quant à elle envisageable (TS38). Comme pour les fermetures *endo*, les radicaux méthylhydroperoxycyclopentyles formés (P37 et P51 dans la **Figure IV-15**) sont plus stables que le •QOOH (P30) et leurs voies de décomposition se situent sous la voie d'entrée. Dans le cadre de ce travail, d'autres chemins réactionnels de dégradations des radicaux cycliques à 5 centres ont été envisagés. Ces derniers sont négligeables par rapport aux voies conduisant au méthylcyclopentène et HO₂• (TS42 et TS64) et peuvent être trouvés en Annexe 4 (**Figure A4-1** et **Figure A4-2**).

L'addition du radical *trans*-hex-1-èn-3-yle sur O₂, conduisant au radical *trans*-3-ROO•, constitue un cas caractéristique pour étudier l'effet de l'allongement de la chaîne alkyle dans

un alcène sur les voies de décomposition. Une longue chaîne alkyle permet d'envisager des chemins réactionnels de dégradation initiés par des réactions d'isomérisation par transfert d'atome d'hydrogène à 5, 6 et 7 centres. La faible exothermicité de la réaction *trans*-hex-1-èn-3-yle + O₂ ⇌ *trans*-3-ROO• conduit à des voies de décomposition possédant systématiquement au moins un point selle avec une énergie supérieure à celle de la voie d'entrée. Par conséquent, ces voies seront difficilement compétitives avec la dissociation inverse du *trans*-3-ROO•. Du point de vue de l'énergie potentielle, il n'apparaît pas que la décomposition unimoléculaire du radical *trans*-3-ROO• puisse mener de façon significative à des produits de dégradation grâce à l'allongement de la chaîne alkyle.

2.3. *cis*-1-ROO•

Le dernier radical allylperoxy que l'on peut envisager provient de l'addition du radical *cis*-hex-1-èn-3-yle sur O₂. Celui-ci est le moins stable des radicaux allylperoxy envisageables pour le système hex-1-èn-3-yle + O₂. Les voies de décomposition calculées pour ce radical sont présentées sur la **Figure IV-16**.

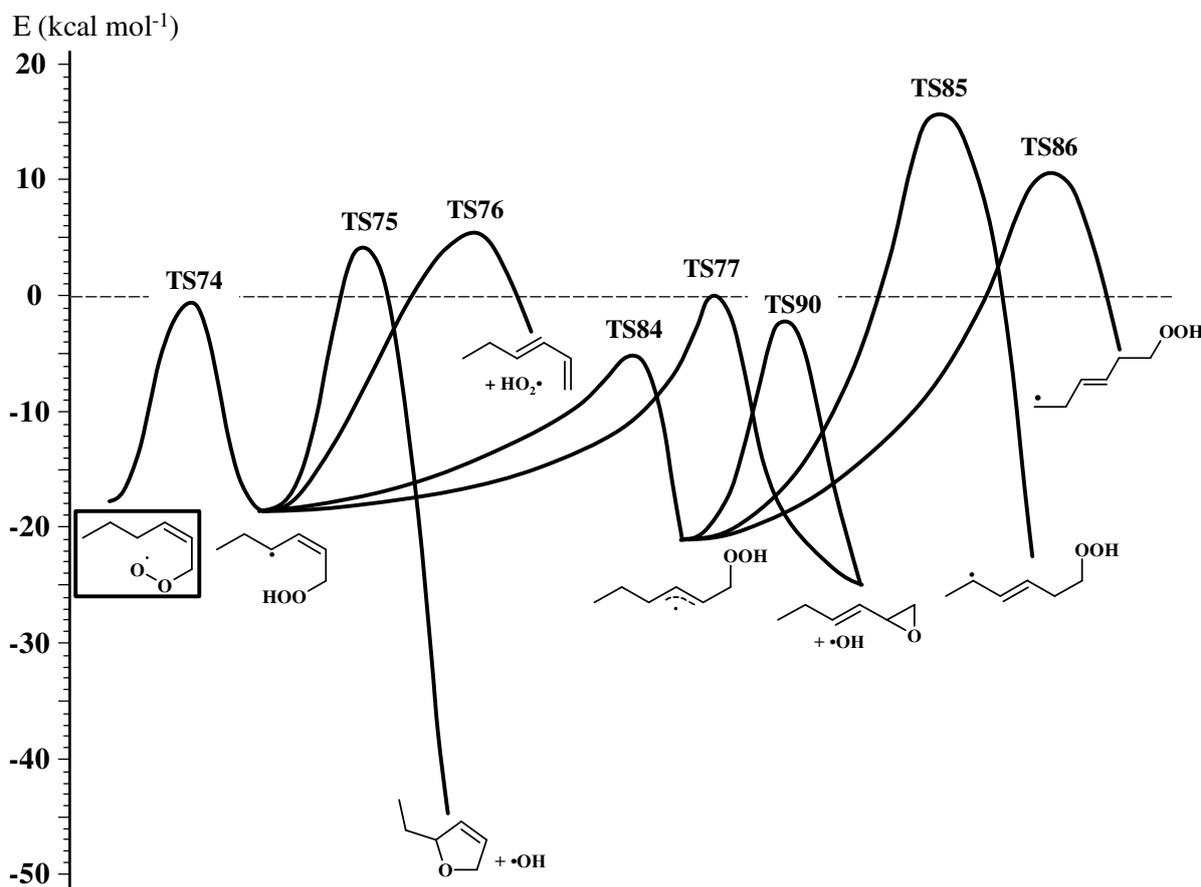


Figure IV-16. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical *cis*-1-peroxyhexèn-2-yle (*cis*-1-ROO•).

D'après le surface d'énergie potentielle obtenue ci-dessus, on constate que la réaction d'isomérisation du radical *cis*-1-ROO• se situe 0,4 kcal mol⁻¹ sous la voie d'entrée (TS74). Ce processus s'effectue au travers d'un état de transition cyclique à 7 centres qui met en jeu le transfert d'un atome d'hydrogène allylique. Le produit de cette isomérisation s'avère être un radical hydroperoxyalkényle possédant une stabilité comparable au radical *cis*-1-ROO• (-18,2

kcal mol⁻¹) de départ du fait de la stabilisation par résonance qui apparaît. Il convient de noter que cette isomérisation (TS74) n'est possible que dans sa conformation *cis* car la réaction équivalente dans la forme *trans* nécessiterait une rotation autour de la double liaison. Le radical •QOOH formé par ce processus est caractérisé par une stabilisation par résonance qui lui confère une stabilité accrue par rapport à tous les radicaux •QOOH rencontrés dans le système hex-1-èn-3-yle + O₂. Ainsi, il apparaît, pour la première fois dans les SEP déterminées au niveau CBS-QB3 pour ce système, que la voie de formation de l'éther cyclique 1-butényloxirane et •OH se situe sous la voie d'entrée (TS77). Le produit de cette isomérisation peut également se décomposer en éther cyclique insaturé à 5 atomes (5-éthyl-3,4-dihydrofurane) et •OH (TS75) avec une énergie d'activation légèrement supérieure à celle de la voie d'entrée (4,3 kcal mol⁻¹). La délocalisation électronique permet ici d'avoir accès aux deux éthers cycliques tel que le détaille la **Figure IV-17**.

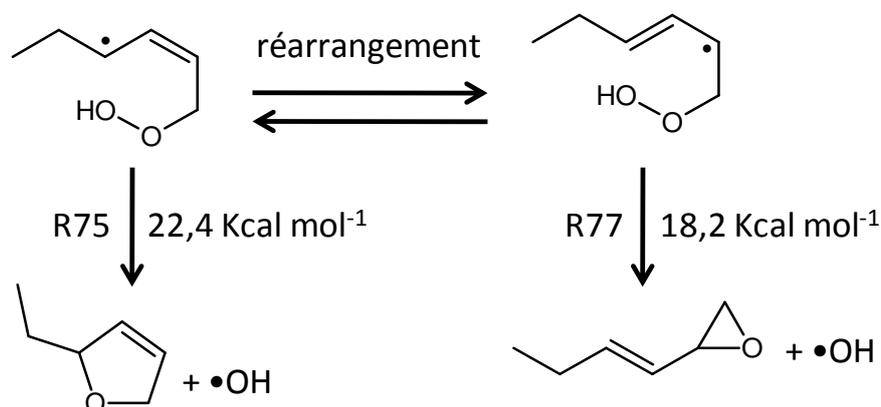


Figure IV-17. Décompositions en éthers cycliques + •OH du produit de l'isomérisation à 7 centres du radical *cis*-1-ROO•. Barrières d'énergie à 0 K.

La **Figure IV-16** présente également une voie supplémentaire de décomposition du produit d'isomérisation impliquant le passage de la conformation *cis* du •QOOH à la conformation *trans* (TS84) avec une barrière se situant 4,9 kcal mol⁻¹ sous la voie d'entrée. Le •QOOH *trans* est légèrement plus stable (de 2,7 kcal mol⁻¹) que l'isomère *cis*. Dans cette conformation *trans*, la décomposition en 1-butényloxirane + •OH est à nouveau possible, via un état de transition d'énergie similaire à celui du processus R77 de la **Figure IV-17** (18,9 contre 18,2 kcal mol⁻¹). En revanche, la formation du 5-éthyl-3,4-dihydrofurane et •OH n'est pas envisageable dans cette conformation car ce processus nécessite une réaction intermédiaire conduisant à la formation du radical *cis*-1-ROO• (étape TS84). En revanche, dans cette conformation *trans*, deux isomérisations par transfert d'atomes d'hydrogène peuvent être envisagées : avec des états de transition à 5 (TS85) et 6 centres (TS86). L'isomérisation via un état de transition à 5 centres permet de conserver la stabilisation par résonance du radical •QOOH et conduit à un radical de stabilité équivalente (TS85). Cependant, ce processus met en jeu une barrière d'énergie importante de 36,7 kcal mol⁻¹ par rapport au réactif •QOOH *cis*, le situant bien au dessus de la voie d'entrée. L'isomérisation à 6 centres (TS86) implique une énergie d'activation inférieure de 5,2 kcal mol⁻¹ à celle à 5 centres mais reste supérieure de façon importante au niveau d'énergie de la voie d'entrée. Cette réaction conduit à la perte de la stabilisation par résonance et à la formation d'un radical primaire possédant une énergie proche de la voie d'entrée. Etant donné les barrières d'énergie importantes mises en jeu dans ces deux processus de transfert de H, les voies de décomposition de ces radicaux ne sont pas envisagées dans la **Figure IV-16**. Les simulations cinétiques décrites à la fin de ce chapitre ont montré que ces réactions étaient effectivement négligeables.

Notons que les voies supplémentaires suivantes ont été envisagées : β -scission des liaisons C-C du radical \bullet QOOH stabilisé, isomérisation par transfert d'hydrogène vinylique et décompositions ultérieures de l'isomère formé. Ces chemins réactionnels mettent en jeu des barrières d'énergie très élevées et ne sont pas présentées dans la **Figure IV-16**. Une SEP incluant ces processus est présentée dans l'Annexe 4 (**Figure A4-3**).

Les résultats issus de calculs CBS-QB3 montrent que deux chemins réactionnels peuvent être envisagés impliquant des énergies inférieures à celle des réactifs hex-1-èn-3-yle + O₂. Ces voies de décomposition conduisent toutes deux à la formation de l'éther cyclique 1-butényloxirane et au radical \bullet OH. Il apparaît que ces produits ne peuvent être formés favorablement que dans la conformation *cis* du radical hex-1-èn-3-yle. De plus, la première étape de ces voies de décomposition unimoléculaire met en jeu une isomérisation par transfert d'atome d'hydrogène via un état de transition cyclique à 7 centres incluant la double liaison dans le cycle. Ce résultat issu de calculs *ab initio* constitue une nouveauté dans le domaine de la cinétique de combustion des alcènes. En effet, les conformations *cis* sont habituellement négligées du fait de la complexité accrue qu'entraîneraient leurs prises en compte. Traditionnellement, seules les conformations *trans*, les plus stables, sont considérées dans les mécanismes. De plus, les isomérisations par dessus la double liaison sont réputées comme négligeables dans les modèles cinétiques détaillés basés sur des approches structures/réactivités [Bounaceur *et al.* (2009) et Mehl *et al.* (2008)]. Du point de vue de l'énergie potentielle, on constate que seule la conformation *cis* du radical stabilisé issue du 1-hexène permet d'accéder à des voies de décomposition favorables à basse température. L'allongement de la chaîne alkényle n'autorise pas l'apparition de chemins réactionnels favorables, comparables au cas des alcanes (initiés par une isomérisation à 7- ou 6 centres) dans la conformation *trans*. La principale explication, réside dans la faible exothermicité de la réaction d'addition initiale qui, si elle peut permettre d'effectuer une isomérisation à 6 centres avec une énergie n'excédant pas celle de la voie d'entrée, conduit à des radicaux \bullet QOOH très proches en énergie des réactifs initiaux. Dès lors, leurs réactions de décomposition par β -scissions, fermeture de cycle ou décompositions en éthers cycliques et \bullet OH mettent en jeu des barrières d'énergie peu compétitives avec la réaction de dissociation inverse du radical allylperoxy (*trans*-3-ROO \bullet) en hex-1-èn-3-yle et O₂. En revanche, il peut être postulé qu'à partir d'un radical stabilisé par résonance contenant au moins 4 atomes, dans la conformation *cis*, l'isomérisation à 7 centres au dessus de la double liaison peut avoir lieu, initiant un chemin réactionnel dont l'énergie reste sous celle de la voie d'entrée. On peut émettre l'hypothèse qu'un radical stabilisé par résonance quelconque C_nH_{2n-1} avec n \geq 4 (à l'exception de l'isobutenyle) permettra, favorablement en énergie potentielle, de former un éther cyclique de type oxirane avec une chaîne insaturée (1-C_{n-2}H_{2n-5}-oxirane) et \bullet OH.

Les conclusions de cette première partie de chapitre sont basées uniquement sur des considérations en énergies potentielles. Nous avons vu au chapitre 3 que la prise en compte des effets entropiques est cruciale pour les réactions de basse température. Afin de pouvoir déterminer la réactivité et les produits de décomposition unimoléculaire des radicaux allylperoxy issus du 1-hexène dans des conditions de combustion à basse température, des simulations cinétiques ont été effectuées.

3. Simulations

Dans cette partie, nous présentons les résultats des simulations basées uniquement sur les mécanismes de décomposition unimoléculaire des radicaux formés par la réaction d'addition du radical hex-1-èn-3-yle sur O₂ présentés précédemment. L'objectif de cette étude consiste à déterminer la sélectivité de la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂. Nous nous limiterons donc ici aux voies de décomposition unimoléculaires des radicaux allylperoxydes formés par l'addition initiale. Dans ces simulations, nous considérerons que les réactifs initiaux sont uniquement le radical hex-1-èn-3-yle et O₂. Une concentration d'hex-1-èn-3-yle, caractéristique des conditions de basse température, sera adoptée. Les réactions bimoléculaires des intermédiaires réactionnels seront négligées. Le modèle cinétique développé dans ce travail de thèse peut être vu comme un sous-mécanisme du modèle cinétique de combustion du 1-hexène, propre aux réactions unimoléculaires de l'hex-1-èn-3-yle avec O₂.

Ces simulations ont été effectuées avec le programme Senkin de Chemkin II [Kee *et al.* (1993)], lequel permet de résoudre numériquement le système d'équations constitué des bilans de matière et d'énergie en réacteur fermé supposé homogène.

3.1. Description du modèle cinétique

L'ensemble des réactions des surfaces d'énergie potentielle présentées dans la première partie de ce chapitre a été inclus dans le mécanisme. Les conformations *cis* et *trans* du radical hex-1-èn-3-yle ont été distinguées en prenant soin de ne pas traiter la rotation interne d'interconversion des conformations comme un rotor empêché. Cette précaution a été prise de manière systématique lorsque une conversion *cis* \rightleftharpoons *trans* a été explicitement distinguée dans le mécanisme. Les réactions sont toutes écrites comme réversibles à l'exception des voies de sortie qui sont considérées comme irréversibles. Les processus d'isomérisation (transfert d'hydrogène et fermeture de cycle) mettant en jeu des barrières d'énergie se situant au dessus du niveau de la voie d'entrée, à hauteur d'environ 10 kcal mol⁻¹ ou plus, ont été écrits de manière irréversible. Cette approximation conduit à une limite haute et suppose que l'étape d'isomérisation est limitante. Ainsi, une telle réaction peut être négligée de façon certaine si elle n'apparaît pas dans l'analyse cinétique du modèle. La liste des processus réversibles, notés par le signe « = », et irréversibles par « => » sont présentés dans le **Tableau A4-3** de l'Annexe 4.

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, l'addition d'un radical stabilisé par résonance met en jeu un complexe de Van der Waals dont la formation s'effectue par une réaction sans barrière. Ces processus sont extrêmement complexes à décrire théoriquement car le calcul rigoureux des constantes de vitesse nécessite l'utilisation de méthodes multi-déterminantales et de théories cinétiques de type VRC-VTST (Variable Reaction Coordinate - Variational Transition State Theory) développées par Klippenstein et son équipe [Georgievskii et Klippenstein (2003)]. L'utilisation de ces méthodes dépasse le cadre de ce travail. Les études théoriques sur des systèmes mettant en jeu des réactions d'addition avec des complexes de Van der Waals ont montré que la formation de l'adduit par la réaction sans barrière n'était pas cinétiquement déterminante pour des températures de combustion supérieures à 400 K [Greenwald *et al.* (2005)]. Dans le mécanisme présenté ci-dessous les complexes de Van der Waals ont été pris en compte de façon systématique. Les données cinétiques de leurs réactions de formation ont été estimées à partir de données de la littérature.

Cette prise en compte explicite permettra de mettre en évidence leurs rôles dans la décomposition unimoléculaire des radicaux hex-1-èn-3-ylperoxydes.

Le développement du mécanisme cinétique est détaillé dans la suite du manuscrit, en commençant par les grandeurs thermodynamiques et cinétiques. Ce modèle cinétique constitue un sous-mécanisme d'un modèle complet de combustion du 1-hexène à basse température. Les interactions entre sous-mécanismes, telles que les β -scissions des radicaux hexényles où la seconde addition sur l'oxygène des radicaux \bullet QOOH, sont ici négligées. La méthode utilisée dans les simulations est calquée sur celle classiquement appliquée dans les études couplant les explorations de SEP à la prise en compte des effets de pression (master equation).

3.1.1. Données thermodynamiques

Les données thermodynamiques nécessaires pour le développement du mécanisme cinétique (enthalpie de formation, entropie et capacités calorifiques) de chaque espèce présentée dans les surfaces d'énergie potentielle sont issues de calculs théoriques. Ces grandeurs ont été calculées à partir de la procédure de calcul décrite au Chapitre 2. Le traitement des rotations internes a été effectué systématiquement à partir de la méthode 1-DHR-U, sur la base de scans relaxés obtenus au niveau B3LYP/cbsb7. Ces données sont présentées dans l'annexe 4 (**Tableau A4-2**). Le logiciel THERMROT, développé lors de ce travail, fournit directement les grandeurs thermodynamiques sous la forme de polynômes NASA.

Les polynômes NASA des petites espèces bien connues expérimentalement, telles que O₂ et \bullet OH n'ont pas été recalculés dans ce travail mais sont tirés de la base C₀-C₄ du logiciel EXGAS [Fournet *et al.* (1999)]. Ainsi, les 8 premières espèces du **Tableau A4-2** de l'Annexe 4 proviennent d'EXGAS.

3.1.2. Données cinétiques

Les paramètres cinétiques des réactions impliquées dans le mécanisme ont été calculés à partir de la méthode 1-DHR-U présentée au Chapitre 2. La même procédure que pour le calcul des grandeurs thermodynamique a été adoptée : SEP calculées avec la méthode composite CBS-QB3, traitement des rotations internes avec la méthode 1-DHR-U sur la base de scans relaxés B3LYP/cbsb7. Les constantes de vitesse haute-pression, sous la forme $k = A T^n \exp(-E/RT)$, ont été obtenues pour des températures comprises entre 500 et 1100 K par un fit intégré au logiciel THERMROT [Bounaceur (2013)].

Cette procédure a été systématiquement effectuée pour toutes les réactions impliquées dans le mécanisme à l'exception des réactions bimoléculaires menant à la formation des complexes de Van der Waals. Pour ces processus sans barrière d'énergie potentielle, les corrélations structure-réactivité développées dans logiciel EXGAS [Warth (1999)] ont été adoptées.

Tous les paramètres cinétiques (A, n et E) utilisés dans le modèle cinétique sont présentés dans le **Tableau A4-3** de l'Annexe 4. Le sous-mécanisme final de la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂ \rightarrow produits est composé de 86 espèces (détaillées dans le **Tableau A4-1** de l'Annexe 4) et 97 réactions.

3.1.3. Conditions de la simulation

Les simulations ont été effectuées en réacteur fermé à l'aide du module SENKIN du logiciel CHEMKIN [Kee *et al.* (1993)]. Les températures considérées sont comprises entre 500 et 900 K avec des incréments de 25 K. Le volume du réacteur est de 90 cm³, la pression initiale fixée à 1,0 bar et le temps de séjour est constant avec une valeur de 0,5 ms. Les conformations *cis* et *trans* du radical hex-1-èn-3-yle sont définies simultanément comme réactifs. La concentration totale en réactifs est maintenue constante avec une fraction molaire totale d'hex-1-èn-3-yle de 0,01% dans 99,99% d'air. Cette concentration totale a été choisie sur la base des concentrations typiques en radical hex-1-èn-3-yle, prédites par des simulations effectuées dans des conditions similaires à partir du modèle détaillé de combustion du 1-hexène généré par EXGAS et pour une richesse de 1. Pour chaque pas de température, la fraction molaire totale est définie comme la somme des fractions molaires des radicaux *cis* et *trans* hex-1-èn-3-yle déterminées à partir de la constante d'équilibre entre ces deux conformations.

3.2. Résultats

La **Figure IV-18** présente les sélectivités simulées avec CHEMKIN, en utilisant le mécanisme et les conditions exposées ci-dessus.

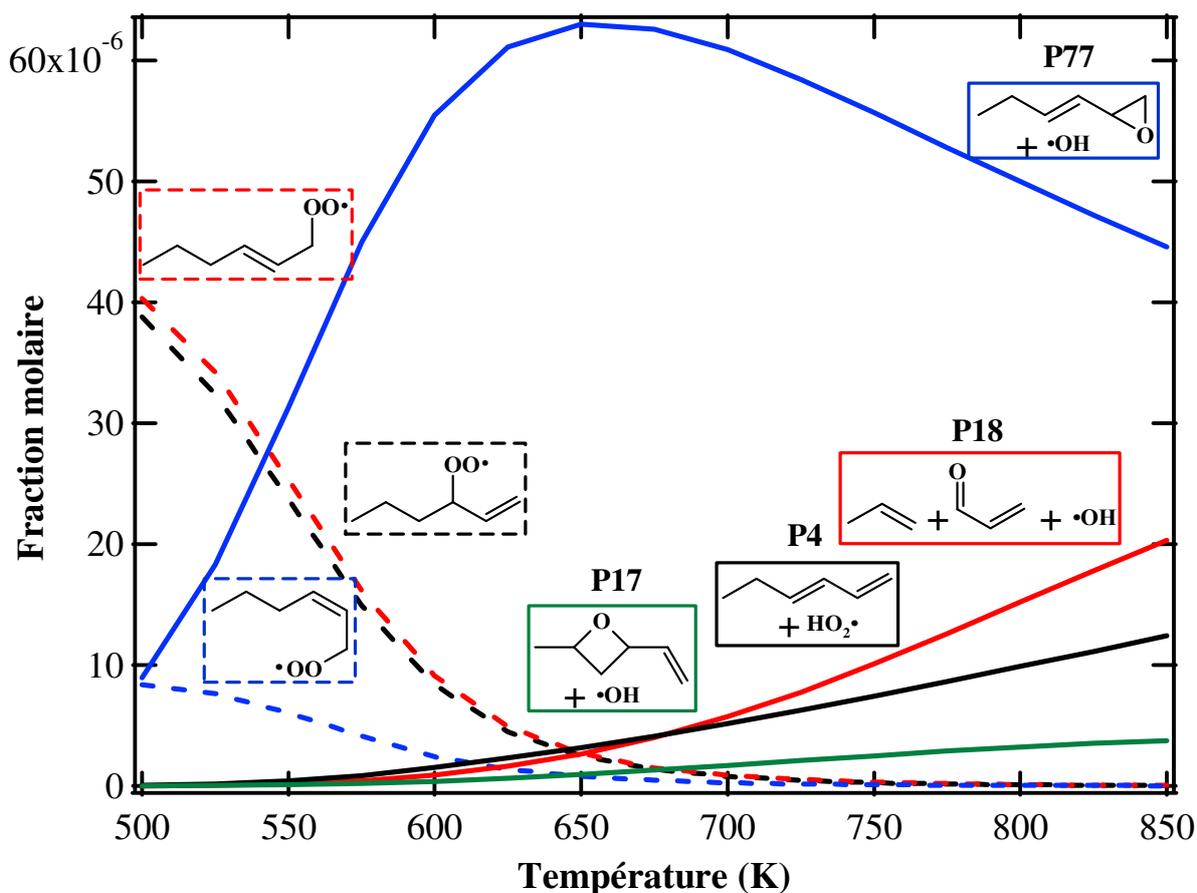


Figure IV-18. Sélectivité de la réaction hex-3-èn-1-yle + O₂, 0,01% d'hex-1-èn-3-yle (*cis*+*trans*) dans l'air. Temps de séjour de 0,5 ms.

On constate qu'aux températures les plus basses (500 - 550 K) la formation des radicaux allylperoxy est favorisée avec les radicaux *trans*-1-ROO• et *trans*-3-ROO• qui sont les plus abondants. Le radical *cis*-1-ROO• est quant à lui présent en moindre quantité, d'un facteur quatre, par rapport aux deux radicaux précédents. Ceci s'explique par le fait que, dès 500 K, ses principaux produits de décomposition unimoléculaire, le 1-butényloxirane (P77) et •OH sont observés en quantité équivalente. On constate également que ces produits deviennent rapidement très majoritaires sur une plage de températures allant de 550 à 800 K. Ce résultat est cohérent avec les discussions en énergie potentielle exposées précédemment. D'autres produits de décomposition de basse température apparaissent autour de 600 K, en correspondance avec la décroissance du radical *trans*-3-ROO•, mais en quantité nettement moins importante que le 1-butényloxirane + •OH. Ainsi, on observe la formation de P4, P17 et P18 qui sont issus des chemins réactionnels de dégradation propres au radical *trans*-3-ROO•. Plus précisément, P17 et P18 appartiennent à la surface d'énergie potentielle où la réaction d'isomérisation du *trans*-3-ROO• s'effectue via un état de transition à 6 centres (**Figure IV-13**). L'acroléine, le propène et •OH (P18) sont formés par la β -scission du radical •QOOH issu de cette isomérisation alors que sa décomposition en 2-éthényl-4-méthylxétane + •OH (P17) correspond à la voie classique de décomposition en éther cyclique. La formation du 1,3-hexadiène et HO₂• (P4) provient, quant à elle, de façon prépondérante de la réaction d'oxydation du radical *trans*-3-ROO•.

D'après la **Figure IV-18**, il apparaît que toutes les autres voies explorées dans la première partie de ce chapitre peuvent être négligées. Ceci constitue un résultat intéressant en soi car les simulations mettent en évidence que seuls les processus de dégradation de *trans*-3-ROO• initiés par une isomérisation à 6 centres peuvent conduire à des produits minoritaires. Les chemins réactionnels de ce radical, impliquant une isomérisation à 7 centres comme étape initiale (**Figure IV-14**), n'apparaissent pas dans l'analyse cinétique. Pourtant, des barrières énergétiques limitantes proches de celles de la SEP comprenant l'isomérisation à 6 centres ont été calculées. La prise en compte des effets entropiques apparaît à nouveau cruciale pour appréhender ce système. En première approximation ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'isomérisation à 7 centres (TS30) gèle 4 rotations internes dans l'état de transition tandis que celle à 6 centres (TS16) n'en bloque que 3, favorisant ainsi cette dernière. Les constantes de vitesse présentées dans le **Tableau A4-3** de l'Annexe 4 permettent de calculer le rapport entre les facteurs pré-exponentiels de ces deux réactions. A 650 K, le facteur pré-exponentiel de l'isomérisation à 7 centres est 4,4 fois moins important que celui du transfert de H à 6 centres. De plus, le produit de l'isomérisation à 6 centres peut se décomposer par une β -scission relativement facile, tandis que cette réaction n'est pas accessible pour le •QOOH formé dans le cas du TS à 7 centres. Il peut également être noté que les voies les plus basses en énergie potentielle du •QOOH issu de l'isomérisation à 7 centres mettent en jeu des fermetures de cycle défavorables en entropie car elles impliquent le blocage d'un nombre important de rotations internes.

Il convient de noter que les résultats de la **Figure IV-18** ne reflètent pas clairement l'interconnexion importante entre les différentes surfaces d'énergie potentielle. Ce point sera mis en évidence dans l'analyse de vitesse présentée à la fin de ce paragraphe, mais il peut être déjà noté ici qu'un flux important de *trans*-3-ROO• s'isomérisent en *cis*-1-ROO• par l'intermédiaire d'un complexe de Van der Waals. Ainsi, la décroissance de la fraction molaire du radical *trans*-3-ROO• n'est pas uniquement imputable à la formation de P4, P17 et P18.

Comme nous l'avons indiqué à plusieurs reprises dans ce chapitre, la réaction de dissociation inverse des radicaux allylperoxy est particulièrement importante car la faible exothermicité de la réaction d'addition d'un radical stabilisé par résonance, rend ce processus

favorable. Les simulations permettent de quantifier cet effet en représentant l'évolution des fractions molaires des radicaux allylperoxy et hex-1-èn-3-yles (**Figure IV-19**).

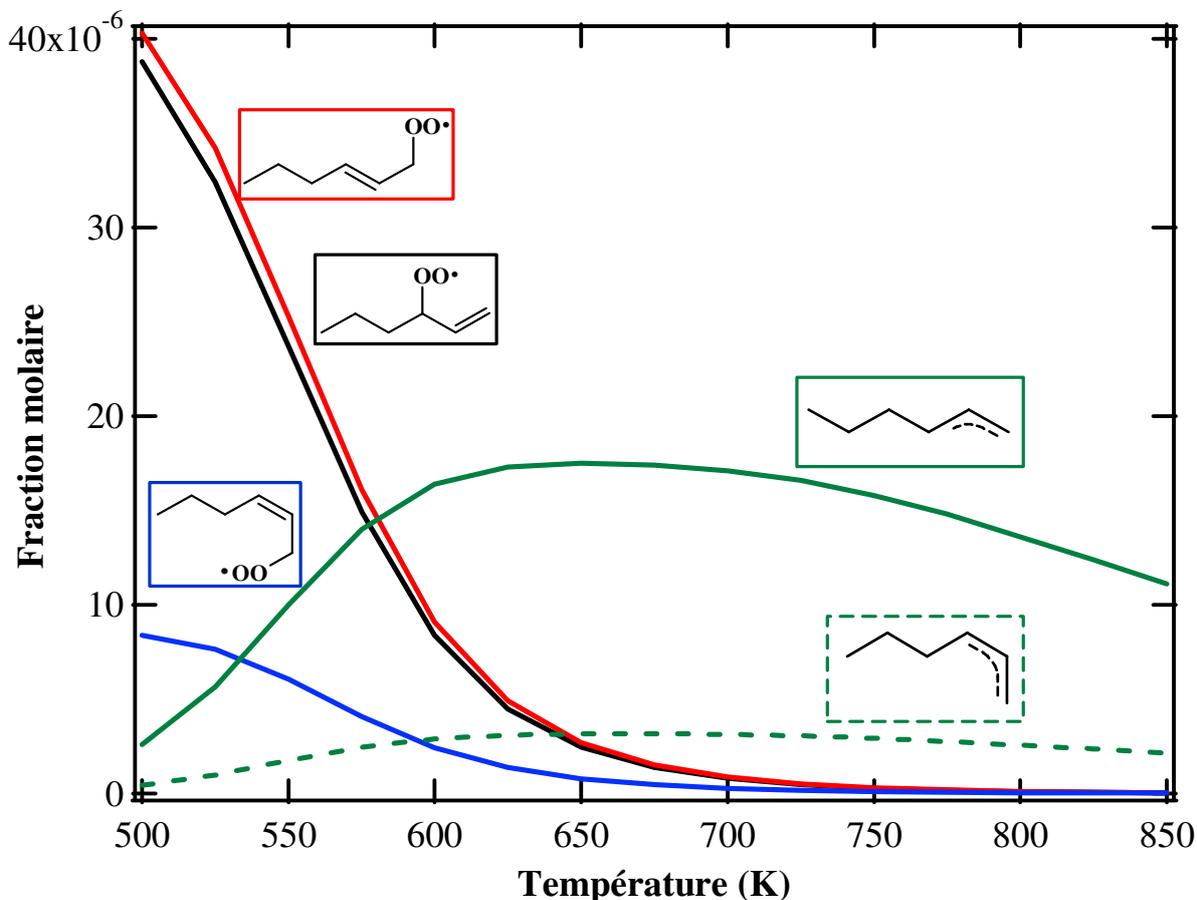


Figure IV-19. Evolution des fractions molaires des radicaux allylperoxy et hex-1-èn-3-yles en fonction de la température. 0,01% d'hex-1-èn-3-yle (*cis*+*trans*) dans l'air. Temps de séjour de 0,5 ms.

D'après la **Figure IV-19**, on constate que la diminution de la fraction molaire des radicaux allylperoxy (*trans*-1-ROO•, *trans*-3-ROO• et *cis*-1-ROO•) avec la température, s'accompagne d'une augmentation des radicaux hex-1-èn-3-yles *cis* et *trans* entre 500 et 650 K. La fraction molaire du *trans*-hex-1-èn-3-yle est supérieure à celle de la conformation *cis* sur tout le domaine de température. Ceci s'explique par la réactivité plus importante avec O₂, conduisant au 1-butyloxirane + •OH, de cette dernière structure moléculaire. Pour des températures inférieures à environ 600 K, l'équilibre de la réaction hexèneyle + O₂ ⇌ allylperoxy est déplacé vers le produit. Cette tendance s'inverse au delà de 600 K et on constate que le radical stabilisé *trans*, le moins réactif, s'accumule dans le milieu jusqu'à ce que ses réactions de décomposition initiées par l'addition sur O₂ soient favorables (autour de 650 K). En effet, à partir de 650 K, on observe une décroissance de la fraction molaire de *trans*-hex-1-èn-3-yle qui correspond à la formation des produits issus de *trans*-3-ROO•.

Notons que ces résultats ont été obtenus à partir du mécanisme complet et ne reflète pas des conditions où seuls les équilibres entre radicaux allylperoxy et hex-1-èn-3-yles sont établis. En particulier, des flux de conversion directs (*cis*-C₆H₁₁ ⇌ *trans*-C₆H₁₁) et indirects (*via* les complexes de Van der Waals), allant du *trans*-hex-1-èn-3-yle vers le *cis*-hex-1-èn-3-yle, sont mis en évidence dans les simulations. L'analyse de vitesse présentée à la fin de ce

chapitre analysera plus détail ce mécanisme mais cet effet contribue également à influencer le ratio *cis/trans* observé dans la **Figure IV-19**.

Les résultats des simulations montrent que la réaction du radical stabilisé issu du 1-hexène avec O₂ conduit de façon prépondérante aux produits 1-butényloxirane et •OH entre 550 et 850 K. Cette voie n'est possible que pour l'addition en bout de chaîne, dans la conformation *cis*, du radical hex-1-èn-3-yle sur O₂. La présence de complexe de Van der Waals hexène---O₂ autorise une interconnexion entre les radicaux allylperoxy, augmentant considérablement la complexité du système. La **Figure IV-20** présente une analyse de vitesse effectuée à 675 K qui illustre la forte interaction entre les voies de décomposition des différents radicaux allylperoxy du système.

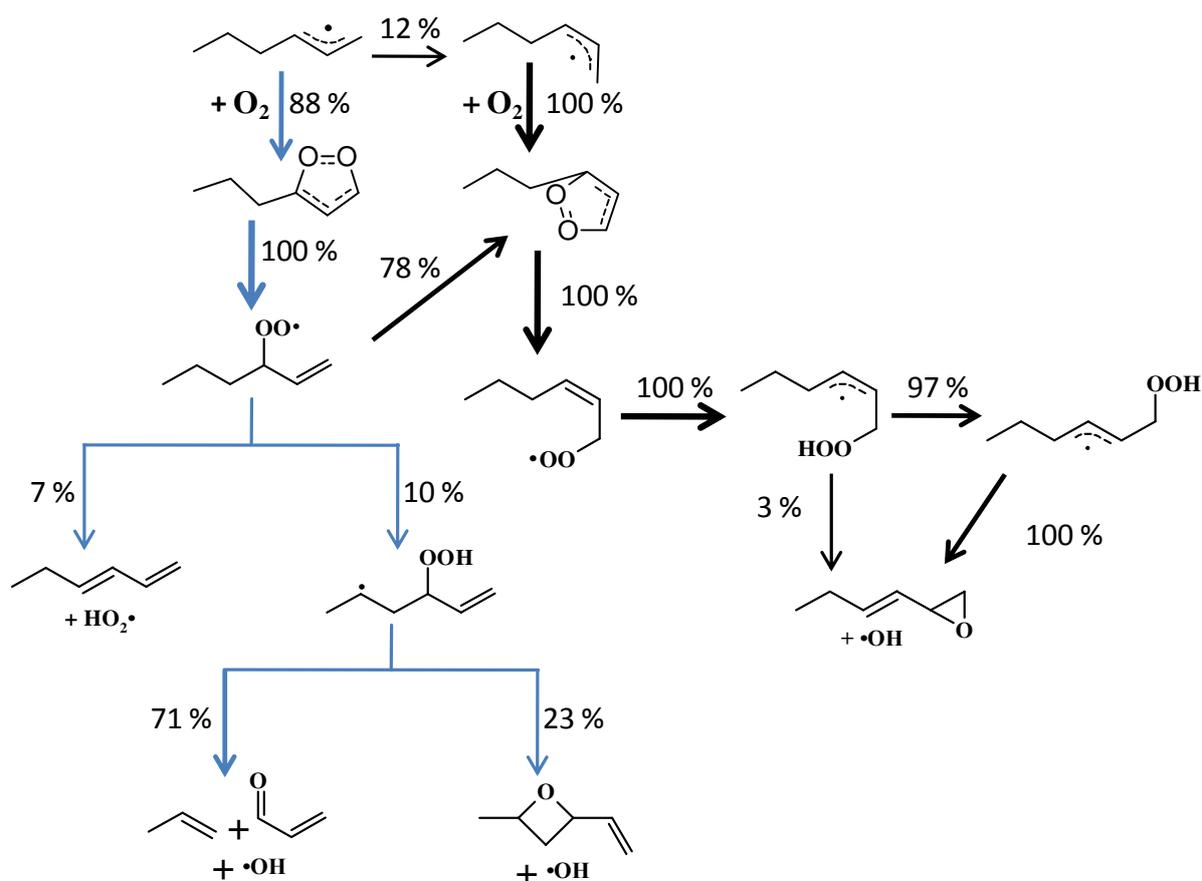


Figure IV-20. Analyse de vitesse de la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂ à 675 K. Les valeurs représentent les flux de consommation d'une espèce en (%). Proportion initiale (à l'équilibre) : 68% de *trans*-hex-1-èn-3-yle et 32% de *cis*-hex-1-èn-3-yle.

On constate sur la **Figure IV-20**, partant de 68% de *trans*-hex-1-èn-3-yle et 32% de *cis*-hex-1-èn-3-yle, la proportion calculée par la constante d'équilibre à 675 K, le flux principale conduit très majoritairement au 1-butényloxirane et •OH. Les étapes élémentaires successives mises en avant par les simulations, menant à ces produits à partir du radical *cis*-hex-1-èn-3-yle, sont attendues : création du complexe de Van der Waals « *cis* » suivi de la formation du radical *cis*-1-ROO• qui s'isomérisse en radical *cis*-QOOH qui à son tour mène au 1-butényloxirane et •OH. Une subtilité apparaît ici car on constate que le flux principal de production du 1-butényloxirane et •OH à partir du *cis*-QOOH ne se fait directement qu'à hauteur de 3%. On constate en effet que la voie cinétiquement la plus favorable fait d'abord intervenir l'inter-conversion *cis* ⇌ *trans* du radical *cis*-QOOH suivi de la formation de l'éther

cyclique et •OH à partir de la conformation *trans*-QOOH. Dans ce cas, les deux conformations conduisent au même éther cyclique, mais il apparaît à nouveau que le fait de distinguer les conformations *cis* et *trans* d'un radical stabilisé par résonance peut influencer les mécanismes de combustion.

Le flux de consommation de la conformation *trans*-, majoritaire initialement (68% des radicaux hex-1-èn-3-yles), fait apparaître des mécanismes plus complexes. Tout d'abord, on constate que 12% de son flux de consommation conduit à la conformation *cis*. La plus grande réactivité de ce dernier dans ces conditions explique l'apparition de ce flux. Le second flux de consommation du radical *trans*-hex-1-èn-3-yle conduit à la formation du complexe de Van der Waals «*trans*» (88% du flux total de consommation), qui à son tour conduit intégralement au radical *trans*-3-ROO•. Les voies de décomposition unimoléculaires de ce radical allylperoxy, conduisant finalement au 1,3-hexadiène + HO₂•, à acroléine + propène + •OH et à l'éther cyclique de type oxolane + •OH sont minoritaires car elles ne représentent que 17% du total du flux de consommation de *trans*-3-ROO•. On constate en revanche que la voie majoritaire de consommation de ce radical conduit à la formation du complexe de Van der Waals «*cis*» dont les voies de décomposition conduisent exclusivement au 1-butényloxirane et •OH. Ainsi, environ 81% du flux de consommation du radical *trans*-hex-1-èn-3-yle conduit au chemin réactionnel menant à la voie de sortie 1-butényloxirane + •OH *via* une voie directe *trans*-C₆H₁₁ → *cis*-C₆H₁₁ ou indirecte *trans*-C₆H₁₁ → *trans*-VdW → *trans*-3-ROO• → *cis*-VdW → *cis*-1-ROO•. La dissociation inverse d'un radical allylperoxy donné conduit donc d'abord à un complexe de Van der Waals qui peut à son tour conduire aux réactifs initiaux ou à un autre radical allylperoxy. Les simulations présentées dans ce chapitre mettent en évidence de façon inédite le rôle important que peuvent jouer ces complexes de Van der Waals. Nous avons noté au début de ce chapitre qu'*Olivella et Solé (2003)* avaient montré que ce mécanisme permettait d'expliquer les migrations de fonction peroxy pour les radicaux allylperoxy. Leur démonstration effectuée uniquement au niveau de l'énergie potentielle, à 298 K, est ici confirmée cinétiquement pour des températures relevant de la combustion.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une réaction cruciale de basse température des radicaux stabilisés par résonance qui sont spécifiques aux alcènes. L'addition de ces radicaux sur O₂ est faiblement exothermique et les études théoriques de la littérature, sur des radicaux de petite taille (C₃ et C₄) ont conduit à considérer que, parmi les voies de décomposition unimoléculaires, seule la réaction inverse de dissociation était importante dans des conditions de combustion à basse température. L'allongement de la chaîne alkényle dans les radicaux stabilisés par résonance permet d'envisager des voies unimoléculaires de décomposition qui, par analogies avec la réactivité des alcanes, seraient favorables. Dans la littérature, seules des études cinétiques basées sur des corrélations structure-réactivité ont exploré cette possibilité lors d'études de l'oxydation du 1-hexène ou du 1-pentène. Ces études ne se sont pas spécifiquement intéressés à ce processus allyle + O₂ étant donné le nombre important de réactions écrites dans ces modèles. La divergence entre les résultats de ces travaux nous a conduit à déterminer, pour la première fois au niveau théorique, les voies de décomposition unimoléculaires d'un radical allylperoxy lourd. Le radical hex-1-èn-3-yle constitue le motif minimal qui permet ce type d'étude car il est suffisamment long pour autoriser les voies classiques, de réarrangement les plus favorables.

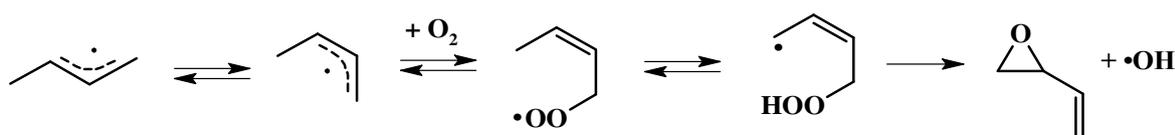
L'étude de la réactivité des radicaux stabilisés par résonance met en jeu une complexité accrue du fait de la mésomérie de ces espèces, des conformations *trans* et *cis*, ainsi que la présence de complexes pré-réactif de type Van der Waals entre les radicaux stabilisés et O₂. Dans ce chapitre, un soin particulier a été apporté pour calculer les surfaces d'énergie potentielle de décomposition unimoléculaire, au niveau CBS-QB3, pour les trois radicaux allylperoxytes pouvant être formés par la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂. De ce fait, les conformations *cis* et *trans* du radical stabilisé par résonance ont été distinguées et les chemins réactionnels des radicaux allylperoxytes résultants ont été explorés sur la base des processus classique de décomposition à basse température. Ainsi, les réactions d'isomérisation par transfert d'hydrogène, d'élimination de HO₂•, de décomposition des •QOOH en éther cyclique + •OH, par β-scission, ou par fermetures de cycle ont été calculées. Les surfaces d'énergie potentielle obtenues de manière systématique ont montré que toutes les voies de décomposition des radicaux allylperoxytes obtenus à partir de la conformation *trans* du radical hex-1-èn-3-yle mettaient en jeu des barrières d'énergie se situant au dessus de la voie d'entrée. Dès lors, du point de vue de l'énergie potentielle, nous avons émis l'hypothèse que ces chemins réactionnels seraient peu compétitifs par rapport à la dissociation inverse du radical allylperoxyte issu du radical stabilisé *trans*. En revanche, l'addition de la conformation *cis* sur O₂, et elle seule, permet d'obtenir au niveau CBS-QB3 une voie de décomposition menant à des produits bimoléculaires d'oxydation se situant intégralement sous le niveau d'énergie de la voie d'entrée.

Un sous-mécanisme de décomposition unimoléculaire des radicaux allylperoxytes du système hex-1-èn-3-yle + O₂ a été développé dans ce travail, incluant toutes les voies calculées, en se basant sur les données thermocinétiques calculées à partir de la méthode 1-DHR-U (présentée au Chapitre 2), obtenues directement par le logiciel THERMROT. Des simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel CHEMKIN pour des conditions caractéristiques de celles rencontrées dans la combustion de basse température des alcènes, avec des réactifs définis comme un mélange *cis/trans* (à l'équilibre) dans l'air. Ce travail de simulation a permis de démontrer que la voie prépondérante de sortie de la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂ conduisait au 1-butényloxirane + •OH, confirmant ainsi au niveau cinétique les observations tirées des SEP. Une voie mineure de décomposition du système est également prédite conduisant à trois jeu de produits : acroléine + propène + •OH, 1,3-hexadiène + HO₂• et 2-éthényl-4-méthylloxétane + •OH. L'ensemble de ses produits proviennent de la décomposition du radical allylperoxyte (*trans*-3-ROO•) issu de l'addition du *trans*-hex-1-èn-3-yle sur O₂. Les simulations ont également mis en évidence une interconnexion entre les chemins réactionnels *cis* et *trans*. Le radical *trans*-hex-1-èn-3-yle peut ainsi directement former la conformation *cis* par rotation interne ou conduire aux chemins réactionnels propre à la conformation *cis* via la formation du radical allylperoxyte « *trans* » (*trans*-3-ROO•) qui s'isomérisent en allylperoxyte *cis* par l'intermédiaire d'un complexe de Van der Waals. Le rôle cinétique joué par ces complexes pré-réactifs dans l'addition des radicaux stabilisés par résonance sur O₂ est ici démontré pour la première fois. Les simulations montrent que la dissociation inverse d'un radical allylperoxyte ne s'effectue pas directement selon le schéma allylperoxyte ⇌ radical allylique + O₂ mais qu'il met en jeu une étape intermédiaire impliquant un complexe de Van der Waals : allylperoxyte ⇌ VdW ⇌ allylique + O₂. Comme les calculs montrent qu'un complexe de Van der Waals donné connecte deux radicaux allylperoxytes, la formation d'un isomère du radical allylperoxyte de départ devient compétitive avec la dissociation en hex-1-èn-3-yle + O₂. Pour le système étudié dans ce chapitre, la réactivité plus marquée du radical *cis*-hex-1-èn-3-yle avec O₂, par rapport à la conformation *trans* contribue à ce que la dissociation inverse du radical allylperoxyte « *trans* » (*trans*-3-ROO•) conduise au radical *cis*-allylperoxyte (*cis*-1-ROO•).

Il convient de noter que les résultats de ces simulations sont obtenus pour un sous-mécanisme de décomposition des radicaux allylperoxy issues du hex-1-èn-3-yle, purement unimoléculaire. Dans ce travail, les interactions avec d'autres sous-mécanismes du modèle global de combustion du 1-hexène pourrait modifier ces résultats. Parmi les plus évidents, on peut citer les réactions de β -scission des radicaux hexènyles qui contribueront à diminuer la fraction molaire des radicaux stabilisés par résonance dès 650 K dans nos conditions, ou les réactions bimoléculaires des allylperoxy (dismutations) et des \bullet QOOH (seconde addition) qui affecteront les flux de production des principaux produits. Les résultats obtenus dans ce travail devront donc être inclus dans un modèle cinétique détaillé de combustion d'alcène pour confirmer le rôle des conformations *cis* dans les réactions des radicaux stabilisé par résonance + O₂. Ceci représente une tâche importante qui dépasse le cadre de ce travail de thèse, et en constitue une de ses perspectives. Cependant, plusieurs études expérimentales tendent à prouver que de tels mécanismes, guidés par une réactivité plus facile de la conformation *cis*, s'effectuent dans la combustion de basse température des alcènes.

Au sein de notre équipe, *Battin-Leclerc et al. (2014)* ont étudié l'oxydation des isomères de l'hexène en réacteur parfaitement agité, pour des températures allant de 500 à 1100 K, une pression de 1,07 bar et un temps de passage de 2 s. Les produits d'oxydation ont été quantifiés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse couplée à un système d'ionisation par radiation synchrotron. Plusieurs dizaines d'espèces ont été mesurées dont un signal correspondant à $m/z = 98$. Ce signal est attribué par les auteurs à un éther cyclique insaturé qui n'a pas été identifié de façon définitive. Nous émettons ici l'hypothèse que le 1-butényloxirane contribue de façon importante au signal observé.

En 1973, *Ray et al.* ont étudié expérimentalement l'oxydation du trans-2-butène entre 550 et 673 K en réacteur fermé. Dans ce travail, les auteurs ont identifié et mesuré de nombreux produits d'oxydation. Il est très intéressant de constater que parmi ces produits ont été mesuré du cis-2-butène et surtout l'éthyloxirane. Les auteurs ne proposent pas d'explication sur la voie possible de formation de ce produit. Une analyse mécanistique simple montre que la voie la plus probable est celle impliquant l'addition de O₂ sur le radical cis-butényle selon le schéma :



qui est similaire à la SEP du radical *cis*-hex-1-èn-3-yle + O₂.

Ce résultat illustre bien la conclusion principale de ce travail. L'allongement de la chaîne au delà d'un motif C₄H₇ pour un radical stabilisé par résonance, lors de l'addition sur O₂, ne permet pas d'accéder à des voies de décomposition unimoléculaires du radical allylperoxy plus favorables que la dissociation inverse de l'adduit. En revanche, à partir d'un motif minimal de type C₄H₇ (sauf l'isobutényle) l'addition de la conformation *cis* du radical stabilisé par résonance sur O₂ permet d'atteindre une voie de décomposition unimoléculaire favorable du radical allylperoxy conduisant à un alcyloxirane + •OH. Comme nous l'avions évoqué plus haut, la règle *cis*-C_nH_{2n-1} avec $n \geq 4$ (à l'exception de l'isobutényle) + O₂ → 1-C_{n-2}H_{2n-5}-oxirane et •OH semble vérifiée.

Références du chapitre IV

Battin-Leclerc et al. (2014)

Battin-Leclerc, F., Rodriguez, A., Husson, B., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Wang, Z., Cheng, Z., Qi, F., 2014. Products from the Oxidation of Linear Isomers of Hexene. *J. Phys. Chem. A* 118, 673–683.

Bounaceur (2013)

Bounaceur, R., 2013. *ThermRot*, Version 1.0.0.1. LRGP - CNRS - ENSIC, Nancy, France.

Bounaceur et al. (2009)

Bounaceur, R., Warth, V., Sirjean, B., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2009. Influence of the position of the double bond on the autoignition of linear alkenes at low temperature. *Proc. Combust. Inst.* 32, 387–394.

Cohen (1996)

Cohen, N., 1996. Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon–Hydrogen and Carbon–Hydrogen–Oxygen Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25, 1411–1481.

Dibble et al. (2012)

Dibble, T.S., Sha, Y., Thornton, W.F., Zhang, F., 2012. Cis–Trans Isomerization of Chemically Activated 1-Methylallyl Radical and Fate of the Resulting 2-Buten-1-peroxy Radical. *J. Phys. Chem. A* 116, 7603–7614.

Fournet et al. (1999)

Fournet, R., Bauge, J.C., Battin-Leclerc, F., 1999. Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene. *Int. J. Chem. Kinet.* 31, 361–379.

Georgievskii et Klippenstein (2003)

Georgievskii, Y., Klippenstein, S.J., 2003. Variable reaction coordinate transition state theory: Analytic results and application to the C₂H₃+H→C₂H₄ reaction. *J. Chem. Phys.* 118, 5442–5455.

Greenwald et al. (2005)

Greenwald, E.E., North, S.W., Georgievskii, Y., Klippenstein, S.J., 2005. A Two Transition State Model for Radical–Molecule Reactions: A Case Study of the Addition of OH to C₂H₄. *J. Phys. Chem. A* 109, 6031–6044.

Kee et al. (1993)

Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., 1993. *CHEMKIN II*. A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics. Sandia Laboratoires Report, SAND 89-8009B.

Lee et Bozzelli (2005)

Lee, J., Bozzelli, J.W., 2005. Thermochemical and kinetic analysis of the allyl radical with O₂ reaction system. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1015–1022.

Mehl et al. (2011)

Mehl, M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Yasunaga, K., Conroy, C., Curran, H.J., 2011. Autoignition behavior of unsaturated hydrocarbons in the low and high temperature regions. *Proc. Combust. Inst.* 33, 201–208.

Mehl et al. (2008)

Mehl, M., Vanhove, G., Pitz, W.J., Ranzi, E., 2008. Oxidation and combustion of the n-hexene isomers: A wide range kinetic modeling study. *Combust. Flame* 155, 756–772.

Olivella et Solé (2003)

Olivella, S., Solé, A., 2003. Mechanism of 1,3-Migration in Allylperoxyl Radicals: Computational Evidence for the Formation of a Loosely Bound Radical–Dioxygen Complex. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10641–10650.

Ray et al. (1973)

Ray, D.J.M., Ruiz Diaz, R., Waddington, D.J., 1973. Gas-phase oxidation of butene-2: The role of acetaldehyde in the reaction. *Symp. Int. Combust.*, Fourteenth Symposium (International) on Combustion 14, 259–266.

Sirjean (2007)

Sirjean, B., 2007. *Étude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par les approches de chimie quantique* (Thèse). Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Touchard et al. (2005)

Touchard, S., Fournet, R., Glaude, P.A., Warth, V., Battin-Leclerc, F., Vanhove, G., Ribaucour, M., Minetti, R., 2005. Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1073–1081.

Vanhove et al. (2005)

Vanhove, G., Ribaucour, M., Minetti, R., 2005. On the influence of the position of the double bond on the low-temperature chemistry of hexenes. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1065–1072.

Warth (1999)

Warth, V., 1999. *Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques* (Thèse). Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL.

Conclusion et Perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier les réactions de décomposition unimoléculaires liées à la combustion des alcènes à basse température. Plus précisément, les recherches menées ont porté sur l'influence de l'environnement intramoléculaire des radicaux β -hydroxyalkylperoxy ($\text{HOROO}\cdot$) sur leur cinétique de décomposition ainsi que sur l'importance des voies réactionnelles mises en jeu dans les réactions des radicaux allylperoxy. Ce travail a été réalisé à partir d'une approche théorique basée sur une utilisation conjointe des méthodes des calculs issues de la chimie quantique, de la thermodynamique statistique et de la théorie de l'état de transition.



Afin de calculer avec précision les constantes de vitesse mises en jeu dans ces réactions une méthodologie adaptée a été développée :

- Le calcul de l'énergie électronique a été réalisé à partir de la méthode composite CBS-QB3 qui offre un bon compromis entre précision recherchée et temps de calcul.
- Les résultats obtenus ont été systématiquement analysés en vérifiant notamment que les modes de vibration étaient cohérents avec la nature de l'espèce optimisée.
- Des calculs IRC ont été réalisés pour vérifier que les TS permettaient de relier les réactifs aux produits. Etant donné le nombre conséquent d'états de transition considérés, ces calculs n'ont pas été effectués de façon systématique mais plutôt lorsque des ambiguïtés pouvaient apparaître.
- Pour l'ensemble des structures (réactifs et TS), tous les isomères de configuration ont été recherchés et systématiquement pris en compte dans le calcul des constantes de vitesse (uniquement dans le chapitre III).

Les résultats de calcul de la structure électronique ont été utilisés en lien avec la thermodynamique statistique et la théorie de l'état de transition pour déduire les constantes de vitesse de toutes les réactions élémentaires étudiées. Afin d'améliorer la précision des résultats, des traitements *a posteriori* ont été réalisés :

- L'effet tunnel a été pris en compte pour les réactions mettant en jeu le transfert d'un atome d'hydrogène, à partir de la méthode d'Eckart.
- La méthode des réactions isodesmiques a été utilisée pour le calcul des enthalpies de formation des espèces étudiées.
- Un traitement spécifique a été appliqué aux rotations internes afin de les considérer comme des rotations empêchées et non comme des oscillateurs harmoniques. Ce point est important car l'approche développée dans ce travail de thèse représente une avancée méthodologique notable. En effet, la méthode basée sur l'approximation de Pitzer et Gwinn et utilisée jusqu'à présent au laboratoire, ne permet pas de prendre en compte correctement les rotations internes pour des rotors non symétriques. Dans le cadre de cette

thèse, nous avons développé une approche basée sur la méthode 1-DHR qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger sur la base de l'évolution réelle de l'énergie potentielle en fonction de l'angle de torsion. Les énergies obtenues permettent alors de calculer une fonction de partition pour la rotation interne, qui se substitue à la fonction de partition harmonique correspondante. Cependant, cette dernière étant souvent contaminée par d'autres modes de vibration, nous avons aussi modifié la méthode 1-DHR en recalculant systématiquement la fonction de partition harmonique sur la base d'une rotation « pure » sans couplage (méthode 1-DHR-U). Cette approche a été validée sur la base de calculs de grandeurs thermodynamiques ($\Delta_f H^\circ_{298K}$, S°_{298K} , $C_p^\circ(T)$) et a permis de montrer un très bon accord avec des valeurs expérimentales issues de la littérature. La méthode 1-DHR-U étant assez complexe à mettre en œuvre manuellement, nous avons développé un logiciel (THERMROT) en collaboration avec Roda Bounaceur, Ingénieur de Recherches au CNRS.

Enfin, il convient de signaler que la méthodologie développée dans ce travail a reposée sur la prise en compte de la conformation la plus stable à 0 K (minimum global), qui est celle couramment employée dans les calculs de structures électroniques. Même si le traitement des rotations internes par la méthode 1-DHR-U permet d'accéder à d'autres conformations (minimums locaux) elle ne permet pas de les décrire toutes. Dans le cadre de cette étude, nous avons aussi cherché à mettre en évidence l'influence d'une prise en compte de l'ensemble des conformations sur les valeurs des constantes de vitesse, à l'aide du logiciel MSTor développé par *Zheng et al.* (2012 et 2013). Cette approche étant très lourde à mettre en œuvre, nous avons simplement considéré, à titre de comparaison, l'isomérisation à 5 centres des radicaux HOROO•. Les résultats obtenus ont montré des écarts non négligeables sur les constantes de vitesse.



La méthodologie développée précédemment a été appliquée au cas des réactions de décompositions des radicaux β -hydroxyalkylperoxy (HOROO•). Dans cette étude, ces structures proviennent de l'addition d'un radical •OH sur l'alcène, suivie par une addition du radical •ROH sur l'oxygène moléculaire. Ce travail a consisté à étudier l'influence de l'environnement intramoléculaire des radicaux HOROO• sur les barrières d'énergie à 0 K et sur l'évolution des constantes de vitesse avec la température. Les processus élémentaires envisagés ont été les suivants :

- L'isomérisation par transfert interne d'hydrogène avec des états de transition à 5, 6 et 7 centres.
- L'oxydation avec élimination du radical HO₂• et la formation d'un énol.
- La réaction de Waddington conduisant à la formation d'aldéhydes et d'un radical •OH.

De même, les décompositions unimoléculaires des radicaux issus de l'isomérisation (HOQ•OOH) ont aussi été prises en compte :

- La formation des hydroxy-éthers cycliques à 3, 4 et 5 centres.

- La β -scission de la liaison C-OOH conduisant à la formation d'un énol et d'un radical HO₂•.
- L'élimination d'eau avec formation d'un radical alcoxy.

Afin de prendre en compte l'effet de l'environnement intramoléculaire des radicaux sur les constantes de vitesse, 30 radicaux β -hydroxyalkylperoxy ont été considérés dans ce travail. Ces espèces ont été choisies afin d'étudier l'influence des paramètres structuraux suivants :

- l'effet de la taille du cycle de l'état de transition pour les réactions d'isomérisation et de formation d'éthers cycliques,
- les effets des substituants sur les chaînes latérales,
- l'effet de la position du groupement –OH, notamment dans le cas de structures de transition cycliques où le groupement hydroxyle peut se trouver en dehors du cycle (groupe 1) ou dans le cycle (groupe 2).

Parmi les points importants liés au calcul de la structure électronique à partir de la méthode CBS-QB3, nous pouvons faire ressortir les points suivants :

- l'analyse des barrières d'énergie obtenues à 0 K, a montré que l'ensemble des processus de décomposition étudié est bien favorisé à basse température, car leurs barrières d'énergie se situent systématiquement en dessous de l'énergie d'entrée des réactifs (\bullet ROH + O₂).
- l'optimisation de la géométrie des radicaux de départ (HOROO•) et des produits de l'isomérisation (HOQ•OOH) a conduit, systématiquement, à une structure d'énergie minimale à 0 K présentant une liaison hydrogène entre l'oxygène du groupement peroxy et l'hydrogène du groupement hydroxyle.
- la présence de substituants différents, associée à l'existence de liaisons hydrogènes dans les TS conduit à une très grande complexité. Notamment, un nombre important d'états de transition a été identifié et pris en compte dans les calculs pour les réactions d'isomérisations à 6 et 7 centres. Ces TS diffèrent par des géométries de type chaise ou bateau, la présence de substituants différents en position axiale ou équatoriale ainsi que par l'existence de plusieurs carbones asymétriques. Les calculs de constante de vitesse ont montré qu'il était difficile de négliger, *a priori*, ces états de transition, notamment sur la seule base de l'examen de la barrière d'énergie.

Concernant l'influence de l'environnement intramoléculaire sur les constantes de vitesse, plusieurs points importants peuvent être dégagés des résultats obtenus :

- Effet du groupement –OH

Nous avons montré que la présence et la position du groupement hydroxyle dans la structure de l'état de transition pouvaient conduire à des écarts notables dans le calcul des barrières d'énergie et des constantes de vitesse. Son influence est liée, à la fois à un effet inductif attracteur (-I) et à l'existence éventuelle, dans le TS, d'une liaison hydrogène entre ce groupement et un atome d'oxygène du groupement peroxy (–OO•). Ainsi, dans le cas de l'isomérisation à 5 centres, la présence d'un groupement –OH en position α par rapport au

carbone portant l'hydrogène transféré (groupe 2) conduit à une fragilisation de la liaison C-H par effet inductif et diminue très nettement la barrière d'énergie à 0 K. A cette fragilisation, vient s'ajouter une diminution supplémentaire de l'énergie d'activation liée à la présence d'une liaison hydrogène dans un des deux TS mis en jeu dans ce groupe. Ces résultats conduisent à une nette augmentation de la constante de vitesse par rapport au cas où le groupement –OH se trouve en dehors du cycle du TS (jusqu'à un facteur 32 à 700 K). La formation d'hydroxy-oxiranes (éthers cycliques à trois centres) est un autre exemple marquant où ces deux effets vont se retrouver séparés, selon la position du groupement –OH par rapport au cycle de l'état de transition. Ainsi, pour le groupe 1 (–OH en dehors du cycle), tous les TS présentent une liaison hydrogène contrairement au groupe 2. Cependant, dans ce dernier cas l'effet du groupement –OH conduit à une augmentation de la charge portée par le carbone radicalaire dans le TS (effet inductif), ce qui favorise la formation de la liaison C-O dans l'éther cyclique. Finalement, les calculs conduisent à des barrières d'activation assez proches entre les deux groupes.

Un autre point important a été mis en évidence au cours de cette étude et porte sur les effets entropiques liés à la présence d'une liaison hydrogène. En effet, si cette dernière diminue la barrière d'énergie de la réaction, elle diminue aussi l'entropie d'activation ce qui peut dans certain cas, compenser (voire dépasser) les effets énergétiques. C'est le cas des réactions d'élimination de HO₂• qui conduisent à des barrières d'énergie 3 kcal mol⁻¹ plus basses dans le groupe 1 par rapport au groupe 2, dû fait de la présence d'une liaison hydrogène. Toutefois, cette différence d'énergie est compensée en grande partie par les effets entropiques, si bien que les écarts constatés sur les constantes de vitesse ne sont pas aussi marqués que pour les réactions d'isomérisations à 5 centres (moins d'un facteur 4 à 700 K).

Finalement, si la présence d'un groupement –OH peut conduire à des écarts importants en fonction de sa position dans la chaîne carbonée, les calculs de constantes de vitesse ont montré que l'effet de ce groupement hydroxyle pouvait difficilement être dissocié des autres effets des paramètres structuraux. A titre d'exemple, les calculs effectués pour l'isomérisation à 5 centres ont montré des écarts entre les groupes 1 et 2 allant d'un facteur 9 à un facteur 32 selon le degré de substitution des radicaux. Ces résultats vont à l'encontre des principes utilisés dans les corrélations de type structure réactivité qui considèrent généralement un effet constant d'un paramètre, quel que soit la structure radicalaire envisagée. Dans le cas de l'isomérisation citée précédemment, les corrélations EXGAS considèrent une correction unique liée au groupement –OH égale à -2 kcal mol⁻¹.

- Effet des substituants sur les chaînes latérales

Deux types d'effets ont été étudiés et portent sur la substitution de l'atome de carbone portant la fonction peroxy (C-OO•) et sur la substitution de l'atome de carbone radicalaire (radicaux HOQ•OOH) ou portant l'hydrogène transféré (radicaux HOROO•). Dans ce dernier cas et pour l'ensemble des processus considérés, la constante de vitesse augmente systématiquement avec le degré de substitution de l'atome de carbone, en accord avec les observations déjà réalisés dans le cas de l'oxydation des alcanes. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour les réactions d'isomérisation conduisent à des facteurs compris entre 4 et 13 à 700 K. On notera aussi que ces effets sont très variables en fonction du degré de substitution des radicaux et que les écarts sont plus prononcés pour les radicaux les plus substitués.

Concernant les effets d'une substitution de l'atome de carbone portant la fonction peroxy, les résultats obtenus montrent, à nouveau, une augmentation des constantes de vitesse avec le degré de substitution, pour la plupart des processus envisagés. Même si ces effets sont un peu moins marqués que précédemment (facteur 6 au maximum à 700 K) et souvent très variables en fonction des processus et des radicaux considérés, il semble difficile de les négliger, *a priori*.

Un point général ressort de l'étude sur l'effet des paramètres structuraux. Si la présence d'un groupement –OH ou la substitution des atomes de carbone impliqués dans le processus réactionnel ont une influence notable sur les barrières d'énergies et les constantes de vitesse, ces effets sont couplés et peuvent difficilement se traduire par un paramètre constant dans une corrélation de type structure-réactivité. En fait, la complexité qui apparaît dans ces réactions et qui est due, en grande partie, à des interactions non liantes qui se superposent à des effets inductifs ou encore stériques, nécessiterait de considérer, à la limite, une corrélation par état de transition ce qui, bien sur, n'aurait aucun intérêt. La tendance qui se dégage de ce travail consisterait plutôt à décrire un ensemble de structures « modèles » capables de décrire tous les états de transition envisageables dans ces processus de combustion. Ce point sera repris dans les perspectives.

D'autre part, l'ensemble des résultats obtenus ont aussi permis de mettre en lumière l'importance cinétique de chaque processus élémentaire considéré dans la décomposition des radicaux β -HOROO• et β -HOQ•OOH. Concernant les radicaux β -HOROO•, plusieurs points peuvent être soulignés :

- Processus de décomposition des radicaux β -HOROO•

Les calculs de constantes de vitesse ont permis de montrer que les réactions les plus faciles sont celles résultant des isomérisations à 6 et 7 centres, ainsi que le processus de Waddington. Ce résultat est intéressant car il montre que l'isomérisation à 7 centres est compétitive avec les deux autres réactions, souvent décrites dans la littérature comme les processus unimoléculaires les plus importants dans l'oxydation des alcènes à basse température. Cette étude a aussi permis de mieux caractériser la réaction de Waddington à travers l'importance cinétique des deux processus qui le compose. Ainsi, il a été montré que la première réaction impliquée (isomérisation) était cinétiquement limitante pour des radicaux très substitués, à l'inverse des radicaux peu ou pas substitués pour lesquels c'est le processus de β -scission (2^{ème} étape) qui impose sa vitesse à la réaction globale. En fait, il n'est pas possible de faire d'approximation sur l'ensemble du domaine de température étudié et donc de considérer, comme souvent dans la littérature, que la réaction de Waddington est entièrement contrôlée par le 1^{er} processus. Finalement, les études menées sur l'influence des paramètres structuraux ont aussi permis de montrer que la réaction d'élimination de HO₂• était plus difficile que les processus décrits précédemment et que d'autre part, si la présence du groupement –OH dans le cycle de l'état de transition des isomérisations à 5 centres conduit à une nette augmentation de la constante de vitesse, ces dernières restent toujours inférieures à celles de l'isomérisation à 6 centres.

- Processus de décomposition des radicaux β -HOQ•OOH

Concernant l'importance cinétique des voies de décomposition des radicaux β -HOQ•OOH, il ressort de cette étude que la formation d'hydroxy-oxirane représente le processus le plus facile, notamment à basse température. Aux températures plus élevées, la

réaction de β -scission de la liaison C-OOH peut devenir compétitive, voire plus facile. En effet, bien que la barrière d'énergie soit plus importante dans ce dernier cas, les réactions de β -scission bénéficient d'une variation d'entropie d'activation favorable qui contribue à augmenter leur importance à haute température. La formation d'hydro-oxétane reste le processus le plus difficile, suivi par le processus de formation d'hydroxy-oxolane. Un point intéressant concerne la réaction d'élimination d'eau qui avaient été précédemment étudiée dans la littérature, dans le cas des alcanes et des alcools [Cord *et al.* (2012) et Welz *et al.* (2013)]. Les calculs réalisés ont permis de montrer que cette réaction est peu importante dans le cas de l'oxydation des alcènes car elle est directement en compétition avec la formation d'hydroxy-oxirane.



Les résultats obtenus dans le chapitre III permettent de dégager un certain nombre de perspectives :

- Un premier point porte sur la prise en compte des différents conformères de rotations dans le calcul des constantes de vitesse. Dans le chapitre III, nous avons mis en évidence l'influence non négligeable de cette approche dans le cas de l'isomérisation à 5 centres des radicaux β -HORO•. Cependant, il semble difficilement envisageable de prendre en compte toutes les conformations possibles pour des radicaux contenant un grand nombre de rotations internes. Une solution possible consisterait à ne retenir que les structures ayant un poids cinétique important dans le calcul de la constante de vitesse. Le choix, *a priori*, de ces structures n'est pas aisé mais plusieurs pistes peuvent être envisagées. Les structures possédant une liaison hydrogène auront certainement un poids non négligeable et devront être prises en compte. D'autre part la méthode 1-DHR permet de décrire (par rotation interne) un certain nombre d'autres conformations. Un choix possible consisterait à sélectionner le minimum de structures permettant de décrire par rotations internes toutes les autres conformations. Le travail réalisé dans cette thèse ne permet pas d'avoir une vision suffisamment complète de l'effet des conformations et des études complémentaires sont donc nécessaires pour permettre d'en déduire des informations réellement utilisables dans le calcul des données cinétique et thermodynamique.
- En complément du point développé précédemment, il serait intéressant, d'un point de vue méthodologique, de poursuivre le développement du logiciel THERMROT afin de le rendre plus autonome et permettre une approche multi-structurale. En effet, si le logiciel MSTor développé par Zheng *et al.* (2012 et 2013), permet de prendre en compte plusieurs conformères de rotation, il ne permet pas d'accéder directement à la constante de vitesse et d'autre part, le traitement utilisé pour prendre en compte les rotations internes dans le calcul de la fonction de partition repose sur une approche basée sur l'approximation de Pitzer et Gwinn qui n'est pas correcte pour des rotors non symétriques. L'extension du logiciel THERMROT au cas des multi-structures permettrait de disposer d'un outil automatisé, permettant de considérer les rotations internes de façon plus précise.

- Une autre perspective associée à de ce travail, porte sur la poursuite de l'étude des réactions de combustion des alcènes à basse température et la recherche de corrélations pour les modèles. Dans le chapitre III, il a été souligné la difficulté de proposer des corrélations de type structures-réactivité similaires à celles proposées actuellement dans EXGAS pour les alcanes. Cette difficulté est principalement liée à la complexité des effets structuraux sur les constantes de vitesse et la difficulté de découpler ces effets. Une approche plus réaliste consisterait à définir pour chaque processus élémentaire un certain nombre d'état de transition modèle qui contiendraient l'effet des différents paramètres structuraux envisagés et qui pourraient s'appliquer à tous les radicaux ayant ce type d'état de transition en commun. Si un certain nombre de paramètres ont déjà été étudiés dans ce travail, des calculs préliminaires ont montré que d'autres effets intramoléculaires pouvaient apparaître comme la taille et la nature de certains substituants ou encore la présence de groupements (différents de H) dans le cycle des états de transition. Il conviendrait pour compléter cette étude d'identifier des structures modèles, comme celles considérées dans ce travail, et d'analyser l'effet de ces nouveaux paramètres structuraux afin de proposer, au final, des corrélations exhaustives basées sur des modèles d'états de transition et capables de décrire la chimie de basse température des alcènes.



Les radicaux stabilisés par résonance sont caractéristiques de la chimie de combustion des alcènes et leur stabilité accrue en font un des radicaux présent en quantité importante dans le milieu réactionnel. Nous avons vu dans ce travail que la réaction d'addition d'un radical stabilisé par résonance sur O_2 est moins exothermique que le processus équivalent pour un alcane. Les études théoriques de la littérature sur de petits radicaux stabilisés (C_3 - C_4) ont contribué à établir l'hypothèse que la réaction unimoléculaire prépondérante de décomposition des radicaux allylperoxytes était la dissociation inverse. Le développement de modèles cinétiques détaillés de combustion d'alcènes plus lourd (C_5 - C_6), tels que ceux présents dans les essences ont conduit certains auteurs à s'interroger sur l'effet de l'allongement de la chaîne alkényle des radicaux stabilisés par résonance. En particulier, une chaîne plus longue permet d'envisager des processus qui sont classiquement les plus favorables dans le cas des alcanes, tel que l'isomérisation à 6 centres. Cependant, ces quelques études sont basées sur des corrélations structure-réactivité qui ne permettent pas de conclure sur la faisabilité des voies de décomposition unimoléculaires des radicaux allylperoxytes.

Dans ce travail, les surfaces d'énergie potentielle de décomposition unimoléculaire des radicaux allylperoxytes ont été calculées à partir de la méthode CBS-QB3 pour le système hex-1-èn-3-yle + O_2 . Le radical stabilisé par résonance issu du 1-hexène constitue le motif hydrocarboné minimal pour envisager des isomérisations par transfert d'hydrogène à 5, 6 et 7 centres. La seule addition du radical hex-1-èn-3-yle sur O_2 conduit à trois radicaux allylperoxyte. Une complexité importante est mise en évidence due à la mésomérie, aux conformations *cis* et *trans* des radicaux stabilisés par résonance et à la formation de complexes pré-réactifs de type Van der Waals. D'après les surfaces d'énergie potentielle, une seule voie de décomposition unimoléculaire est compétitive avec la dissociation inverse des radicaux allylperoxytes : l'addition du radical *cis*-hex-1-èn-3-yle sur O_2 suivi de

l'isomérisation à 7 centres du radical *cis*-hexénylperoxyde en $\bullet\text{QOOH}$ stabilisé par résonance qui à son tour conduit au 1-butényloxirane + $\bullet\text{OH}$. Cette voie n'est accessible qu'à partir de la conformation *cis* du radical hexénylperoxyde. Tous les processus calculés dans les surfaces d'énergie potentielle ont été utilisés pour développer un sous-mécanisme cinétique du système hex-1-èn-3-yle + O_2 sur la base de données thermocinétiques calculées à partir des calculs CBS-QB3 couplés à la méthode 1-DHR-U. Le logiciel THERMROT, développé lors de ce travail de thèse permettant d'obtenir ces données directement dans un format compatible avec CHEMKIN. Les simulations ont confirmé au niveau cinétique que la voie de sortie prépondérante de la réaction hex-1-èn-3-yle + O_2 conduit au 1-butényloxirane + $\bullet\text{OH}$. Les analyses cinétiques ont révélé que le radical *cis*-hex-1-èn-3-yle était plus réactif que la conformation *trans* dont les flux de consommation principaux impliquaient des passages vers les mécanismes de décomposition du radical *cis*-hex-1-èn-3-yle et *cis*-1-hexénylperoxyde (*cis*-1-ROO \bullet). Le rôle cinétique important joué par les complexes de Van der Waals dans ce basculement entre les chemins réactionnels *cis* et *trans* a également été mis en évidence.

Nos résultats montrent que l'allongement de la chaîne d'un radical stabilisé par résonance ne permet pas d'atteindre des voies de décomposition unimoléculaire des radicaux allylperoxydes formés compétitives avec la dissociation inverse de l'adduit. En revanche, la réaction d'une conformation *cis* d'un radical stabilisé par résonance, linéaire, de taille supérieure ou égale à 4 atomes de carbone, permettra d'accéder favorablement à la formation d'un 1-alcényloxirane + $\bullet\text{OH}$. Les résultats expérimentaux de la littérature tendent à renforcer cette hypothèse. Deux mécanismes de formation de la conformation *cis* du radical stabilisé par résonance ont été proposés. Le premier, classique dans la littérature, implique une rotation interne autour d'une liaison à trois électrons dans la conformation *trans* du radical stabilisé par résonance. Le deuxième mécanisme est original à notre travail de thèse et considère que la rotation autour de la liaison concomitante à la double liaison s'effectue quasi librement dans l'alcène parent et que la réaction d'arrachage d'un hydrogène allylique permet de créer des radicaux stabilisés par résonance dans les deux conformations *cis* et *trans*. Cette approche n'a jamais été envisagée dans les modèles cinétiques de combustion d'alcène qui considère, généralement, uniquement la conformation initiale de l'alcène étudié.



Concernant les réactions des radicaux de type allyliques avec O_2 , plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- Tout d'abord, il serait intéressant d'incorporer le sous-mécanisme cinétique des réactions de décomposition unimoléculaires des radicaux hexénylperoxydes à un modèle exhaustif de combustion du 1-hexène. Dans un premier temps cette perspective permettrait de vérifier le rôle joué par la voie de formation *cis* sur les produits formés et la réactivité. Cette approche permettrait également de déterminer l'effet des réactions bimoléculaires sur les radicaux allylperoxyde et hydroxyalkylperoxyde ($\bullet\text{QOOH}$). En particulier, l'étude de la seconde addition des radicaux $\bullet\text{QOOH}$ formé dans notre sous mécanisme sur O_2 serait importante pour déterminer l'influence de ces composés sur la réactivité globale du 1-hexène. En effet, les radicaux $\bullet\text{OOQOOH}$ sont des agents de branchement qui influent fortement sur la

réactivité. Notons que ces mécanismes de basse température mettent en jeu des réactions équilibrées très sensibles et que l'obtention de résultats précis nécessite une approche cohérente. Par conséquent, il serait opportun d'effectuer une étude similaire (même méthode) à celle entreprise dans le Chapitre 3, sur les réactions des radicaux alkényles avec O_2 , et sur les réactions de seconde addition des radicaux $\bullet QOOH$ les plus abondants pour améliorer le modèle de combustion du 1-hexène.

- Finalement, une étude plus semi-qualitative pourrait être entreprise pour déterminer l'effet de la distinction des conformations *cis* et *trans* dans les modèles cinétiques détaillés de combustion d'alcène. Etant donné le nombre important d'espèces dans le modèle d'oxydation du 1-hexène (des centaines), le fait de distinguer ces conformations constitue en soit un défi important. De plus, le nombre de réaction augmenterait considérablement car, par exemple, chaque métathèse produisant un radical stabilisé par résonance pourrait conduire à deux conformations *cis* et *trans*, doublant ainsi le nombre de réactions. De nouvelles règles de génération pourraient être établies afin de distinguer les conformations *cis* et *trans* seulement quand cela est nécessaire.



Références des conclusions et perspectives

Cord et al. (2012)

Cord, M., Sirjean, B., Fournet, R., Tomlin, A., Ruiz-Lopez, M., Battin-Leclerc, F., 2012. Improvement of the Modeling of the Low-Temperature Oxidation of n-Butane: Study of the Primary Reactions. *J. Phys. Chem. A* 116, 6142–6158.

Welz et al. (2013)

Welz, O., Klippenstein, S.J., Harding, L.B., Taatjes, C.A., Zádor, J., 2013. Unconventional Peroxy Chemistry in Alcohol Oxidation: The Water Elimination Pathway. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 350–354.

Zheng et al. (2012)

Zheng, J., Mielke, S.L., Clarkson, K.L., Truhlar, D.G., 2012. MSTor: A program for calculating partition functions, free energies, enthalpies, entropies, and heat capacities of complex molecules including torsional anharmonicity. *Comput. Phys. Commun.* 183, 1803–1812.

Zheng et al. (2013)

Zheng, J., Meana-Pañeda, R., Truhlar, D.G., 2013. MSTor version 2013: A new version of the computer code for the multi-structural torsional anharmonicity, now with a coupled torsional potential. *Comput. Phys. Commun.* 184, 2032–2033.

Publications et communications

A) Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

- Cord, M., Husson, B., Lizardo Huerta, J.C., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Fournet, R., Sirjean, B., Battin-Leclerc, F., Ruiz-Lopez, M., Wang, Z., Xie, M., Cheng, Z., Qi, F., 2012. Study of the Low Temperature Oxidation of Propane. *J. Phys. Chem. A* 116, 12214–12228.

B) Communications avec acte

- Lizardo Huerta, J.C. Sirjean, B., Fournet, R., 2013. Etude cinétique des mécanismes de combustion des alcènes à partir de méthodes de la chimie quantique. Communication par affiche au *Séminaire 2013 de l'Ecole Doctorale RP2E*, avec actes, Nancy, France.
- Lizardo Huerta, J.C. Sirjean, B., Fournet, R., 2013. Theoretical Kinetic Study of the Low Temperature Reactions of β -Hydroxyalkylperoxy Radicals (HORO \bullet). Communication par affiche au *6th European Combustion Meeting*, avec actes, Lund, Suède.

C) Communications sans acte

- Lizardo Huerta, J.C. Sirjean, B., Fournet, R., 2013. The Reactions of Large Resonance-Stabilized Radicals with O₂: A theoretical study. Communication orale à la *8th International Conference on Chemical Kinetics*, Seville, Espagne (par B. Sirjean).
- Lizardo Huerta, J.C. Sirjean, B., Fournet, R., 2013. Etude théorique de la combustion des alcènes à basse température. Communication par affiche au *Doctoriales de Lorraine 2013* (auditoire de non spécialistes), Ventron-Vosges, France.
- Lizardo Huerta, J.C. Sirjean, B., Fournet, R., 2014. Approche multi-structurale appliquée aux calculs des constantes de vitesse d'isomérisation des radicaux β -hydroxy-alkylperoxy. Communication orale au *34^{ème} Colloque Annuel du Groupe Français de Cinétique et Photochimie*, Villeurbanne, France.
- Lizardo Huerta, J.C. Sirjean, B., Fournet, R., 2014. Etude théorique des réactions des radicaux stabilisés par résonance avec l'oxygène dans la combustion des alcènes. Communication orale à la *Journée François Lacas des Doctorants en Combustion*, Nancy, France.

ANNEXE -1-

Processus élémentaires
impliqués dans l'oxydation des
alcènes

Sommaire

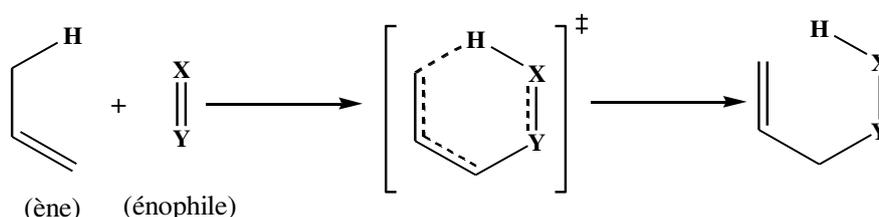
1. Réactions moléculaires	209
1.1. Réactions Alder-ène	209
1.2. Réactions de Diels-Alder.....	209
2. Réactions d'amorçages	209
2.1. Amorçage unimoléculaire	209
2.2. Amorçage bimoléculaire	210
3. Réactions de propagation.....	211
3.1. Métathèse.....	211
3.2. Additions	211
3.2.1. Addition sur la double liaison d'un hydrocarbure.....	212
3.2.2. Addition sur l'oxygène.....	212
3.3. Isomérisations.....	212
3.4. Décomposition par β -scission	213
3.5. Décomposition en éther cyclique	213
3.6. Oxydation avec élimination de $\text{HO}_2\bullet$	213
4. Réactions de terminaison.....	214
4.1. Combinaisons	214
4.2. Dismutations.....	214

1. Réactions moléculaires

Ce type de réaction fait intervenir uniquement des molécules et ne conduit pas à des intermédiaires possédant une valence libre. Parmi les réactions moléculaires il en existe certaines qui sont spécifiques aux alcènes, tels que les réactions Alder-ène et les réactions de Diels-Alder.

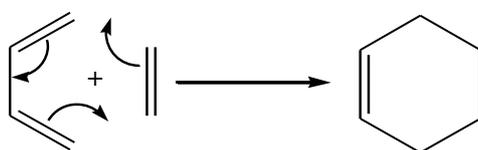
1.1. Réactions Alder-ène

Cette réaction consiste en l'addition d'une liaison multiple (énophile) sur un alcène (ène) et met en jeu un complexe activé à six centres.



1.2. Réactions de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder consiste en l'addition d'un alcène sur un diène conjugué pour former un cycle insaturé à six membres (i.e. un dérivé du cyclohexène).



2. Réactions d'amorçages

Les réactions d'amorçage permettent de créer des radicaux à partir des molécules (réactifs ou produits formés). Ce sont les seuls processus intervenants à l'instant initial. Les réactions d'amorçages peuvent être unimoléculaires ou bimoléculaires.

2.1. Amorçage unimoléculaire

L'amorçage unimoléculaire consiste en la formation de radicaux à partir de la rupture homolytique d'une liaison C-C, C-H, C-O, O-O ou O-H d'une molécule.

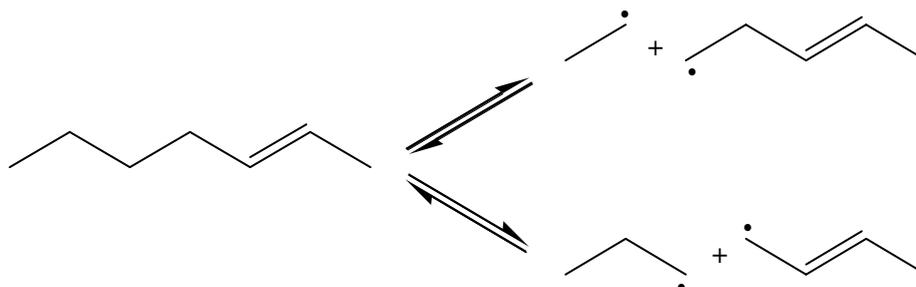


Figure A1-1. Exemple des réactions d'amorçage unimoléculaire.

Les énergies d'activation pour ce type d'amorçage sont généralement élevées (de l'ordre des énergies de liaison) ce qui en fait un processus important à haute température principalement.

2.2. Amorçage bimoléculaire

Le processus d'amorçage bimoléculaire consiste en l'arrachement d'un atome d'hydrogène à partir de la réaction entre deux molécules hydrocarbonées insaturées ou entre un hydrocarbure et la molécule de dioxygène selon :

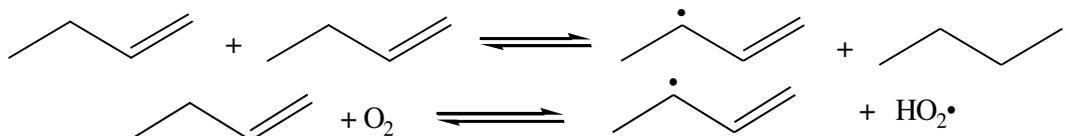


Figure A1-2. Exemple des réactions d'amorçage bimoléculaire.

En fonction du type d'hydrogène arraché, un radical allylique, alkenylique ou vinylique va être formé. Dans tous les cas, la formation du radical allylique reste favorisée d'un point de vue énergétique car elle conduit à une stabilisation par mésomérie. Du fait des énergies d'activation mises en jeu dans ces processus (de l'ordre de l'enthalpie de réaction), les amorçages bimoléculaires ont une importance cinétique dans un domaine étendu de température, incluant le domaine de basse température rencontré en combustion (500 - 850 K).

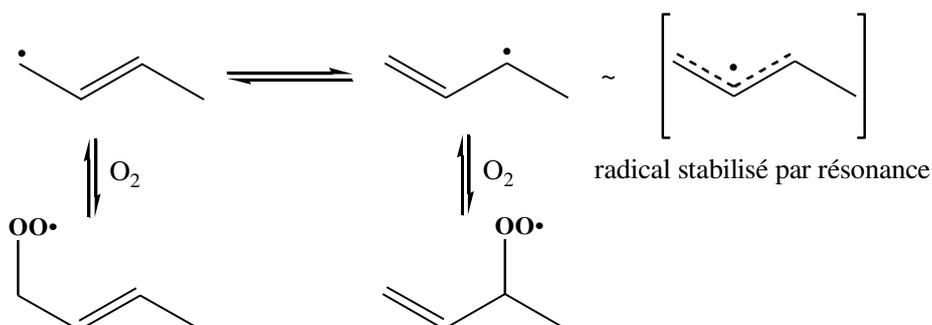


Figure A1-3. Exemple de stabilisation par résonance de deux formes mésomères qui conduisent vers des produits différents.

3. Réactions de propagation

Les réactions de propagation (**Figure I-1**) comprennent des réactions de métathèse, d'addition, d'isomérisation, de décomposition par β -scission, de décomposition en éther cyclique et d'oxydation avec élimination d' $\text{HO}_2\cdot$. Dans ces processus élémentaires, un radical réagit pour donner un autre radical et, éventuellement, une molécule. Le couplage entre ces processus conduit à des boucles de propagation dans lesquelles un radical qui réagit par un processus va être régénéré par le processus suivant.

3.1. Métathèse

La métathèse consiste en l'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical du type μ ($\text{H}\cdot$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, ...) ou $\beta\mu$ (C_2H_5 , iC_3H_7 , ...) ¹¹. Les énergies d'activation dépendent à la fois du type de radical venant arracher l'atome d'hydrogène et de la nature de ce dernier (primaire, secondaire, tertiaire, allylique, ...).

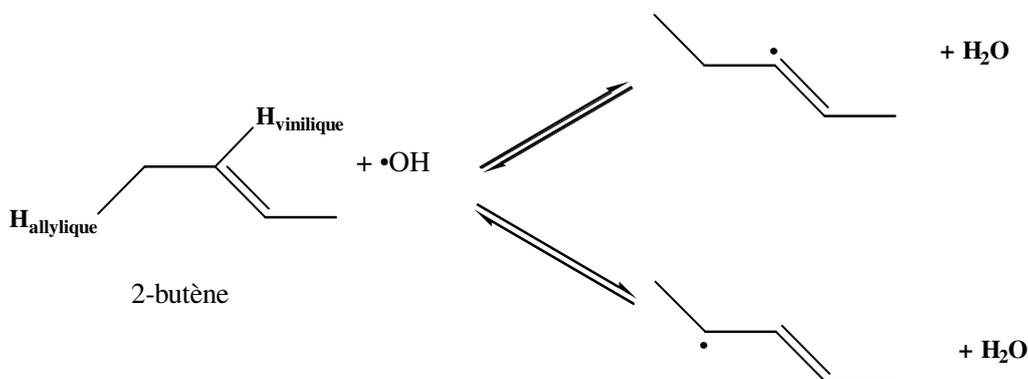


Figure A1-4. Réaction de métathèse du but-2-ène.

La **Figure A1-4** montre l'exemple de la métathèse sur le but-2-ène par le radical $\cdot\text{OH}$. Deux possibilités existent et conduisent à la formation d'un radical vinylique ou allylique. L'arrachage d'un hydrogène allylique va cependant être facilité du fait de l'apparition d'une stabilisation par résonance.

3.2. Additions

Ces réactions sont spécifiques aux hydrocarbures insaturés comme les alcènes, les diènes ou encore les alcynes. Une autre réaction d'addition très importante à basse température concerne l'addition d'un radical hydrocarboné sur la double liaison de l'oxygène moléculaire O_2 .

¹¹ La dénomination des radicaux en β , μ et $\beta\mu$ a été faite par Goldfinger, Letort et Niclause [*Goldfinger et al. (1947)*] pour décrire la réactivité des radicaux en pyrolyse. Dans cette classification, les radicaux β correspondent à des petits radicaux qui ne peuvent pas réagir unimoléculairement (β -scission, isomérisation, ...) alors que les radicaux μ le peuvent aisément ($n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, ...). Les radicaux $\beta\mu$ sont des radicaux intermédiaires qui peuvent réagir facilement à haute température mais pas à basse (C_2H_5 , iC_3H_7 , ...).

3.2.1. Addition sur la double liaison d'un hydrocarbure

Les principales espèces impliquées dans cette réaction sont des radicaux β (éventuellement $\beta\mu$), tels que $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ ou encore $\cdot\text{CH}_3$. Dans le domaine de basse température en combustion (500 – 850 K), l'addition du radical $\cdot\text{OH}$ reste prépondérante car la réaction est généralement sans barrière.

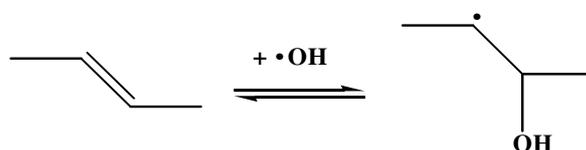


Figure A1-5. Réaction d'addition sur la double liaison.

3.2.2. Addition sur l'oxygène

Les réactions d'addition sur la molécule d'oxygène ont une importance cinétique pour des températures généralement inférieures à 850 K car elles deviennent thermodynamiquement défavorables au-delà. Tous les radicaux hydrocarbonés peuvent s'additionner sur l'oxygène en formant des radicaux peroxy, ce qui est à l'origine de la complexité importante des mécanismes rencontrés à basse température. La **Figure A1-6** présente deux exemples typiques rencontrés dans le cas des alcènes et qui seront le point de départ à ce travail de thèse.

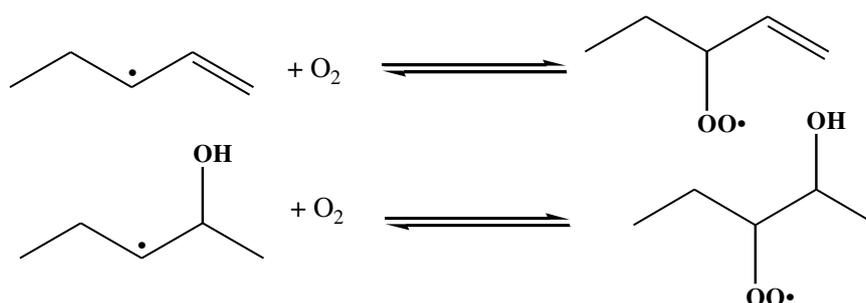


Figure A1-6. Exemple de réactions d'addition sur l'oxygène.

3.3. Isomérisations

Les processus d'isomérisation rencontrés dans les mécanismes de combustion sont généralement de deux types :

Les réactions d'isomérisation par transfert interne d'hydrogène qui consistent à transférer un atome H depuis un atome de carbone ou d'oxygène vers un autre atome de carbone ou d'oxygène portant le point radicalaire (**Figure A1-7**).

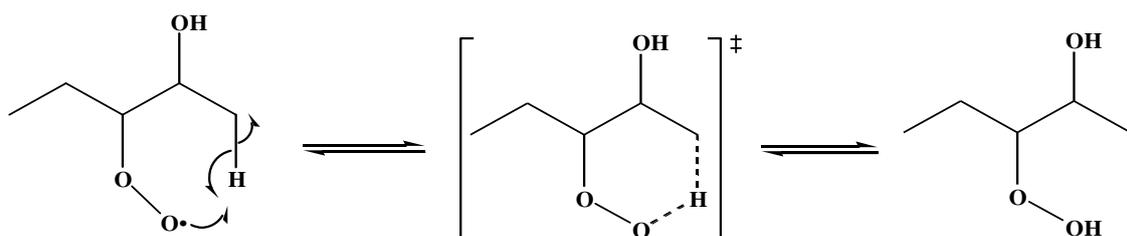


Figure A1-7. Exemple de réaction d'isomérisation avec un état de transition à 6 centres.

3.4. Décomposition par β -scission

La réaction de β -scission consiste en la rupture d'une liaison située en position β d'un point radicalaire, conduisant à la formation d'un radical plus petit et d'une molécule insaturée. Dans le cas des alcènes (**Figure A1-8**).

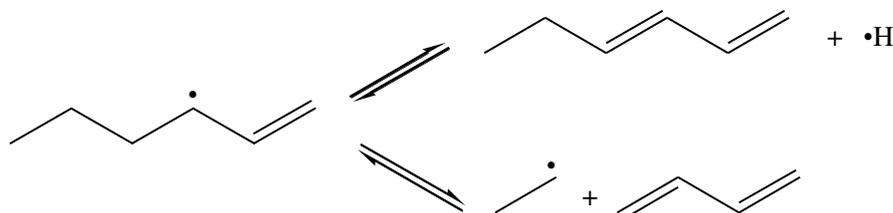


Figure A1-8. Exemple de réactions de décomposition par β -scission.

Ces réactions n'impliquent pas seulement les ruptures des liaisons C-C ou C-H, mais aussi des liaisons C-O et O-O.

3.5. Décomposition en éther cyclique

Les radicaux possédant une fonction hydroperoxyde peuvent réagir pour former un éther cyclique et un radical $\cdot\text{OH}$ (**Figure A1-9**).

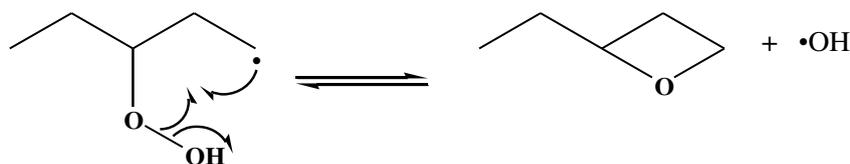


Figure A1-9. Exemple de réactions de décomposition en éther cyclique (hydroxy-oxétane).

Ces réactions de basses températures conduisent à la formation de produits primaires détectables expérimentalement et les énergies d'activation mises en jeu dépendent en grande partie de la taille du cycle formé. Ce processus sera repris dans la suite du chapitre car il a été systématiquement pris en compte dans les études réalisées au cours de la thèse.

3.6. Oxydation avec élimination de $\text{HO}_2\cdot$

La notion de réaction d'oxydation en combustion se réfère à un processus d'élimination du radical $\text{HO}_2\cdot$ à partir d'un radical peroxy (**Figure A1-10**).

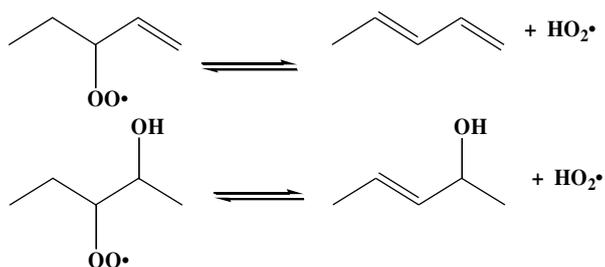


Figure A1-10. Exemple de réactions d'oxydation avec élimination de $\text{HO}_2\cdot$.

Il s'agit d'un processus concerté à 5 centres. La rupture simultanée de la liaison C-O et de la liaison C-H située en position β (par rapport au carbone contenant la liaison C-O) conduit à la formation d'une insaturation sur la chaîne carbonée et à l'élimination de $\text{HO}_2\cdot$ (**Figure A1-10**).

L'énergie d'activation de ce type de processus dépend en grande partie de la nature de l'hydrogène arraché (allylique, alkylique, vinylique). Là encore, ce processus sera repris en détail dans la suite du chapitre.

4. Réactions de terminaison

Les réactions de terminaison, comme les combinaisons et les dismutations sont des réactions bimoléculaires entre deux radicaux et conduisent à la formation d'une ou de deux espèces stables (molécules). Ce sont des réactions sans barrière et l'importance cinétique d'une réaction de terminaison par rapport à une autre réside principalement dans la différence entre les concentrations radicalaires.

4.1. Combinaisons

Une combinaison correspond à une réaction entre deux radicaux et conduit à la formation d'une molécule.

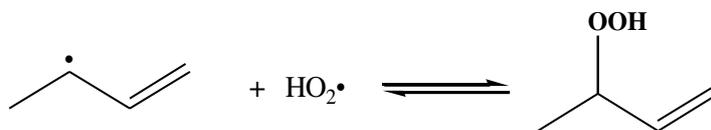


Figure A1-11. Exemple de réaction de terminaison par combinaison.

4.2. Dismutations

Une dismutation est une réaction bimoléculaire entre deux radicaux et conduit à la formation de deux molécules.



Figure A1-12. Exemple de réaction de terminaison par dismutation.

Cette réaction implique le transfert d'un atome d'hydrogène d'un radical vers l'autre radical.

Références de l'annexe 1

Goldfinger et al., 1947

Goldfinger, P., Letort, M., Niclaude, M., 1947. *Volume commémoratif Victor Henri: Contribution à l'étude de la structure moléculaire*. Desoer, Liège. p. 283.

ANNEXE -2-

**Surfaces d'Énergie Potentielle à
0 K de la décomposition des
radicaux HOROO● et HOQ●OOH**

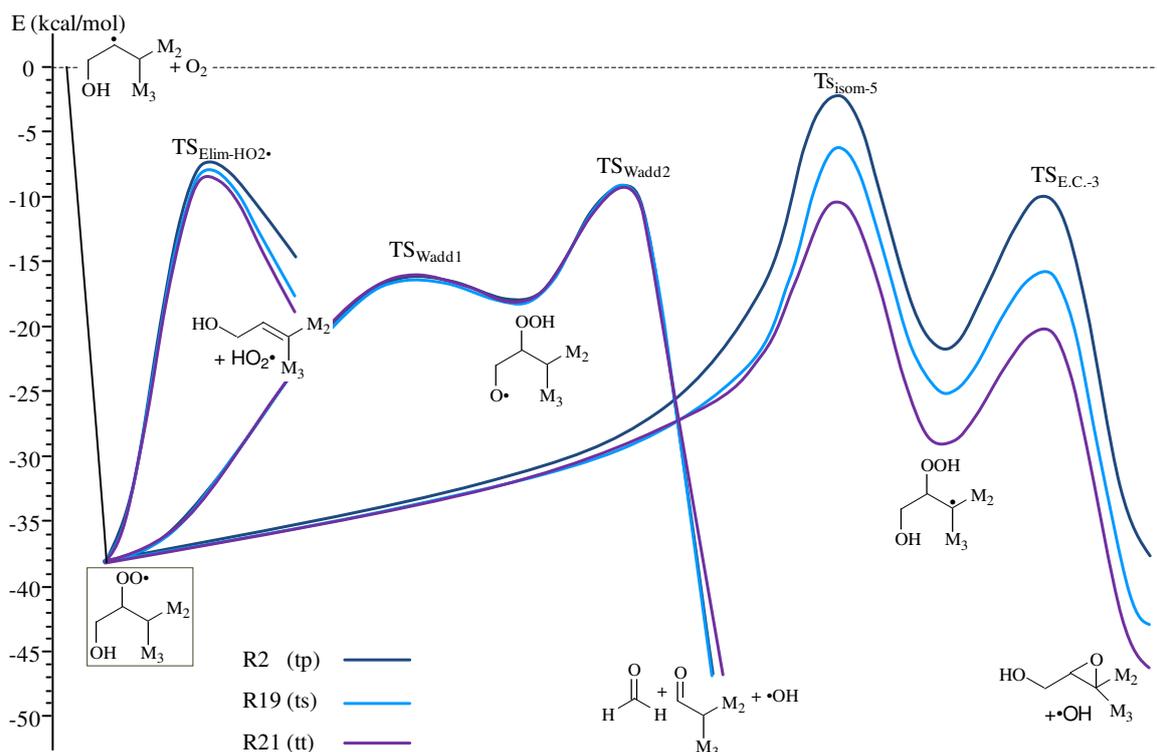


Figure A2-1. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 5 centres, avec le groupement –OH en dehors du cycle (groupe 1) et nature tertiaire du carbone contenant le groupement peroxy.

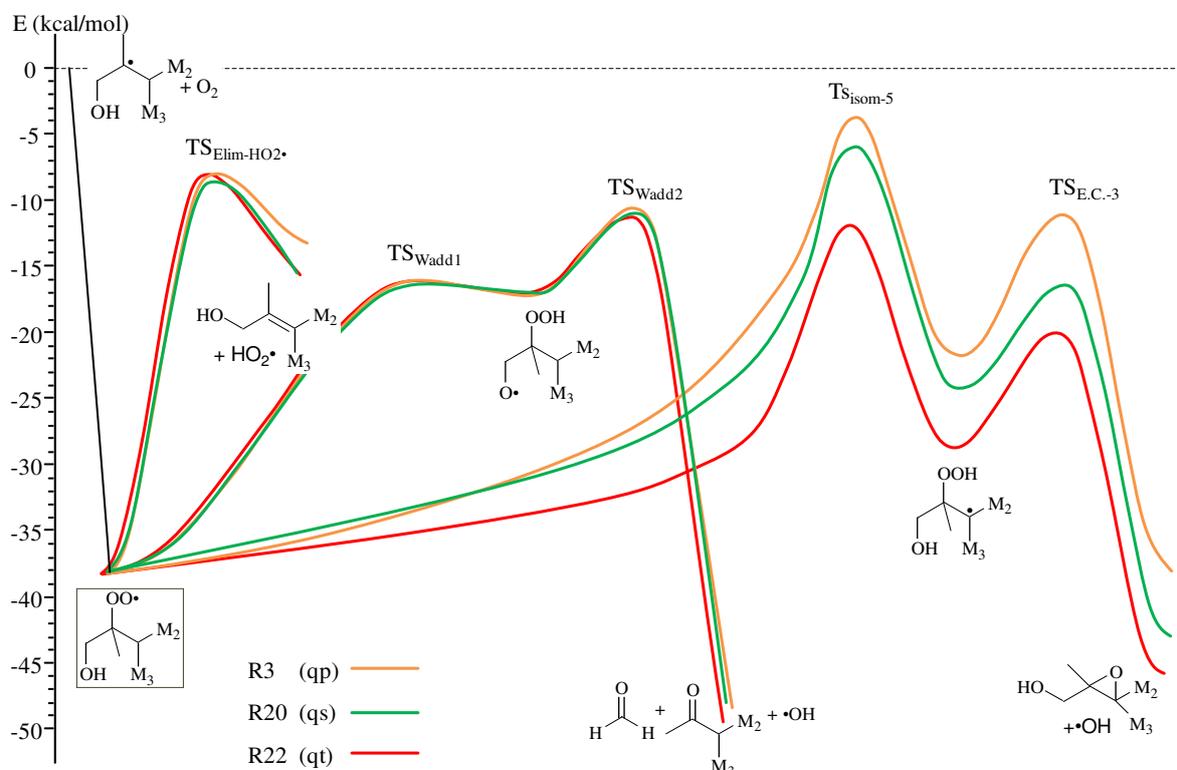


Figure A2-2. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 5 centres, avec le groupement –OH en dehors du cycle (groupe 1) et nature quaternaire du carbone contenant le groupement peroxy.

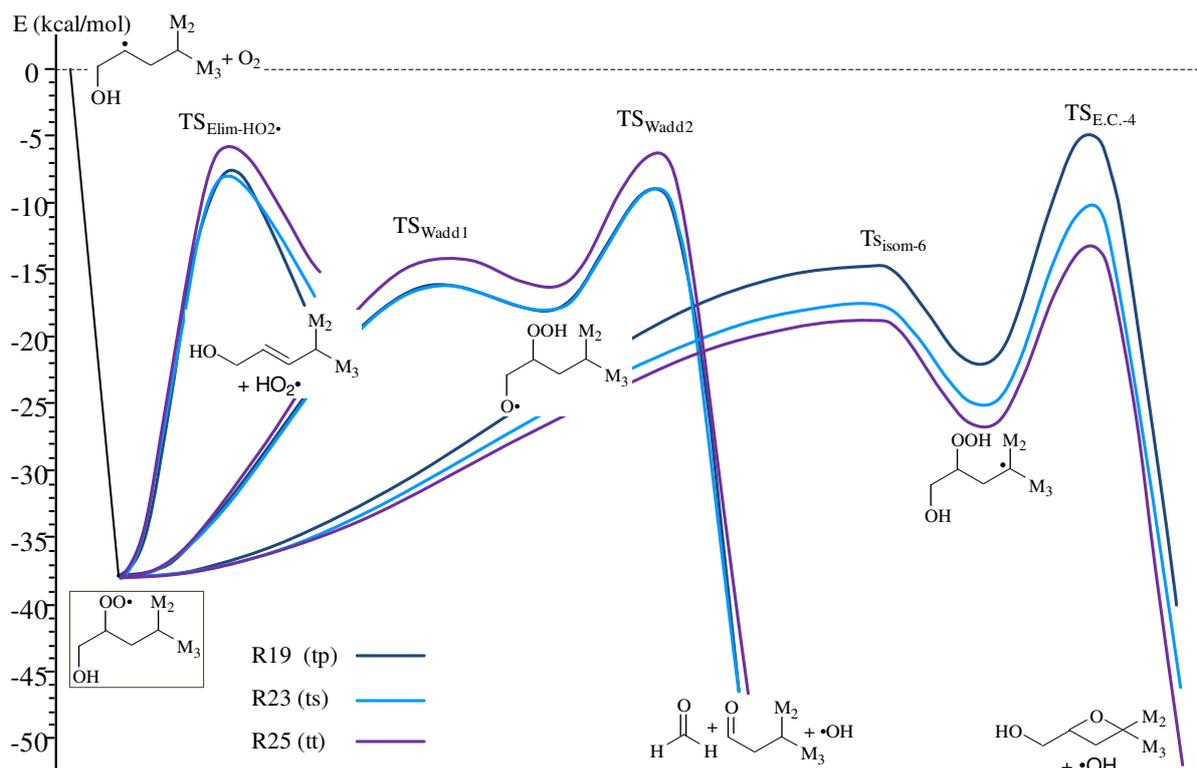


Figure A2-3. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 6 centres, avec le groupement –OH en dehors du cycle (groupe 1) et nature tertiaire du carbone contenant le groupement peroxy.

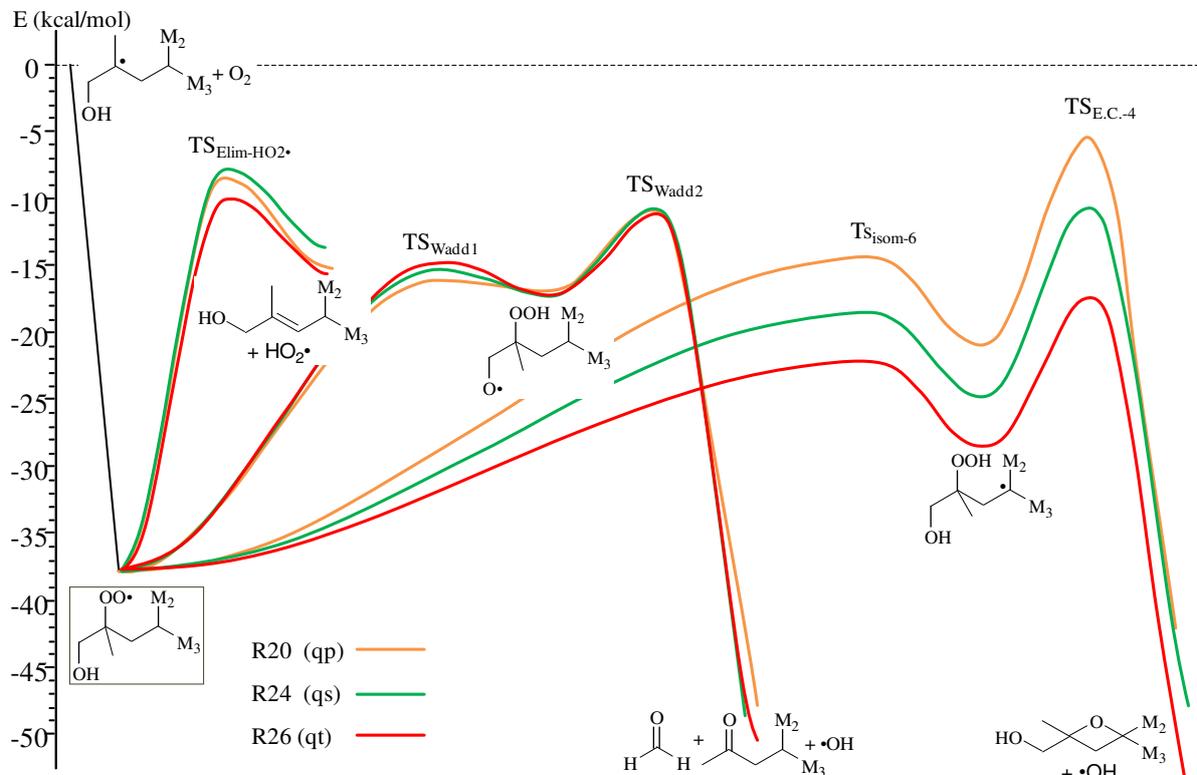


Figure A2-4. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 6 centres, avec le groupement –OH en dehors du cycle (groupe 1) et nature quaternaire du carbone contenant le groupement peroxy.

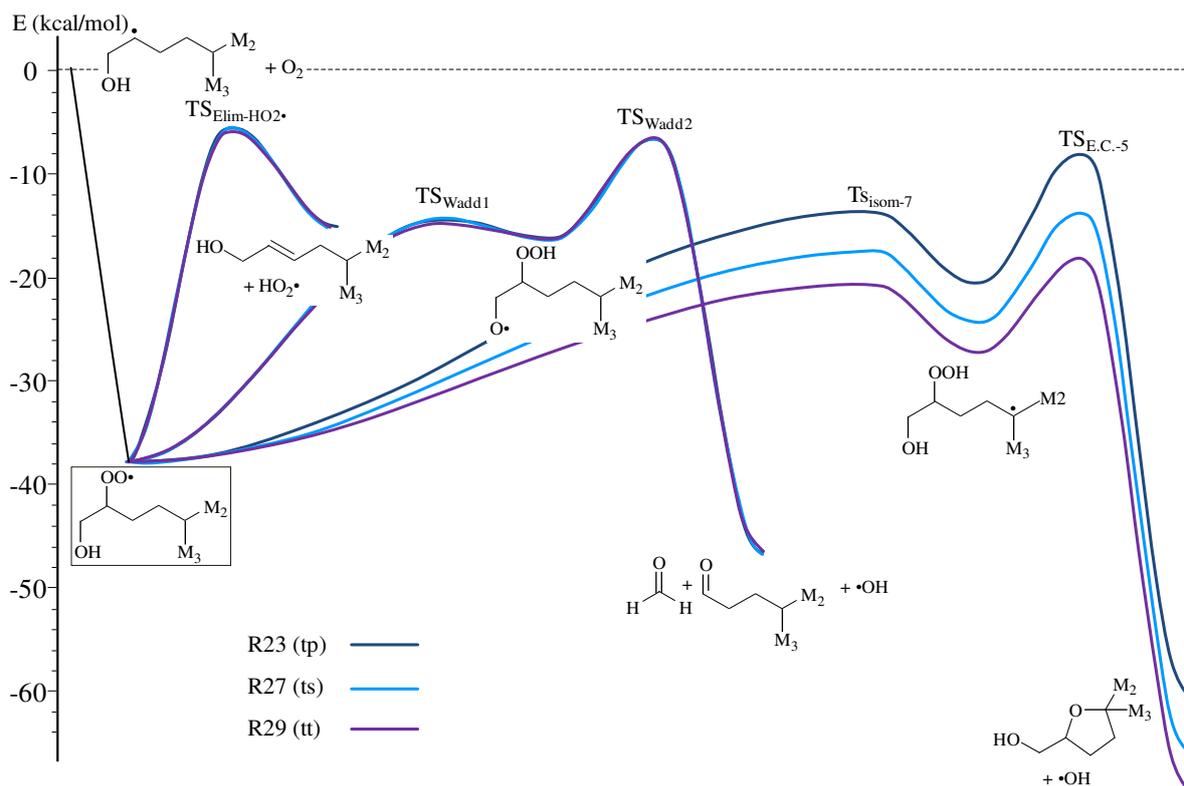


Figure A2-5. SEP à 0 K de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 7 centres, avec le groupement -OH en dehors du cycle (groupe 1) et nature tertiaire du carbone contenant le groupement hydroxyle.

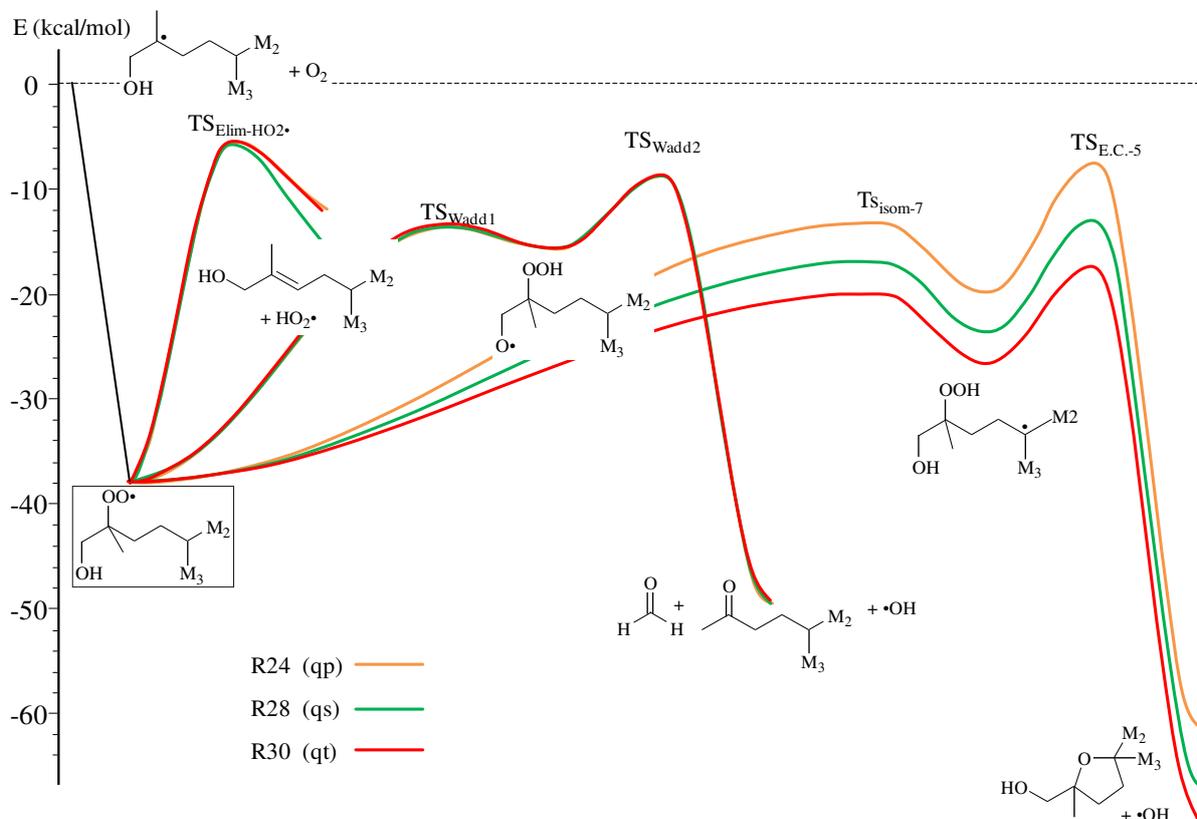


Figure A2-6. SEP à 0 K de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 7 centres, avec le groupement -OH en dehors du cycle (groupe 1) et nature quaternaire du carbone contenant le groupement peroxy.

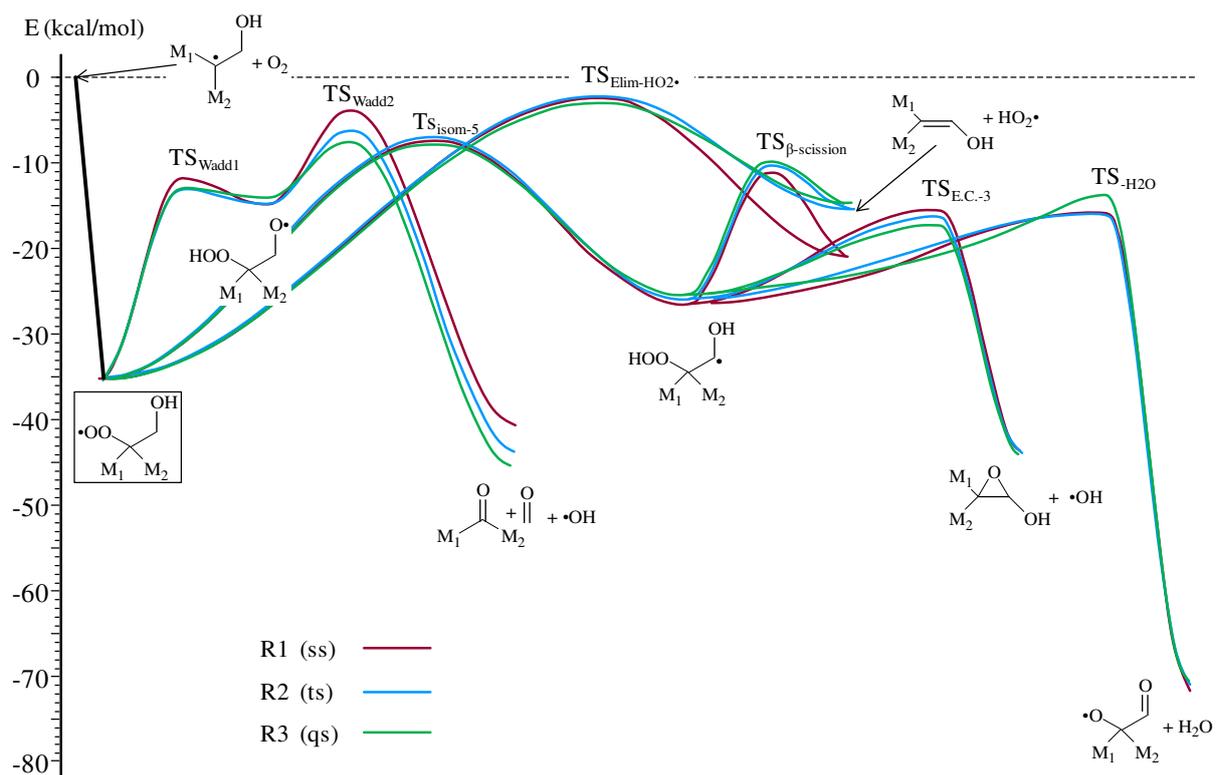


Figure A2-7. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 5 centres, avec le groupement -OH dans le cycle (groupe 2) et nature secondaire de l'hydrogène arraché.

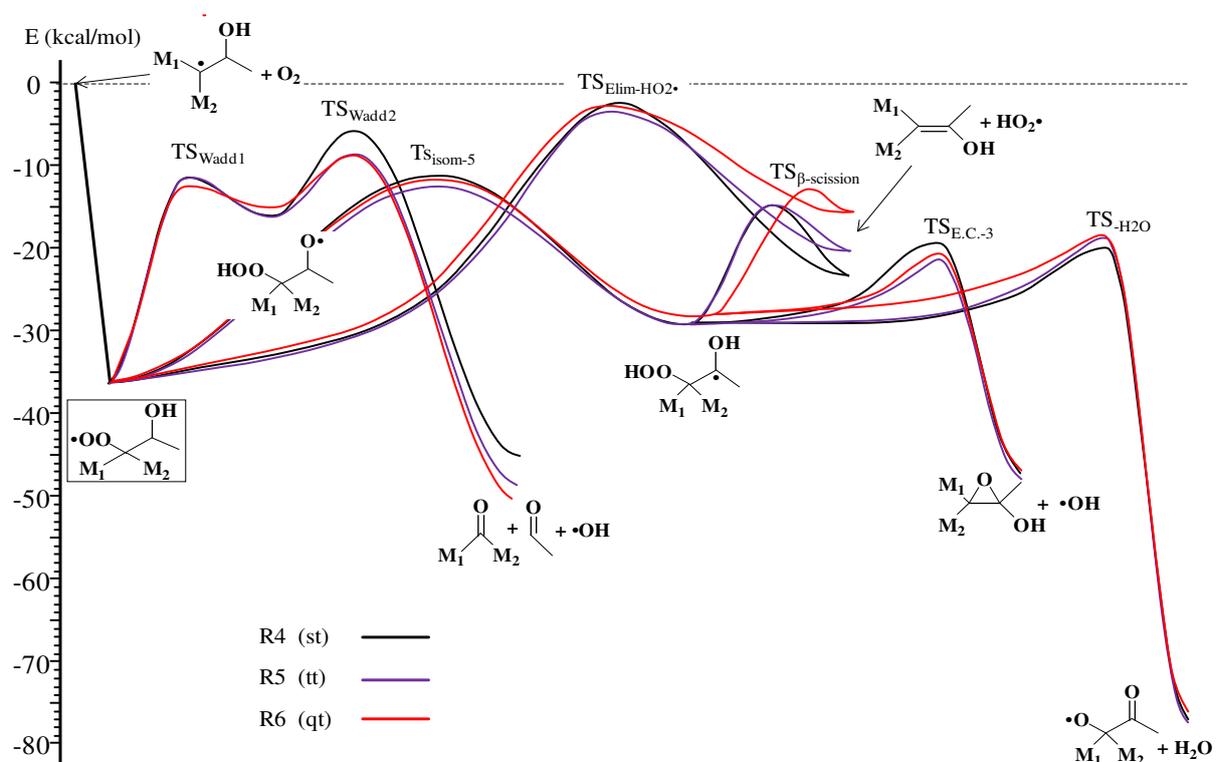


Figure A2-8. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 5 centres, avec le groupement -OH dans le cycle (groupe 2) et nature tertiaire de l'hydrogène arraché.

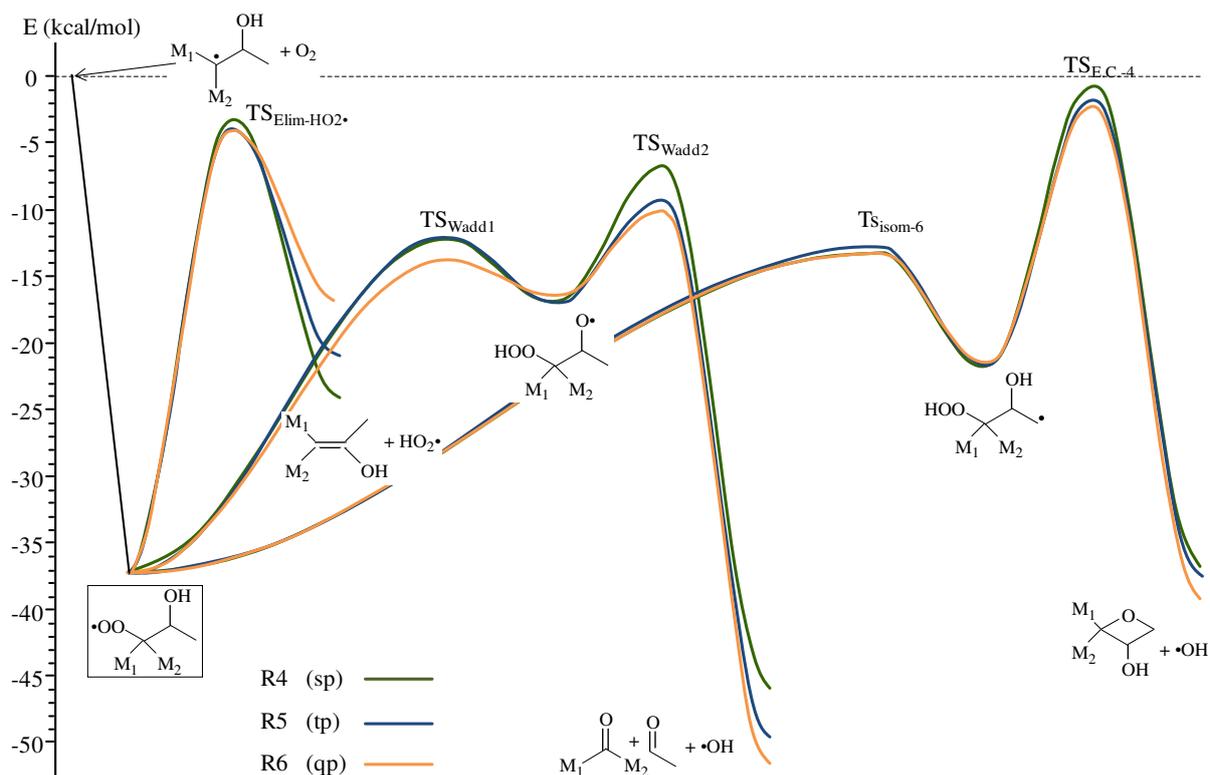


Figure A2-9. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associée à la réaction d'isomérisation avec un TS à 6 centres, avec le groupement -OH dans le cycle (groupe 2) et nature primaire de l'hydrogène arraché.

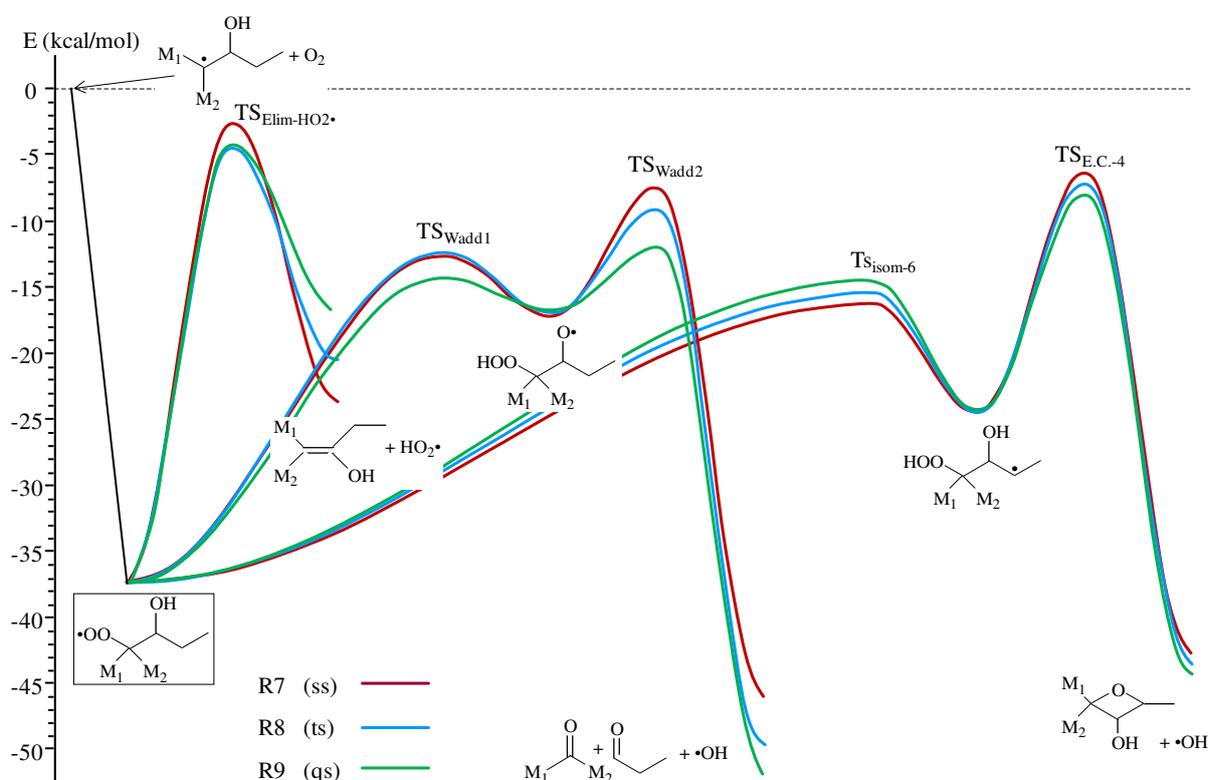


Figure A2-10. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associée à la réaction d'isomérisation avec un TS à 6 centres, avec le groupement -OH dans le cycle (groupe 2) et nature secondaire de l'hydrogène arraché.

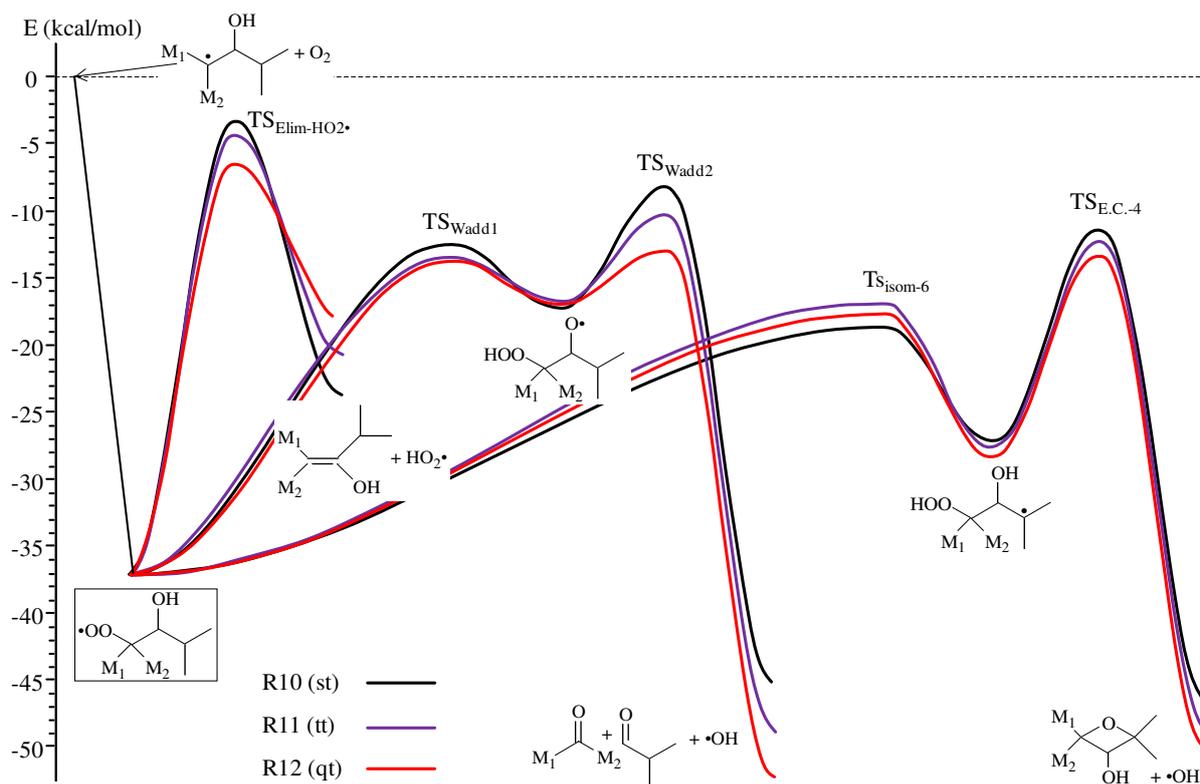


Figure A2-11. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associée à la réaction d'isomérisation avec un TS à 6 centres, avec le groupement –OH dans le cycle (groupe 2) et nature tertiaire de l'hydrogène arraché.

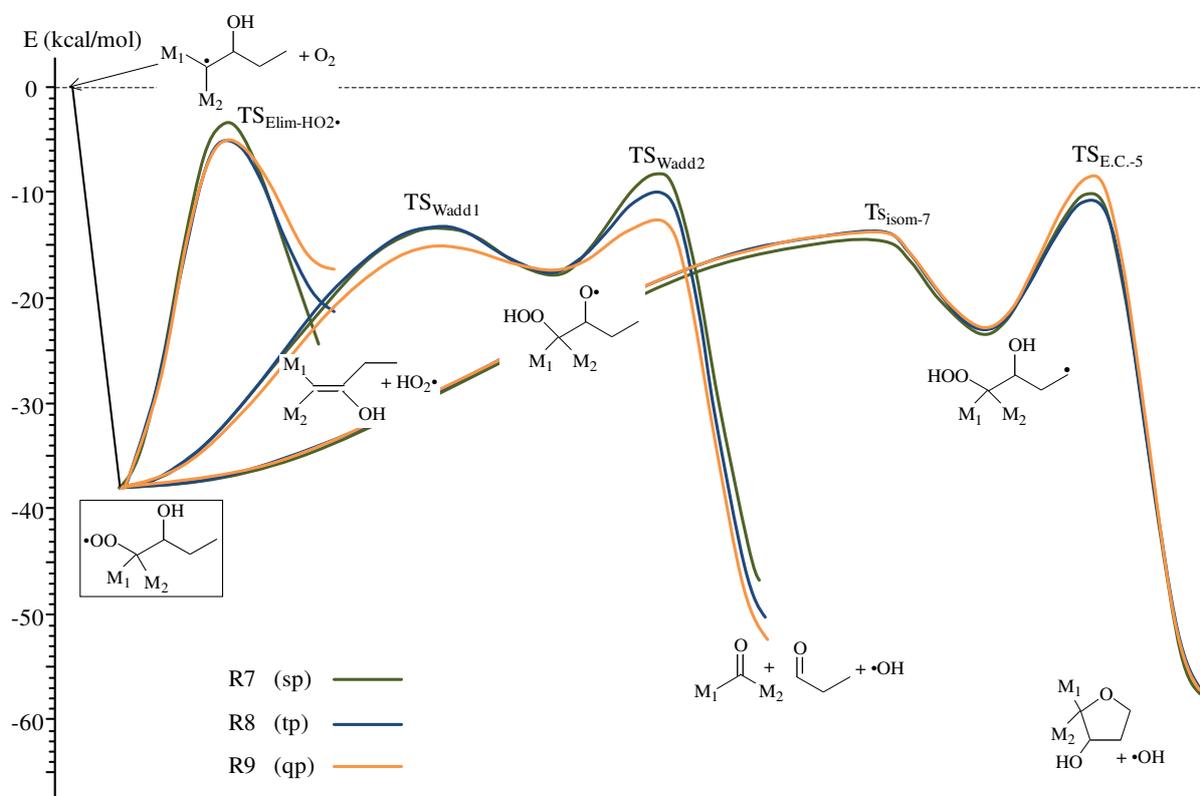


Figure A2-12. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associée à la réaction d'isomérisation avec un TS à 7 centres, avec le groupement –OH dans le cycle (groupe 2) et nature primaire de l'hydrogène arraché.

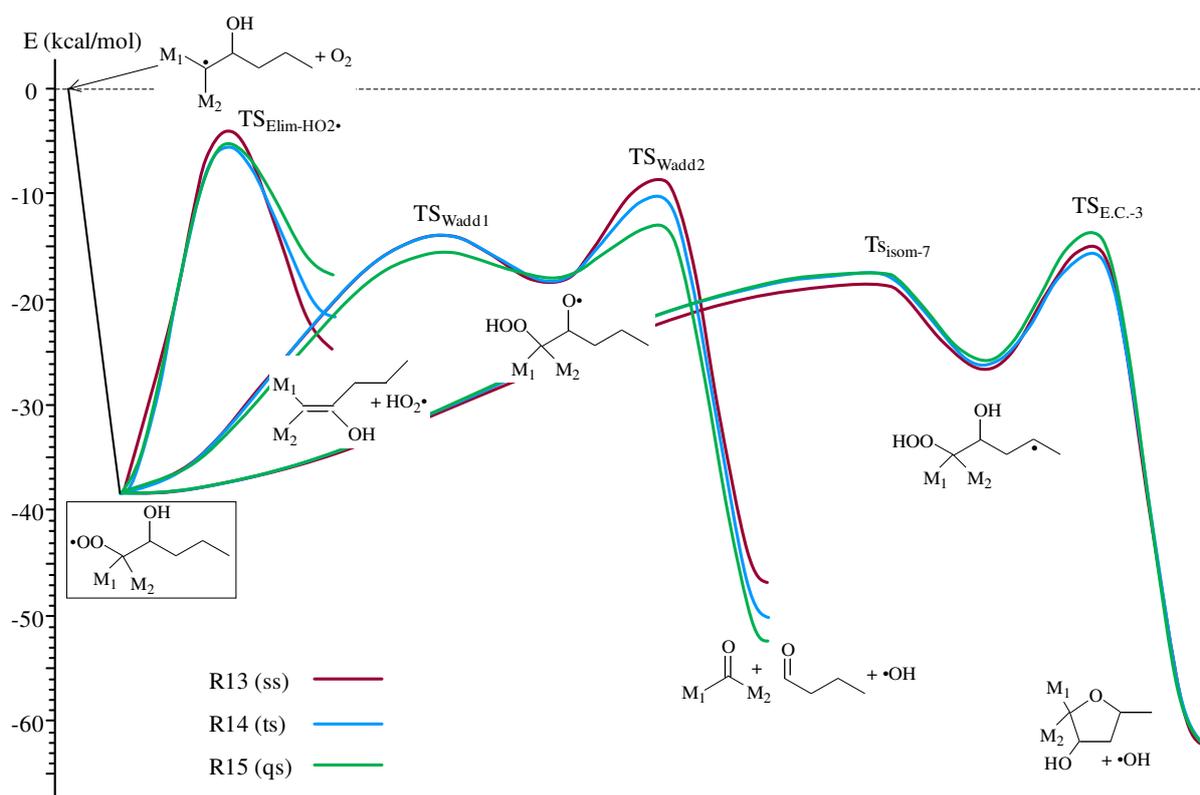


Figure A2-13. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• associée à la réaction d'isomérisation avec un TS à 7 centres, avec le groupement -OH dans le cycle (groupe 2) et nature secondaire de l'hydrogène arraché.

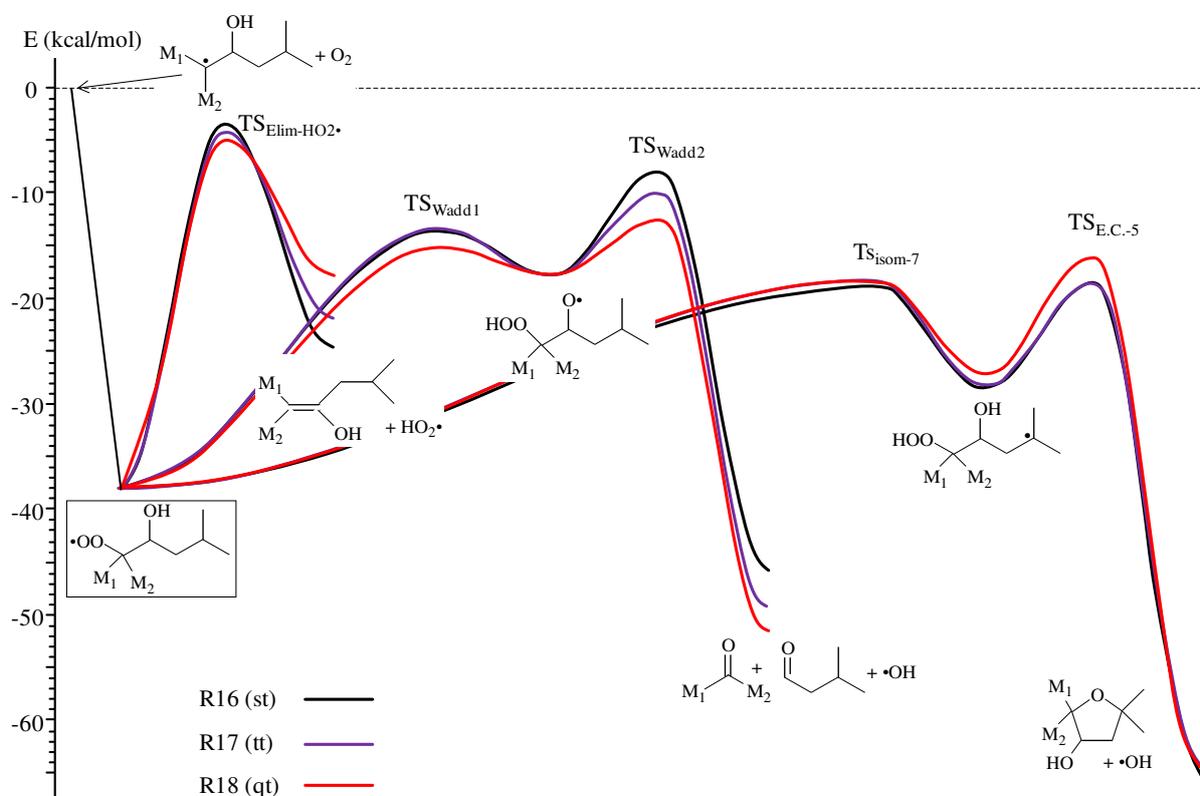


Figure A2-14. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) de la décomposition unimoléculaire des radicaux HOROO• (R₁₆ à R₁₈) associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 7 centres, avec le groupement -OH dans le cycle (groupe 2) et nature tertiaire de l'hydrogène arraché.

ANNEXE -3-

**Constantes cinétiques de la
décomposition des radicaux
HOROO• et HOQ•OOH**

Tableau A3-1. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions d'isomérisation à 5 centres des radicaux HOROO• avec le groupement –OH en dehors du cycle (groupe 1) (cf. chapitre III, § 3.1.1). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s⁻¹ et les énergies en kcal mol⁻¹.

R	Réaction HOROO• (groupe 1) → β-HOQ•OOH	C _{OO}	H _{arr}	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
2	HOCC(OO•)C → HOCC(OOH)C•	t	p	1,35×10 ⁻³	4,55	27,0
3	HOC(C)C(OO•)C → HOC(C)C(OOH)C•	q	p	9,48×10 ⁻¹	3,73	26,5
19	HOCC(OO•)CC → HOCC(OOH)C•C	t	s	2,77×10 ⁻¹	3,77	24,0
20	HOC(C)C(OO•)CC → HOC(C)C(OOH)C•C	q	s	1,43×10 ³	2,76	24,8
21	HOCC(OO•)CC ₂ → HOCC(OOH)C•C ₂	t	t	1,52×10 ³	2,64	22,1
22	HOC(C)C(OO•)CC ₂ → HOC(C)C(OOH)C•C ₂	q	t	6,12×10 ³	2,47	21,1

Tableau A3-2. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions d'isomérisation à 5 centres des radicaux HOROO• avec le groupement –OH dans le cycle (groupe 2) (cf. chapitre III, § 3.1.1). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s⁻¹ et les énergies en kcal mol⁻¹.

R	Réaction HOROO• (groupe 2) → β-HOQ•OOH	C _{OO}	H _{arr}	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
1	C(OO•)COH → C(OOH)C•(OH)	s	s	9,28×10 ³	2,46	21,9
2	CC(OO•)COH → CC(OOH)C•(OH)	t	s	1,76×10 ³	2,69	21,5
3	C ₂ C(OO•)COH → C ₂ C(OOH)C•(OH)	q	s	1,19×10 ⁶	1,94	22,7
4	C(OO•)C(OH)C → C(OOH)C•(OH)C	s	t	1,92×10 ⁵	2,03	20,2
5	CC(OO•)C(OH)C → CC(OOH)C•(OH)C	t	t	2,85×10 ⁵	2,00	19,6
6	C ₂ C(OO•)C(OH)C → C ₂ C(OOH)C•(OH)C	q	t	3,01×10 ⁶	1,75	20,1

Tableau A3-3. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions d'isomérisation à 6 centres des radicaux HOROO• avec le groupement –OH en dehors du cycle (groupe 1) (cf. chapitre III, § 3.1.2). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en $kcal\ mol^{-1}$.

R	HOROO• (groupe 1) → γ -HOQ•OOH	C _{OO}	H _{arr}	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
19	HOCC(OO•)CC → HOCC(OOH)CC•	t	p	6,23×10 ³	2,35	18,4
20	HOC(C)C(OO•)CC → HOC(C)C(OOH)CC•	q	p	1,04×10 ⁶	1,78	19,4
23	HOCC(OO•)CCC → HOCC(OOH)CC•C	t	s	7,15×10 ⁵	1,67	16,2
24	HOC(C)C(OO•)CCC → HOC(C)C(OOH)CC•C	q	s	2,04×10 ⁷	1,21	16,2
25	HOCC(OO•)CCC ₂ → HOCC(OOH)CC•C ₂	t	t	4,77×10 ⁶	1,35	13,6
26	HOC(C)C(OO•)CCC ₂ → HOC(C)C(OOH)CC•C ₂	q	t	1,39×10 ⁶	1,51	12,8

Tableau A3-4. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions d'isomérisation à 6 centres des radicaux HOROO• avec le groupement –OH dans le cycle (groupe 2) (cf. chapitre III, § 3.1.2). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en $kcal\ mol^{-1}$.

R	HOROO• (groupe 2) → γ -HOQ•OOH	C _{OO}	H _{arr}	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
4	C(OO•)C(OH)C → C(OOH)C(OH)C•	s	p	1,53×10 ⁵	2,05	20,3
5	CC(OO•)C(OH)C → CC(OOH)C(OH)C•	t	p	4,12×10 ⁴	2,20	19,8
6	C ₂ C(OO•)C(OH)C → C ₂ C(OOH)C(OH)C•	q	p	2,22×10 ⁶	1,81	21,0
7	C(OO•)C(OH)CC → C(OOH)C(OH)C•C	s	s	5,76×10 ⁶	1,54	17,9
8	CC(OO•)C(OH)CC → CC(OOH)C(OH)C•C	t	s	2,34×10 ⁷	1,41	17,8
9	C ₂ C(OO•)C(OH)CC → C ₂ C(OOH)C(OH)C•C	q	s	2,27×10 ⁹	0,83	18,7
10	C(OO•)C(OH)CC ₂ → C(OOH)C(OH)C•C ₂	s	t	3,86×10 ⁷	1,21	15,7
11	CC(OO•)C(OH)CC ₂ → CC(OOH)C(OH)C•C ₂	t	t	4,42×10 ⁸	0,97	15,4
12	C ₂ C(OO•)C(OH)CC ₂ → C ₂ C(OOH)C(OH)C•C ₂	q	t	3,92×10 ¹¹	0,17	16,7

Tableau A3-5. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions d'isomérisation à 7 centres des radicaux HOROO• avec le groupement –OH en dehors du cycle (groupe 1) (cf. chapitre III, § 3.1.3). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s⁻¹ et les énergies en kcal mol⁻¹.

R	HOROO• (groupe 1) → δ-HOQ•OOH	C _{OO}	H _{arr}	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
23	HOCC(OO•)CCC → HOCC(OOH)CCC•	t	p	2,29×10 ²	2,53	17,0
24	HOC(C)C(OO•)CCC → HOC(C)C(OOH)CCC•	q	p	2,13×10 ⁶	1,38	18,5
27	HOCC(OO•)CCCC → HOCC(OOH)CCC•C	t	s	8,68×10 ²	2,31	13,6
28	HOC(C)C(OO•)CCCC → HOC(C)C(OOH)CCC•C	q	s	6,09×10 ⁶	1,20	15,2
29	HOCC(OO•)CCCC ₂ → HOCC(OOH)CCC•C ₂	t	t	2,72×10 ³	2,16	11,2
30	HOC(C)C(OO•)CCCC ₂ → HOC(C)C(OOH)CCC•C ₂	q	t	7,49×10 ⁷	0,83	12,8

Tableau A3-6. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions d'isomérisation à 7 centres des radicaux HOROO• avec le groupement –OH dans le cycle (groupe 2) (cf. chapitre III, § 3.1.3). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s⁻¹ et les énergies en kcal mol⁻¹.

R	HOROO• (groupe 2) → δ-HOQ•OOH	C _{OO}	H _{arr}	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
7	C(OO•)C(OH)CC → C(OOH)C(OH)CC•	s	p	8,48×10 ⁵	1,59	19,5
8	CC(OO•)C(OH)CC → CC(OOH)C(OH)CC•	t	p	7,43×10 ⁶	1,34	20,1
9	C ₂ C(OO•)C(OH)CC → C ₂ C(OOH)C(OH)CC•	q	p	1,82×10 ⁹	0,68	20,7
13	C(OO•)C(OH)CCC → C(OOH)C(OH)CC•C	s	s	8,36×10 ⁶	1,26	16,3
14	CC(OO•)C(OH)CCC → CC(OOH)C(OH)CC•C	t	s	2,64×10 ⁷	1,16	16,6
15	C ₂ C(OO•)C(OH)CCC → C ₂ C(OOH)C(OH)CC•C	q	s	2,44×10 ⁹	0,62	17,7
16	C(OO•)C(OH)CCC ₂ → C(OOH)C(OH)CC•C ₂	s	t	4,56×10 ⁹	0,40	14,9
17	CC(OO•)C(OH)CCC ₂ → CC(OOH)C(OH)CC•C ₂	t	t	5,25×10 ¹⁰	0,10	15,4
18	C ₂ C(OO•)C(OH)CCC ₂ → C ₂ C(OOH)C(OH)CC•C ₂	q	t	4,13×10 ¹²	-0,39	16,3

Tableau A3-7. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions d'oxydation avec élimination de HO₂• des radicaux HOROO• issus du groupe 1 (cf. chapitre III, § 3.2). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s⁻¹ et les énergies en kcal mol⁻¹.

R	Réaction HOROO• (groupe 1) → énol + HO ₂ •	C _{OO}	H _{arr}	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
2	HOCC(OO•)C → HOCC=C + HO ₂ •	t	p	3,86×10 ⁷	1,48	29,6
3	HOC(C)C(OO•)C → HOC(C)C=C + HO ₂ •	q	p	3,03×10 ⁹	1,22	29,4
19	HOCC(OO•)CC → HOCC=CC + HO ₂ •	t	s	3,15×10 ⁷	1,58	28,7
20	HOC(C)C(OO•)CC → HOC(C)C=CC + HO ₂ •	q	s	3,89×10 ⁹	1,07	29,0
21	HOCC(OO•)CC ₂ → HOCC=CC ₂ + HO ₂ •	t	t	6,96×10 ⁷	1,49	28,3
22	HOC(C)C(OO•)CC ₂ → HOC(C)C=CC ₂ + HO ₂ •	q	t	2,38×10 ¹¹	0,59	29,9

Tableau A3-8. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions d'oxydation avec élimination de HO₂• des radicaux HOROO• issus du groupe 2. (cf. chapitre III, § 3.2). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s⁻¹ et les énergies en kcal mol⁻¹.

R	Réaction HOROO• (groupe 2) → énol + HO ₂ •	C _{OO}	H _{arr}	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
1	C(OO•)COH → C=COH + HO ₂ •	s	s	1,49×10 ¹³	0,03	33,2
2	CC(OO•)COH → CC=COH + HO ₂ •	t	s	2,07×10 ¹³	0,00	33,0
3	C ₂ C(OO•)COH → C ₂ C=COH + HO ₂ •	q	s	2,26×10 ¹⁶	-0,82	33,6
4	C(OO•)C(OH)C → C=C(OH)C + HO ₂ •	s	t	3,65×10 ¹³	-0,15	34,8
5	CC(OO•)C(OH)C → CC=C(OH)C + HO ₂ •	t	t	6,12×10 ¹⁴	-0,47	34,5
6	C ₂ C(OO•)C(OH)C → C ₂ C=C(OH)C + HO ₂ •	q	t	1,01×10 ¹⁷	-1,01	35,2

Tableau A3-9. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions d'isomérisation de Waddington des radicaux HOROO• issus du groupe 2 (cf. chapitre III, § 3.3). k_1 : réaction d'isomérisation directe, k_{-1} : réaction d'isomérisation indirecte et k_2 : réaction de β -scission de l'alcoyle. Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en $kcal\ mol^{-1}$.

R	Réaction HOROO• \rightarrow R'=O + •OH	C _{-OO}	C _{-OH}	k	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
					A	n	E
1	C(OO•)COH \rightarrow C(OOH)CO•	s	s	k_1	$8,84 \times 10^{10}$	0,12	21,2
	C(OOH)CO• \rightarrow C(OO•)COH			k_{-1}	$1,28 \times 10^{12}$	-0,23	-0,6
	C(OOH)CO• \rightarrow 2 C=O + •OH			k_2	$4,42 \times 10^{15}$	-0,38	9,8
2	CC(OO•)COH \rightarrow CC(OOH)CO•	t	s	k_1	$2,61 \times 10^{10}$	0,29	20,4
	CC(OOH)CO• \rightarrow CC(OO•)COH			k_{-1}	$8,86 \times 10^{15}$	-1,36	1,5
	CC(OOH)CO• \rightarrow CC=O + C=O + •OH			k_2	$1,99 \times 10^{19}$	-1,50	10,8
3	C ₂ C(OO•)COH \rightarrow C ₂ C(OOH)CO•	q	s	k_1	$5,75 \times 10^{13}$	-0,64	21,6
	C ₂ C(OOH)CO• \rightarrow C ₂ C(OO•)COH			k_{-1}	$1,09 \times 10^{16}$	-1,41	0,4
	C ₂ C(OOH)CO• \rightarrow C ₂ C=O + C=O + •OH			k_2	$6,35 \times 10^{18}$	-1,52	8,1
7	C(OO•)C(OH)CC \rightarrow C(OOH)C(O•)CC	s	t	k_1	$1,18 \times 10^{10}$	0,39	20,3
	C(OOH)C(O•)CC \rightarrow C(OO•)C(OH)CC			k_{-1}	$4,28 \times 10^{17}$	-1,94	2,6
	C(OOH)C(O•)CC \rightarrow C=O + CCC=O + •OH			k_2	$8,69 \times 10^{21}$	-2,37	12,6
8	CC(OO•)C(OH)CC \rightarrow CC(OOH)C(O•)CC	t	t	k_1	$1,80 \times 10^{11}$	0,10	20,3
	CC(OOH)C(O•)CC \rightarrow CC(OO•)C(OH)CC			k_{-1}	$1,22 \times 10^{17}$	-1,71	1,7
	CC(OOH)C(O•)CC \rightarrow CC=O + CCC=O + •OH			k_2	$4,72 \times 10^{20}$	-2,06	9,5
9	C ₂ C(OO•)C(OH)CC \rightarrow C ₂ C(OOH)C(O•)CC	q	t	k_1	$3,42 \times 10^{12}$	-0,22	20,8
	C ₂ C(OOH)C(O•)CC \rightarrow C ₂ C(OO•)C(OH)CC			k_{-1}	$4,39 \times 10^{18}$	-2,18	1,4
	C ₂ C(OOH)C(O•)CC \rightarrow C ₂ C=O + CCC=O + •OH			k_2	$1,69 \times 10^{23}$	-2,87	7,7
32	C(OO•)C(OH)C ₂ \rightarrow C(OOH)C(O•)C ₂	s	q	k_1	$2,14 \times 10^{13}$	-0,62	22,2
	C(OOH)CO• \rightarrow C(OO•)C(OH)C ₂			k_{-1}	$7,98 \times 10^{18}$	-2,15	3,8
	C(OOH)C(O•)C ₂ \rightarrow C=O + C ₂ C=O + •OH			k_2	$7,91 \times 10^{22}$	-2,61	12,4
33	CC(OO•)C(OH)C ₂ \rightarrow CC(OOH)C(O•)C ₂	t	q	k_1	$1,33 \times 10^{11}$	0,05	20,3
	CC(OOH)C(O•)C ₂ \rightarrow CC(OO•)C(OH)C ₂			k_{-1}	$5,80 \times 10^{18}$	-2,08	2,9
	CC(OOH)C(O•)C ₂ \rightarrow CC=O + C ₂ C=O + •OH			k_2	$3,43 \times 10^{22}$	-2,55	10,5
34	C ₂ C(OO•)C(OH)C ₂ \rightarrow 2 C ₂ C=O + •OH	q	q	k_1	$4,58 \times 10^{14}$	-0,82	22,4

Tableau A3-10. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions de décomposition des radicaux β -HOQ•OOH issus du groupe 1 en hydroxy-oxiranes (cf. chapitre III, § 3.4). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en $kcal\ mol^{-1}$.

R	Réaction	C _{OOH}	C•	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
	β -HOQ•OOH (groupe 1) → hydroxy-oxirane + •OH					
2	HOCC(OOH)C• → HOC-cycle[CCO] + •OH	t	p	2,26×10 ¹⁰	0,56	10,5
3	HOC(C)C(OOH)C• → HOC(C)-cycle[CCO] + •OH	q	p	4,31×10 ¹¹	0,10	9,7
19	HOCC(OOH)C•C → HOC-cycle[CCO]-C + •OH	t	s	2,76×10 ⁹	1,01	8,0
20	HOC(C)C(OOH)C•C → HOC(C)cycle[CCO]-C + •OH	q	s	2,70×10 ¹¹	0,11	7,5
21	HOCC(OOH)C•C ₂ → HOC-cycle[CCO]-C ₂ + •OH	t	t	7,46×10 ¹⁰	0,18	7,5
22	HOC(C)C(OOH)C•C ₂ → HOC(C)-cycle[CCO]-C ₂ + •OH	q	t	8,35×10 ⁹	0,51	7,2

Tableau A3-11. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions de décomposition des radicaux β -HOQ•OOH issus du groupe 2 en hydroxy-oxiranes (cf. chapitre III, § 3.4). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en $kcal\ mol^{-1}$.

R	Réaction	C _{OOH}	C•	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
	β -HOQ•OOH (groupe 2) → hydroxy-oxirane + •OH					
1	C(OOH)C•(OH) → cycle[CC(OH)O] + •OH	s	s	3,11×10 ¹²	0,06	11,2
2	CC(OOH)C•(OH) → C-cycle[CC(OH)O] + •OH	t	s	3,90×10 ¹²	0,02	9,5
3	C ₂ C(OOH)C•(OH) → C ₂ -cycle[CC(OH)O] + •OH	q	s	9,88×10 ¹¹	0,15	7,9
4	C(OOH)C•(OH)C → cycle[CC(OH)O]-C + •OH	s	t	8,62×10 ¹⁰	0,56	9,2
5	CC(OOH)C•(OH)C → C-cycle[CC(OH)O]-C + •OH	t	t	7,44×10 ¹⁰	0,58	7,6
6	C ₂ C(OOH)C•(OH)C → C ₂ -cycle[CC(OH)O]-C + •OH	q	t	5,56×10 ¹³	-0,32	7,8

Tableau A3-12. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions de décomposition des radicaux γ -HOQ•OOH issus du groupe 1 en hydroxy-oxétanes (cf. chapitre III, § 3.4). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en $kcal\ mol^{-1}$.

R	Réaction	C _{OOH}	C•	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
19	HOCC(OOH)CC• → HOC-cycle[CCCO] + •OH	t	p	1,67×10 ¹¹	-0,09	16,1
20	HOC(C)C(OOH)CC• → HOC(C)-cycle[CCCO] + •OH	q	p	3,75×10 ¹⁰	0,13	13,5
23	HOCC(OOH)CC•C → HOC-cycle[CCCO] + •OH	t	s	2,44×10 ¹¹	-0,08	12,8
24	HOC(C)C(OOH)CC•C → HOC(C)-cycle[CCCO] + •OH	q	s	1,13×10 ¹¹	0,01	12,0
25	HOCC(OOH)CC•C ₂ → HOC-cycle[CCCO]-C ₂ + •OH	t	t	8,09×10 ¹⁰	0,08	11,2
26	HOC(C)C(OOH)CC•C ₂ → HOC(C)-cycle[CCCO]-C ₂ + •OH	q	t	9,77×10 ¹⁰	0,17	10,4

Tableau A3-13. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions de décomposition des radicaux γ -HOQ•OOH issus du groupe 2 en hydroxy-oxétanes (cf. chapitre III, § 3.4). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en $kcal\ mol^{-1}$.

R	Réaction	C _{OOH}	C•	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
4	C(OOH)C(OH)C• → cycle[CC(OH)CO] + •OH	s	p	2,31×10 ¹⁵	-1,08	21,6
5	CC(OOH)C(OH)C• → C-cycle[CC(OH)CO] + •OH	t	p	1,00×10 ¹⁶	-1,33	19,9
6	C ₂ C(OOH)C(OH)C• → C ₂ -cycle[CC(OH)CO] + •OH	q	p	5,03×10 ¹⁵	-1,21	19,3
7	C(OOH)C(OH)C•C → cycle[CC(OH)CO]C + •OH	s	s	6,83×10 ¹³	-0,59	18,4
8	CC(OOH)C(OH)C•C → C-cycle[CC(OH)CO]C + •OH	t	s	2,18×10 ¹⁴	-0,76	17,1
9	C ₂ C(OOH)C(OH)C•C → C ₂ -cycle[CC(OH)CO]C + •OH	q	s	3,69×10 ¹⁴	-0,78	16,3
10	C(OOH)C(OH)C•C ₂ → cycle[CC(OH)CO]C ₂ + •OH	s	t	1,55×10 ¹⁵	-0,88	16,7
11	CC(OOH)C(OH)C•C ₂ → C-cycle[CC(OH)CO]C ₂ + •OH	t	t	1,95×10 ¹⁵	-0,88	15,8
12	C ₂ C(OOH)C(OH)C•C ₂ → C ₂ -cycle[CC(OH)CO]C ₂ + •OH	q	t	3,09×10 ¹⁷	-1,56	16,1

Tableau A3-14. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions de décomposition des radicaux δ -HOQ•OOH issus du groupe 1 en hydroxy-oxolanes (cf. chapitre III, § 3.4). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en $kcal\ mol^{-1}$.

R	Réaction	C _{.OOH}	C•	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
23	HOCC(OOH)CCC• → HOC-cycle[CCCCO] + •OH	t	p	5,02×10 ¹²	-0,77	10,6
24	HOC(C)C(OOH)CCC• → HOC(C)-cycle[CCCCO] + •OH	q	p	4,00×10 ¹²	-0,64	9,9
27	HOCC(OOH)CCC•C → HOC-cycle[CCCCO] + •OH	t	s	7,59×10 ¹³	-1,08	9,1
28	HOC(C)C(OOH)CCC•C → HOC(C)-cycle[CCCCO] + •OH	q	s	5,01×10 ¹⁴	-1,30	8,9
29	HOCC(OOH)CCC•C ₂ → HOC-cycle[CCCCO]-C ₂ + •OH	t	t	1,55×10 ¹⁵	-1,42	7,9
30	HOC(C)C(OOH)CCC•C ₂ → HOC(C)-cycle[CCCCO]-C ₂ + •OH	q	t	1,21×10 ¹⁷	-1,92	8,5

Tableau A3-15. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions de décomposition des radicaux δ -HOQ•OOH issus du groupe 2 en hydroxy-oxolanes (cf. chapitre III, § 3.4). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s^{-1} et les énergies en $kcal\ mol^{-1}$.

R	Réaction	C _{.OOH}	C•	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
7	C(OOH)C(OH)CC• → cycle[CC(OH)CCO] + •OH	s	p	1,93×10 ¹²	-0,42	12,7
8	CC(OOH)C(OH)CC• → C-cycle[CC(OH)CCO] + •OH	t	p	7,31×10 ¹¹	-0,31	12,5
9	C ₂ C(OOH)C(OH)CC• → C ₂ -cycle[CC(OH)CCO] + •OH	q	p	1,02×10 ¹⁵	-1,25	14,5
13	C(OOH)C(OH)CC•C → cycle[CC(OH)CCO]C + •OH	s	s	1,90×10 ¹⁰	0,05	10,8
14	CC(OOH)C(OH)CC•C → C-cycle[CC(OH)CCO]C + •OH	t	s	3,89×10 ¹¹	-0,29	10,7
15	C ₂ C(OOH)C(OH)CC•C → C ₂ -cycle[CC(OH)CCO]C + •OH	q	s	1,62×10 ¹³	-0,76	12,0
16	C(OOH)C(OH)CC•C ₂ → cycle[CC(OH)CCO]C ₂ + •OH	s	t	3,17×10 ¹⁰	0,03	9,3
17	CC(OOH)C(OH)CC•C ₂ → C-cycle[CC(OH)CCO]C ₂ + •OH	t	t	2,09×10 ¹¹	-0,18	9,2
18	C ₂ C(OOH)C(OH)CC•C ₂ → C ₂ -cycle[CC(OH)CCO]C ₂ + •OH	q	t	1,25×10 ¹²	-0,52	8,2

Tableau A3-16. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions de décomposition des β -HOQ•OOH issus du groupe 1 par β -scission en énols avec élimination de HO₂• (cf. chapitre III, § 3.5). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s⁻¹ et les énergies en kcal mol⁻¹.

R	Réaction β -HOQ•OOH (groupe 1) → énol + HO ₂ •	C _{OOH}	C•	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
2	HOCC(OOH)C• → HOCC=C + HO ₂ •	t	p	8,17×10 ⁹	0,80	14,2
3	HOC(C)C(OOH)C• → HOC(C)C=C + HO ₂ •	q	p	5,06×10 ¹⁰	0,54	13,8
19	HOCC(OOH)C•C → HOCC=CC + HO ₂ •	t	s	1,97×10 ¹⁰	0,74	14,3
20	HOC(C)C(OOH)C•C → HOC(C)C=CC + HO ₂ •	q	s	1,00×10 ¹¹	0,48	13,4
21	HOCC(OOH)C•C ₂ → HOCC=CC ₂ + HO ₂ •	t	t	2,26×10 ¹¹	0,43	13,9
22	HOC(C)C(OOH)C•C ₂ → HOC(C)C=CC ₂ + HO ₂ •	q	t	2,66×10 ¹¹	0,45	13,8

Tableau A3-17. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions de décomposition des β -HOQ•OOH issus du groupe 2 par β -scission en énols avec élimination de HO₂• (cf. chapitre III, § 3.5). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s⁻¹ et les énergies en kcal mol⁻¹.

R	Réaction β -HOQ•OOH (groupe 2) → énol + HO ₂ •	C _{OOH}	C•	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
1	C(OOH)C•(OH) → C=COH + HO ₂ •	s	s	3,25×10 ¹²	0,33	16,0
2	CC(OOH)C•(OH) → CC=COH + HO ₂ •	t	s	5,22×10 ¹⁴	-0,24	16,7
3	C ₂ C(OOH)C•(OH) → C ₂ C=COH + HO ₂ •	q	s	6,39×10 ¹⁴	-0,35	16,5
4	C(OOH)C•(OH)C → C=C(OH)C + HO ₂ •	s	t	5,46×10 ¹⁰	0,92	14,9
5	CC(OOH)C•(OH)C → CC=C(OH)C + HO ₂ •	t	t	1,22×10 ¹³	0,24	15,3
6	C ₂ C(OOH)C•(OH)C → C ₂ C=C(OH)C + HO ₂ •	q	t	2,23×10 ¹⁴	-0,18	16,4

Tableau A3-18. Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius modifiée des réactions de décomposition des β -HOQ•OOH issus du groupe 2 par élimination d'eau (cf. chapitre III, § 3.6). Les facteurs pré-exponentiels et les constantes de vitesse sont en s⁻¹ et les énergies en kcal mol⁻¹.

R	Réaction β -HOQ•OOH (groupe 2) → •OR=O + H ₂ O	C _{OOH}	C•	k = AT ⁿ exp(-E/RT)		
				A	n	E
1	C(OOH)C•(OH) → C(O•)C=O + H ₂ O	s	s	3,47×10 ¹¹	-0,11	10,0
2	CC(OOH)C•(OH) → CC(O•)C=O + H ₂ O	t	s	1,73×10 ¹²	-0,29	11,2
3	C ₂ C(OOH)C•(OH) → C ₂ C(O•)C=O + H ₂ O	q	s	2,63×10 ¹¹	-0,04	11,2
4	C(OOH)C•(OH)C → C(O•)C=O(C) + H ₂ O	s	t	3,37×10 ¹⁰	0,32	8,6
5	CC(OOH)C•(OH)C → CC(O•)C=O(C) + H ₂ O	t	t	3,36×10 ¹⁰	0,20	8,1
6	C ₂ C(OOH)C•(OH)C → C ₂ C(O•)C=O(C) + H ₂ O	q	t	4,05×10 ¹²	-0,44	9,3

ANNEXE -4-

Mécanisme de décomposition unimoléculaire des radicaux allylperoxyyles issus de 1-Hexène

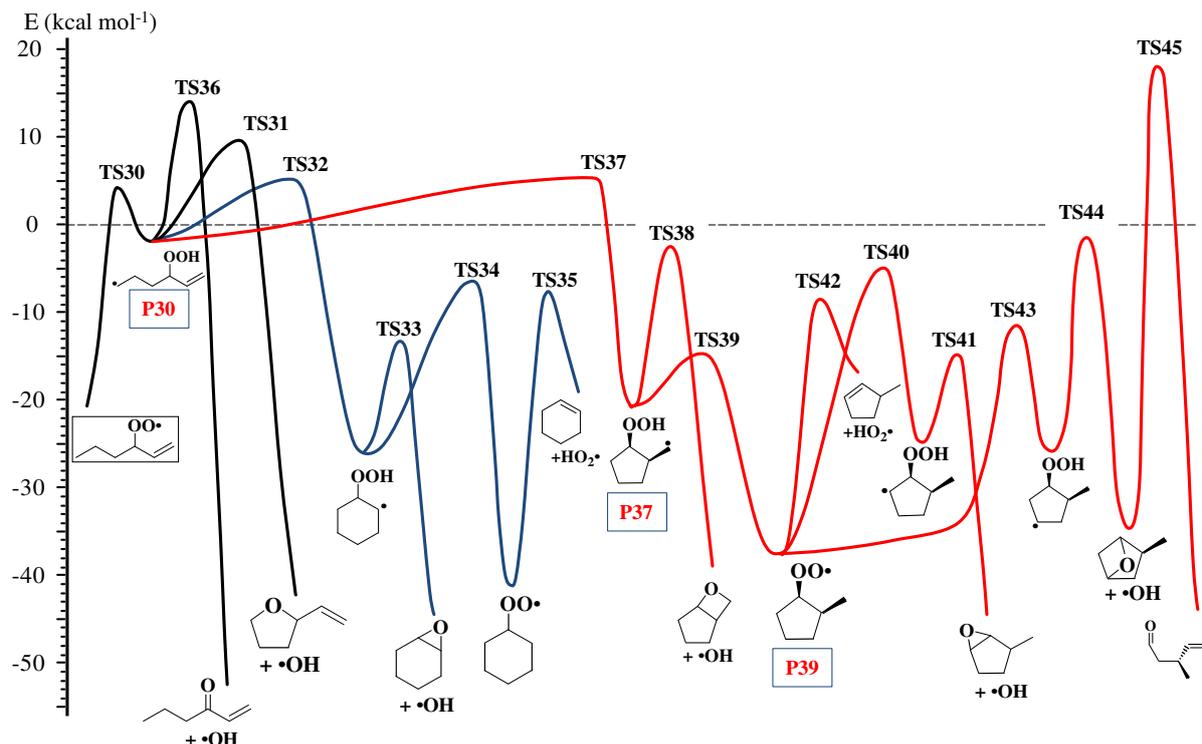


Figure A4-1. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical *trans*-3-peroxyhexèn-1-yle (*trans*-3-ROO•) associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 7 centres (Partie 1).

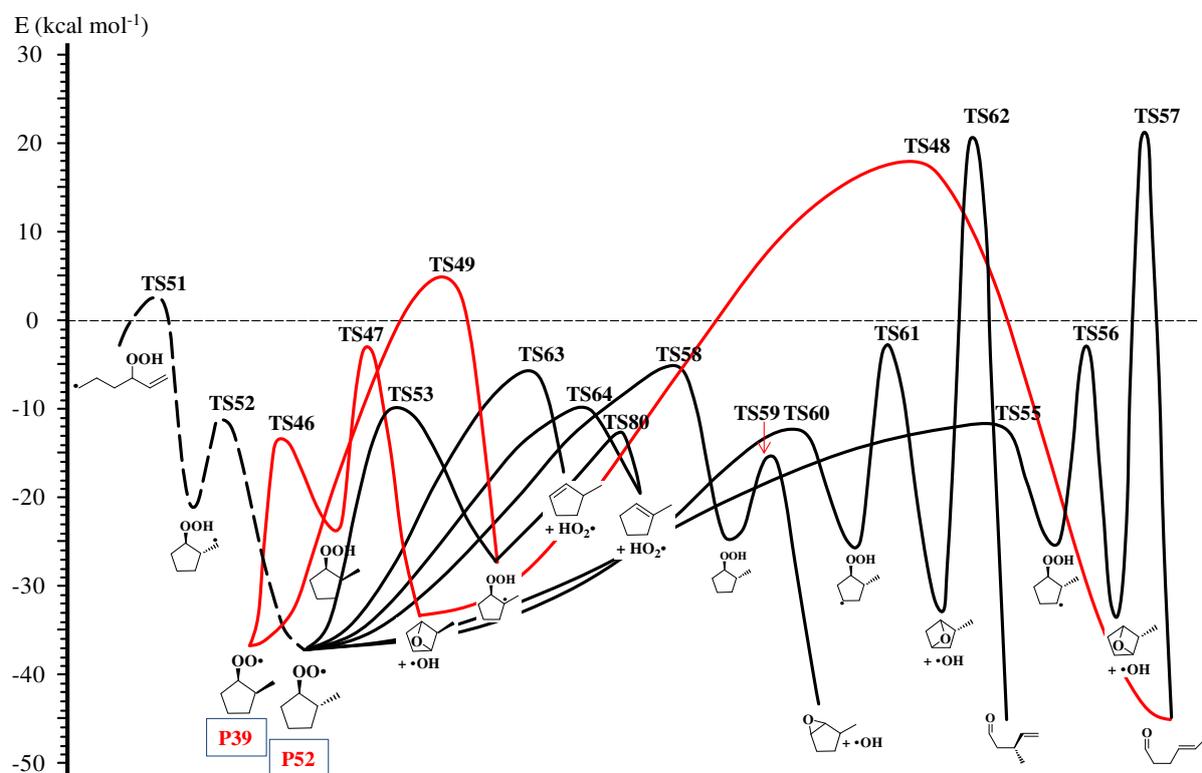


Figure A4-2. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical *trans*-3-peroxyhexèn-1-yle (*trans*-3-ROO•) associés à la réaction d'isomérisation avec un TS à 7 centres (Partie 2). Décomposition du produit P39 (en rouge) et de P52 (en noir).

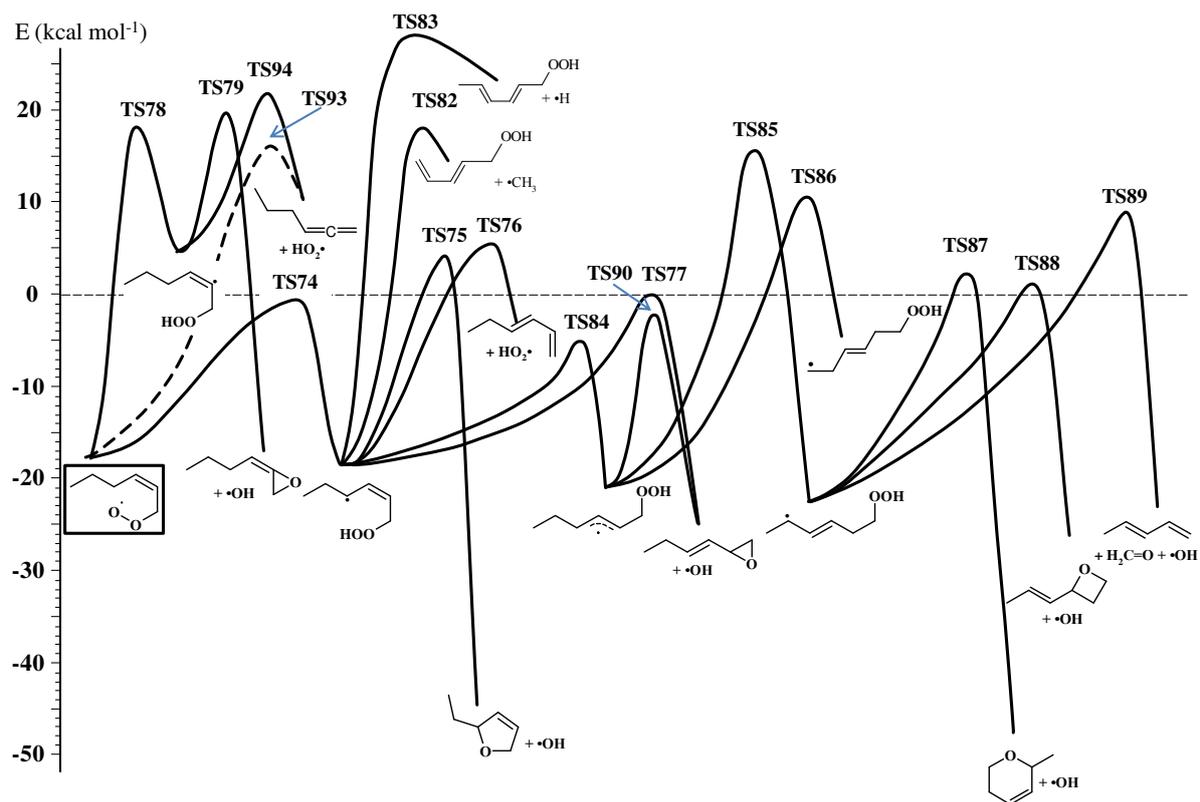
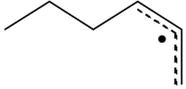
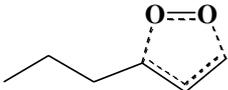
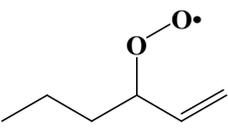
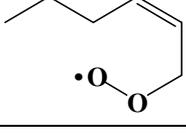
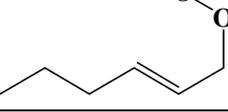
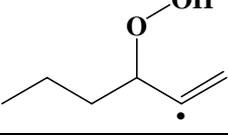
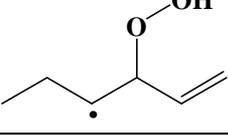
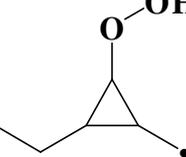
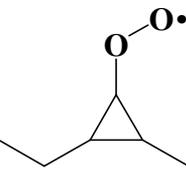
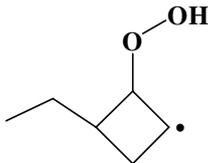
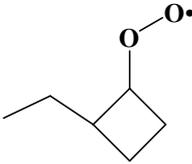
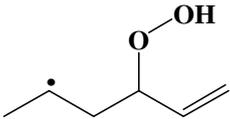
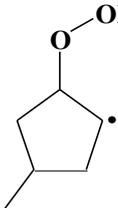
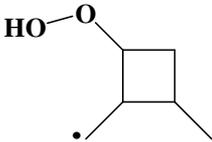
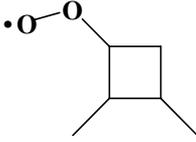
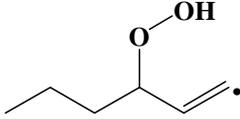
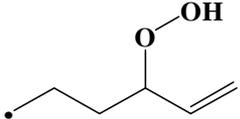
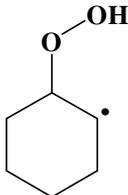
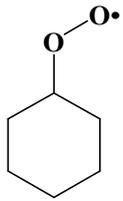
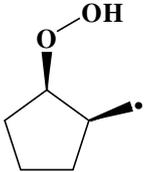
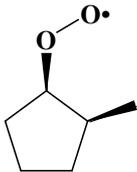
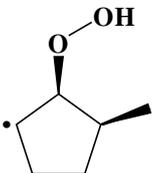
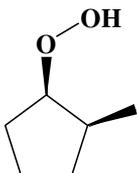
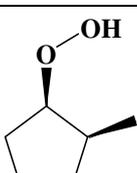
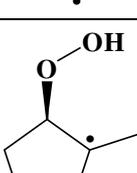
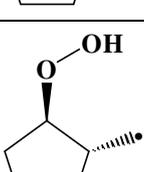
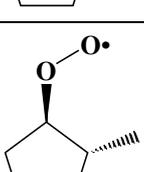


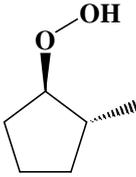
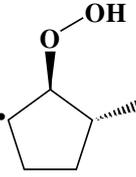
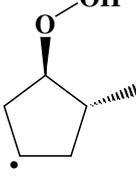
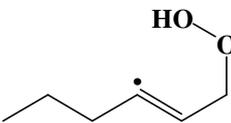
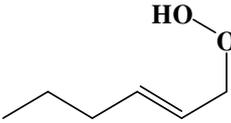
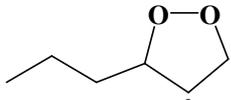
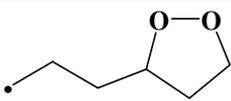
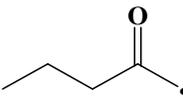
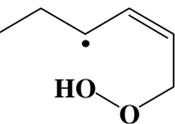
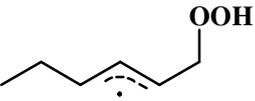
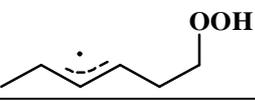
Figure A4-3. SEP à 0 K (en kcal mol⁻¹) des réactions de décomposition unimoléculaires du radical *cis*-1-peroxyhex-2-yle (*cis*-1-ROO•).

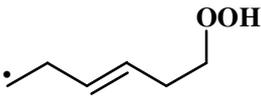
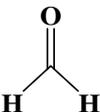
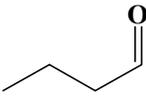
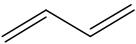
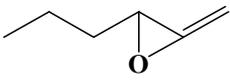
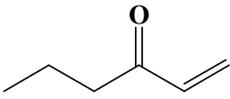
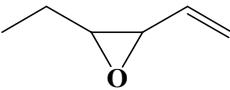
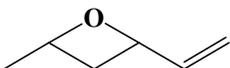
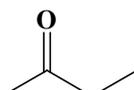
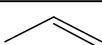
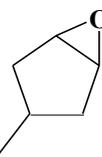
Tableau A4-1. Structures et notations des espèces du mécanisme cinétique de la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂.

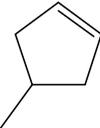
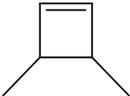
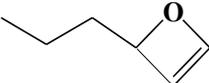
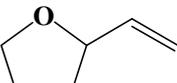
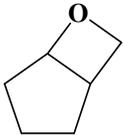
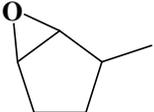
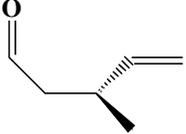
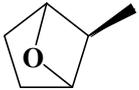
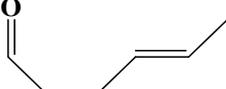
Radicaux		
Nom dans le mécanisme	Formule développée	Formule brute
trans-hexenyle		C ₆ H ₁₁
cis-hexenyle		C ₆ H ₁₁
C2H5		C ₂ H ₅
trans-VDW		C ₆ H ₁₁ O ₂
cis-VDW		C ₆ H ₁₁ O ₂
trans-3-ROO		C ₆ H ₁₁ O ₂
cis-1-ROO		C ₆ H ₁₁ O ₂
trans-1-ROO		C ₆ H ₁₁ O ₂
P1		C ₆ H ₁₁ O ₂
P5		C ₆ H ₁₁ O ₂
P8		C ₆ H ₁₁ O ₂
P9		C ₆ H ₁₁ O ₂

P12		$C_6H_{11}O_2$
P13		$C_6H_{11}O_2$
P16		$C_6H_{11}O_2$
P19		$C_6H_{11}O_2$
P22		$C_6H_{11}O_2$
P25		$C_6H_{11}O_2$
P26		$C_6H_{11}O_2$
P28		$C_6H_{11}O_2$
P30		$C_6H_{11}O_2$
P32		$C_6H_{11}O_2$

P34		$C_6H_{11}O_2$
P37		$C_6H_{11}O_2$
P39		$C_6H_{11}O_2$
P40		$C_6H_{11}O_2$
P43		$C_6H_{11}O_2$
P46		$C_6H_{11}O_2$
P49		$C_6H_{11}O_2$
P51		$C_6H_{11}O_2$
P52		$C_6H_{11}O_2$

P55		$C_6H_{11}O_2$
P58		$C_6H_{11}O_2$
P60		$C_6H_{11}O_2$
P65		$C_6H_{11}O_2$
P67		$C_6H_{11}O_2$
P69		$C_6H_{11}O_2$
P70		$C_6H_{11}O_2$
P71		C_5H_9O
P72		C_2H_3O
P74		$C_6H_{11}O_2$
P84		$C_6H_{11}O_2$
P85		$C_6H_{11}O_2$

P86		$C_6H_{11}O_2$
Molécules		
Nom dans le mécanisme	Formule développée	Formule brute
Formaldéhyde		CH_2O
Butanal		C_4H_8O
butadiène		C_4H_6
2P2		$C_6H_{10}O$
P3		$C_6H_{10}O$
P4		C_6H_{10}
P7		$C_6H_{10}O$
P10		C_6H_{10}
P11		C_6H_{10}
P14		C_6H_{10}
P15		C_6H_{10}
P17		$C_6H_{10}O$
Acroléine		C_4H_8O
Propene		C_3H_6
P20		$C_6H_{10}O$

P21		C_6H_{10}
P24		C_6H_{10}
P27		C_6H_{10}
P29		$C_6H_{10}O$
P31		$C_6H_{10}O$
P33		$C_6H_{10}O$
P35		C_6H_{10}
P38		$C_6H_{10}O$
P41		$C_6H_{10}O$
P44		$C_6H_{10}O$
P45		$C_6H_{10}O$
P47		$C_6H_{10}O$
P48		$C_6H_{10}O$

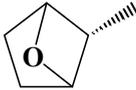
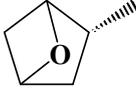
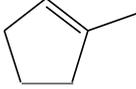
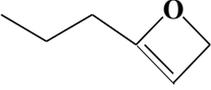
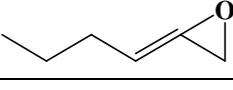
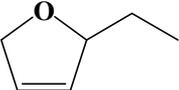
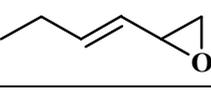
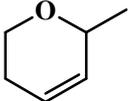
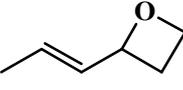
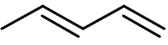
P56		$C_6H_{10}O$
P61		$C_6H_{10}O$
P63		C_6H_{10}
P66		$C_6H_{10}O$
P68		$C_6H_{10}O$
P75		$C_6H_{10}O$
P77		$C_6H_{10}O$
P87		$C_6H_{10}O$
P88		$C_6H_{10}O$
P89		C_5H_8

Tableau A4-2. Polynômes de NASA utilisés dans le mécanisme cinétique de la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂.

O2	O 2 0 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
		3.40687443E+00	1.14125597E-03	-4.75569952E-07	8.88383339E-11	2
		-1.12989585E+03	4.38357752E+00	3.81937650E+00	-3.19192974E-03	3
		-9.69318838E-09	3.22206885E-12	-1.06757810E+03	3.08384301E+00	4
N2	N 2 0 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
		2.9266400E+00	1.4879770E-03	-5.6847603E-07	1.0097040E-10	2
		-922.76760E+00	5.9805290E+00	3.2986770E+00	1.4082399E-03	3
		5.6415148E-09	-2.4448540E-12	-1020.9000E00	3.9503720E+00	4
OH	H 1O 1 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
		2.84357575E+00	1.03358918E-03	-2.65204962E-07	3.04729476E-11	2
		3.89282212E+03	5.15499865E+00	3.43384568E+00	5.84985667E-04	3
		2.23867151E-09	-7.99848333E-13	3.65175181E+03	1.76530297E+00	4
HO2	H 1O 2 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
		3.74247182E+00	2.78846191E-03	-1.01644411E-06	1.73130568E-10	2
		-1.06096877E+03	5.23488280E+00	3.74127009E+00	-5.88443678E-04	3
		-1.17849926E-08	4.41439954E-12	-9.04118122E+02	6.04436510E+00	4
Acroleine	H 4C 3O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
		0.80963236E+01	0.12845698E-01	-0.50671278E-05	0.91438373E-09	2
		-0.12231529E+05	-0.17513412E+02	0.18303231E+01	0.26928804E-01	3
		0.32646963E-08	0.44181480E-13	-0.10168556E+05	0.16048511E+02	4
Propene	H 6C 3 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
		0.54285767E+01	0.17434067E-01	-0.66618094E-05	0.11758493E-08	2
		-0.53072958E+03	-0.52539781E+01	0.19971012E+01	0.19351136E-01	3
		-0.97031578E-08	0.33234795E-11	0.99781042E+03	0.14832955E+02	4
Formaldehyde	H 2C 1O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
		0.29247248E+01	0.66756613E-02	-0.26064154E-05	0.46700442E-09	2
		-0.15299547E+05	0.80168707E+01	0.39977375E+01	-0.28444733E-02	3
		-0.13885989E-07	0.36733830E-11	-0.15126484E+05	0.44411139E+01	4
Butanal	H 8C 4O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
		0.92571986E+01	0.24491568E-01	-0.94903409E-05	0.16915289E-08	2
		-0.30227211E+05	-0.20270784E+02	0.58178312E+01	0.19408322E-01	3
		-0.22791613E-07	0.68963738E-11	-0.28171254E+05	0.20135982E+01	4
trans_hexenyle	H 11C 6 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
		0.12744638E+02	0.31974644E-01	-0.12275191E-04	0.21741609E-08	2
		0.49635824E+04	-0.38621790E+02	0.24809490E+01	0.49250726E-01	3
		-0.72584230E-08	0.38014453E-11	0.86962143E+04	0.17965986E+02	4

cis_hexenyle	H 11C 6 0 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.12913786E+02	0.31926589E-01	-0.12285667E-04	0.21797525E-08	-0.14619859E-12	2
		0.49803562E+04	-0.41216677E+02	0.70158028E+00	0.55453251E-01	-0.21365519E-04	3
		-0.33235486E-08	0.30327014E-11	0.91958936E+04	0.25195226E+02		4
trans-VDW	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.17461787E+02	0.33274288E-01	-0.12809219E-04	0.22735876E-08	-0.15256324E-12	2
		0.13409578E+04	-0.56150410E+02	0.63538054E+01	0.51340847E-01	-0.12933594E-04	3
		-0.92970635E-08	0.44927150E-11	0.54207254E+04	0.52720018E+01		4
cis-VDW	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.18007302E+02	0.32809763E-01	-0.12641712E-04	0.22453820E-08	-0.15074960E-12	2
		0.91676020E+03	-0.58166972E+02	0.47836132E+01	0.58680439E-01	-0.23452432E-04	3
		-0.29049554E-08	0.30686605E-11	0.54523867E+04	0.13625646E+02		4
trans-3-ROO	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.17450986E+02	0.32268671E-01	-0.12394586E-04	0.21963841E-08	-0.14722450E-12	2
		-0.68885165E+04	-0.58050699E+02	0.55154037E+01	0.58511732E-01	-0.30509267E-04	3
		0.52496858E-08	0.47610713E-12	-0.29242294E+04	0.60380631E+01		4
cis-1-ROO	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.16083507E+02	0.33910748E-01	-0.13122143E-04	0.23363126E-08	-0.15720852E-12	2
		-0.55706821E+04	-0.50124922E+02	0.34062662E+01	0.54528541E-01	-0.12967996E-04	3
		-0.11313762E-07	0.53086327E-11	-0.93436969E+03	0.19935055E+02		4
trans-1-ROO	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.16002419E+02	0.33848381E-01	-0.13070103E-04	0.23248871E-08	-0.15624749E-12	2
		-0.62218207E+04	-0.49470429E+02	0.52910448E+01	0.49379084E-01	-0.86523976E-05	3
		-0.12434958E-07	0.52707090E-11	-0.21437965E+04	0.10344777E+02		4
P1	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.19374565E+02	0.29845310E-01	-0.11410414E-04	0.20153749E-08	-0.13479691E-12	2
		0.45314204E+04	-0.66874085E+02	0.49345395E+01	0.68735087E-01	-0.50609973E-04	3
		0.19553160E-07	-0.30544103E-11	0.87925534E+04	0.84680566E+01		4
P2	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.14276854E+02	0.30720670E-01	-0.11838410E-04	0.21027330E-08	-0.14115704E-12	2
		-0.10186294E+05	-0.46671018E+02	0.26144330E+01	0.52979150E-01	-0.20129457E-04	3
		-0.33625805E-08	0.29275899E-11	-0.61368517E+04	0.16831761E+02		4
P3	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.14870461E+02	0.30011359E-01	-0.11641902E-04	0.20772285E-08	-0.13989132E-12	2
		-0.26233285E+05	-0.48670759E+02	0.46679353E+01	0.43879782E-01	-0.48626798E-05	3
		-0.14277883E-07	0.56917379E-11	-0.22302260E+05	0.85415553E+01		4
P4	H 10C 6 0 0g	300.00	5000.00	1000.00		1	
		0.14527468E+02	0.27398685E-01	-0.10486285E-04	0.18546921E-08	-0.12416442E-12	2
		-0.13666680E+03	-0.51286777E+02	0.62756950E-01	0.54534292E-01	-0.17372369E-04	3
		-0.92894385E-08	0.52210856E-11	0.47725847E+04	0.27317741E+02		4

P5	H 11C 6O 2 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.18173457E+02 0.30863973E-01-0.11781494E-04 0.20787568E-08-0.13890912E-12	2
	0.66997122E+03-0.58292792E+02 0.59098294E+01 0.59431734E-01-0.33865075E-04	3
	0.76862780E-08-0.79413938E-13 0.45971326E+04 0.70113293E+01	4
P7	H 10C 6O 1 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.14823609E+02 0.30131078E-01-0.11590629E-04 0.20562883E-08-0.13792423E-12	2
	-0.14035671E+05-0.50717558E+02 0.96635695E+00 0.60600661E-01-0.30972222E-04	3
	0.30460501E-08 0.15569984E-11-0.95391040E+04 0.23472511E+02	4
P8	H 11C 6O 2 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.21279662E+02 0.27930913E-01-0.10514821E-04 0.18366898E-08-0.12180170E-12	2
	0.17302941E+04-0.80758165E+02-0.92622899E+00 0.99256499E-01-0.97276123E-04	3
	0.48947436E-07-0.96978002E-11 0.73313392E+04 0.31380180E+02	4
P9	H 11C 6O 2 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.16482361E+02 0.33871748E-01-0.13082039E-04 0.23273655E-08-0.15641207E-12	2
	-0.44394504E+04-0.55747022E+02 0.46354324E+01 0.50569393E-01-0.61048399E-05	3
	-0.16362370E-07 0.66364211E-11 0.46789891E+02 0.10434122E+02	4
P10	H 10C 6 0 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.11634500E+02 0.30365357E-01-0.11692566E-04 0.20753985E-08-0.13923340E-12	2
	0.16332898E+05-0.34085977E+02 0.30154202E+01 0.42217636E-01-0.67331721E-05	3
	-0.10820381E-07 0.44756419E-11 0.19673676E+05 0.14265416E+02	4
P11	H 10C 6 0 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.11518954E+02 0.30473928E-01-0.11734875E-04 0.20829673E-08-0.13974334E-12	2
	0.16121218E+05-0.33337024E+02 0.35702767E+01 0.39091876E-01-0.13178010E-05	3
	-0.14675962E-07 0.54522971E-11 0.19359887E+05 0.11932309E+02	4
P12	H 11C 6O 2 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.18446643E+02 0.32007396E-01-0.12352443E-04 0.21968156E-08-0.14763543E-12	2
	0.54276407E+03-0.67013090E+02 0.15678206E+01 0.70049774E-01-0.38071624E-04	3
	0.50103091E-08 0.15049065E-11 0.59395760E+04 0.23047932E+02	4
P13	H 11C 6O 2 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.16262653E+02 0.34668747E-01-0.13426876E-04 0.23936402E-08-0.16112483E-12	2
	-0.71926341E+04-0.57330370E+02 0.16682546E+01 0.60779010E-01-0.18710812E-04	3
	-0.91591863E-08 0.50772996E-11-0.20515335E+04 0.22557205E+02	4
P14	H 10C 6 0 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.11352838E+02 0.31266911E-01-0.12090964E-04 0.21528513E-08-0.14476799E-12	2
	0.52390629E+04-0.35204823E+02 0.60788345E+00 0.46861118E-01-0.71280851E-05	3
	-0.13502871E-07 0.56255561E-11 0.92924868E+04 0.24719041E+02	4
P15	H 10C 6 0 0g 300.00 5000.00 1000.00	1
	0.12296307E+02 0.30329677E-01-0.11713531E-04 0.20838983E-08-0.14005241E-12	2
	0.61612836E+04-0.41402564E+02-0.75076338E+00 0.55654959E-01-0.21463298E-04	3
	-0.40549873E-08 0.33937661E-11 0.10623593E+05 0.29435849E+02	4

P16	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.18064660E+02	0.31140182E-01	-0.11936773E-04	0.21125557E-08	-0.14147730E-12	2
	0.30280442E+03	-0.58432533E+02	0.60359975E+01	0.55120305E-01	-0.23015421E-04	3
	-0.14546790E-08	0.24619078E-11	0.44054197E+04	0.67559584E+01		4
P17	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.14138145E+02	0.31425752E-01	-0.12143627E-04	0.21613370E-08	-0.14530323E-12	2
	-0.15183532E+05	-0.49330795E+02	-0.50862776E-01	0.60975533E-01	-0.28097817E-04	3
	0.14271178E-09	0.23721183E-11	-0.10450179E+05	0.27154233E+02		4
P19	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.17766070E+02	0.33216868E-01	-0.12849265E-04	0.22887601E-08	-0.15397006E-12	2
	-0.11491037E+05	-0.66446813E+02	0.11792744E+01	0.68340085E-01	-0.32589642E-04	3
	0.58071352E-09	0.26652404E-11	-0.60225550E+04	0.22742232E+02		4
P20	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.13316637E+02	0.32936399E-01	-0.12806613E-04	0.22895844E-08	-0.15443528E-12	2
	-0.22243304E+05	-0.49786177E+02	-0.26351660E+01	0.63855015E-01	-0.24482671E-04	3
	-0.54944499E-08	0.42547377E-11	-0.16794616E+05	0.36816774E+02		4
P21	H 10C 6 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.11338639E+02	0.31849729E-01	-0.12346661E-04	0.22024003E-08	-0.14830374E-12	2
	-0.46545074E+04	-0.38871638E+02	-0.19170459E+01	0.55434918E-01	-0.16965099E-04	3
	-0.83350432E-08	0.45973359E-11	0.33295246E+02	0.33745492E+02		4
P22	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.15577877E+02	0.35930556E-01	-0.13958883E-04	0.24939128E-08	-0.16812924E-12	2
	-0.17443452E+05	-0.56108243E+02	0.77073934E+00	0.60360725E-01	-0.14252762E-04	3
	-0.13336366E-07	0.62468415E-11	-0.12078864E+05	0.25565629E+02		4
P24	H 10C 6 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.11310835E+02	0.31849145E-01	-0.12339302E-04	0.22001878E-08	-0.14811076E-12	2
	-0.52327802E+04	-0.38672553E+02	-0.18496586E+01	0.55263386E-01	-0.16917870E-04	3
	-0.82702613E-08	0.45668412E-11	-0.57859591E+03	0.33423372E+02		4
P25	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.17605303E+02	0.33404192E-01	-0.12813798E-04	0.22692619E-08	-0.15202453E-12	2
	0.30782517E+02	-0.65264493E+02	0.13197123E+01	0.70719632E-01	-0.39504095E-04	3
	0.67780005E-08	0.89820773E-12	0.52181878E+04	0.21496621E+02		4
P26	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.16167341E+02	0.34872950E-01	-0.13533638E-04	0.24158420E-08	-0.16275476E-12	2
	-0.75476408E+04	-0.57825545E+02	0.18394155E+01	0.59966500E-01	-0.17701640E-04	3
	-0.95224521E-08	0.50845369E-11	-0.24420411E+04	0.20806319E+02		4
P27	H 10C 6 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.12175290E+02	0.30408358E-01	-0.11734035E-04	0.20862059E-08	-0.14013739E-12	2
	0.55977538E+04	-0.41702218E+02	-0.64609146E+00	0.55941660E-01	-0.23151558E-04	3
	-0.22745403E-08	0.28416940E-11	0.99521455E+04	0.27748333E+02		4

P28	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.21200666E+02 0.28045542E-01-0.10685937E-04 0.18827127E-08-0.12569139E-12				2
	0.51540792E+04-0.78793319E+02 0.96026257E+00 0.92723390E-01-0.90217842E-04				3
	0.46134877E-07-0.94308436E-11 0.10364183E+05 0.23686108E+02				4
P29	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.14526623E+02 0.30578769E-01-0.11810365E-04 0.21013545E-08-0.14124650E-12				2
	-0.11522130E+05-0.49867703E+02 0.21026238E+01 0.51605001E-01-0.13018783E-04				3
	-0.10656537E-07 0.51631108E-11-0.70798397E+04 0.18458763E+02				4
P30	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.20520068E+02 0.28802031E-01-0.10995199E-04 0.19353520E-08-0.12904159E-12				2
	0.12830337E+04-0.74681160E+02 0.23446136E+01 0.81977487E-01-0.69794552E-04				3
	0.31011515E-07-0.55249769E-11 0.62806907E+04 0.18751582E+02				4
P31	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.13455689E+02 0.32712582E-01-0.12693634E-04 0.22660434E-08-0.15268148E-12				2
	-0.21395309E+05-0.47077629E+02-0.13370904E+01 0.60645878E-01-0.21823279E-04				3
	-0.62493162E-08 0.42664039E-11-0.16280940E+05 0.33472481E+02				4
P32	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.16799908E+02 0.34906465E-01-0.13590729E-04 0.24319166E-08-0.16414115E-12				2
	-0.11127801E+05-0.62739889E+02 0.10892184E+00 0.65894823E-01-0.22516232E-04				3
	-0.83325390E-08 0.51376543E-11-0.53250716E+04 0.28294457E+02				4
P33	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.12448405E+02 0.34416592E-01-0.13435854E-04 0.24088473E-08-0.16280980E-12				2
	-0.22469719E+05-0.46405416E+02-0.29307689E+01 0.60141098E-01-0.14570682E-04				3
	-0.13371607E-07 0.63222406E-11-0.16926419E+05 0.38311952E+02				4
P34	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.14837208E+02 0.37295773E-01-0.14545151E-04 0.26057658E-08-0.17601934E-12				2
	-0.18278293E+05-0.55044702E+02-0.12108726E+01 0.64258704E-01-0.16311234E-04				3
	-0.13178359E-07 0.63589222E-11-0.12483941E+05 0.33359263E+02				4
P35	H 10C 6 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.10494163E+02 0.33290120E-01-0.12955682E-04 0.23174489E-08-0.15636470E-12				2
	-0.68488706E+04-0.35940885E+02-0.23354918E+01 0.52519707E-01-0.85414820E-05				3
	-0.15121957E-07 0.63860775E-11-0.20540463E+04 0.35424069E+02				4
P36	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.15050649E+02 0.29707516E-01-0.11486925E-04 0.20448101E-08-0.13754510E-12				2
	-0.26172960E+05-0.49982121E+02 0.34326314E+01 0.52261483E-01-0.21199696E-04				3
	-0.18212356E-08 0.23977954E-11-0.22134892E+05 0.13229568E+02				4
P37	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.17781811E+02 0.33127696E-01-0.12793057E-04 0.22759021E-08-0.15296306E-12				2
	-0.83864236E+04-0.65077656E+02 0.29440727E+00 0.73642374E-01-0.42619889E-04				3
	0.81270823E-08 0.68653818E-12-0.28447768E+04 0.27959521E+02				4

P38	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.12502356E+02	0.34381526E-01	-0.13427320E-04	0.24080574E-08	-0.16279604E-12	2
	-0.19912102E+05	-0.46546306E+02	-0.33323365E+01	0.59929365E-01	-0.11692485E-04	3
	-0.16638113E-07	0.73697518E-11	-0.14174575E+05	0.40886206E+02		4
P39	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.15629732E+02	0.35952505E-01	-0.13985127E-04	0.25007777E-08	-0.16869730E-12	2
	-0.16390120E+05	-0.56491751E+02	0.15313740E+00	0.62316781E-01	-0.16343893E-04	3
	-0.12365592E-07	0.60809042E-11	-0.10842736E+05	0.28624942E+02		4
P40	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.17239416E+02	0.33922055E-01	-0.13170799E-04	0.23514989E-08	-0.15843598E-12	2
	-0.10404173E+05	-0.63506018E+02	0.16910141E+01	0.63823953E-01	-0.24211003E-04	3
	-0.53385297E-08	0.41262022E-11	-0.50610729E+04	0.21008926E+02		4
P41	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.13282836E+02	0.32948946E-01	-0.12806418E-04	0.22889161E-08	-0.15435949E-12	2
	-0.22373128E+05	-0.49525501E+02	-0.26126406E+01	0.63737348E-01	-0.24376450E-04	3
	-0.55306244E-08	0.42587887E-11	-0.16942919E+05	0.36776404E+02		4
P43	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.17467200E+02	0.33675946E-01	-0.13071882E-04	0.23338125E-08	-0.15725558E-12	2
	-0.10821380E+05	-0.65372033E+02	0.12340972E+01	0.67190488E-01	-0.30648520E-04	3
	-0.47586900E-09	0.28411277E-11	-0.53839254E+04	0.22223012E+02		4
P44	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.13394894E+02	0.32828481E-01	-0.12756593E-04	0.22797495E-08	-0.15373307E-12	2
	-0.17715272E+05	-0.51410293E+02	-0.41342487E+01	0.69258726E-01	-0.31416711E-04	3
	-0.16892605E-08	0.34951875E-11	-0.11918744E+05	0.42987324E+02		4
P45	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.14965266E+02	0.29722215E-01	-0.11465891E-04	0.20331721E-08	-0.13625625E-12	2
	-0.21985652E+05	-0.49398460E+02	0.22122864E+01	0.61211175E-01	-0.39400475E-04	3
	0.12335355E-07	-0.13773343E-11	-0.17992955E+05	0.18050544E+02		4
P46	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.17359526E+02	0.33717492E-01	-0.13071426E-04	0.23316361E-08	-0.15701152E-12	2
	-0.98779505E+04	-0.64103600E+02	0.18715866E+01	0.64436390E-01	-0.26627483E-04	3
	-0.30526949E-08	0.34525889E-11	-0.46066118E+04	0.19834804E+02		4
P47	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.13315912E+02	0.32902378E-01	-0.12784952E-04	0.22847365E-08	-0.15406401E-12	2
	-0.17561319E+05	-0.50795364E+02	-0.36844638E+01	0.67436438E-01	-0.28945799E-04	3
	-0.31208140E-08	0.37991420E-11	-0.11880278E+05	0.40998985E+02		4
P48	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.13435988E+02	0.31428334E-01	-0.12201479E-04	0.21724325E-08	-0.14597035E-12	2
	-0.22700407E+05	-0.39921253E+02	0.69360707E+01	0.34121885E-01	0.61942843E-05	3
	-0.18939974E-07	0.62704743E-11	-0.19684374E+05	-0.14794895E+01		4

P49	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.16959815E+02	0.34227664E-01	-0.13310005E-04	0.23795511E-08	-0.16050034E-12	2
	-0.11647719E+05	-0.59619452E+02	0.23380435E+01	0.58959622E-01	-0.15285995E-04	3
	-0.11731245E-07	0.57269995E-11	-0.63830638E+04	0.20871929E+02		4
P51	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.17319045E+02	0.33636664E-01	-0.13015633E-04	0.23191634E-08	-0.15606391E-12	2
	-0.89167880E+04	-0.63084676E+02	-0.29160312E-01	0.69701646E-01	-0.31674802E-04	3
	-0.13266131E-08	0.33483790E-11	-0.31707952E+04	0.30356233E+02		4
P52	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.15605354E+02	0.35922835E-01	-0.13961134E-04	0.24950219E-08	-0.16824032E-12	2
	-0.16573024E+05	-0.56277216E+02	-0.32514031E+00	0.64552664E-01	-0.20113197E-04	3
	-0.97435829E-08	0.54330633E-11	-0.10967366E+05	0.30892154E+02		4
P55	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.18105302E+02	0.32865715E-01	-0.12705944E-04	0.22624751E-08	-0.15217229E-12	2
	-0.11403471E+05	-0.68448297E+02	-0.77266832E+00	0.77156120E-01	-0.45828203E-04	3
	0.90090165E-08	0.71305380E-12	-0.54896307E+04	0.31761674E+02		4
P56	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.12885111E+02	0.33315023E-01	-0.12947974E-04	0.23142080E-08	-0.15606782E-12	2
	-0.23401698E+05	-0.48364655E+02	-0.32053298E+01	0.63776159E-01	-0.22734376E-04	3
	-0.73057750E-08	0.48017324E-11	-0.17866256E+05	0.39183450E+02		4
P58	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.18025368E+02	0.32976032E-01	-0.12757994E-04	0.22728883E-08	-0.15292616E-12	2
	-0.10980459E+05	-0.67835534E+02	-0.58928721E+00	0.76353230E-01	-0.44830045E-04	3
	0.85504133E-08	0.77646099E-12	-0.51189779E+04	0.31083923E+02		4
P60	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.18170240E+02	0.32826203E-01	-0.12696275E-04	0.22614535E-08	-0.15213679E-12	2
	-0.11490283E+05	-0.68832036E+02	-0.66636676E+00	0.76808978E-01	-0.45198984E-04	3
	0.85271432E-08	0.84155517E-12	-0.55759880E+04	0.31218229E+02		4
P61	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.13165634E+02	0.33042909E-01	-0.12839528E-04	0.22944813E-08	-0.15472052E-12	2
	-0.17224941E+05	-0.49936622E+02	-0.37055358E+01	0.67228776E-01	-0.28767393E-04	3
	-0.30847076E-08	0.37546553E-11	-0.11574494E+05	0.41199076E+02		4
P64	H 10C 6 0 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.10783319E+02	0.32421384E-01	-0.12581605E-04	0.22458727E-08	-0.15130270E-12	2
	-0.67508297E+04	-0.35201398E+02	-0.40717656E+00	0.47690872E-01	-0.51271094E-05	3
	-0.15832889E-07	0.63132926E-11	-0.24531387E+04	0.27513177E+02		4
P65	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1	
	0.18402886E+02	0.30951339E-01	-0.11883668E-04	0.21045581E-08	-0.14098316E-12	2
	0.47007627E+04	-0.60737914E+02	0.32272036E+01	0.75106322E-01	-0.61916149E-04	3
	0.28257223E-07	-0.54070471E-11	0.89914938E+04	0.17552207E+02		4

P66	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.13562556E+02 0.31536375E-01-0.12196713E-04 0.21720755E-08-0.14609089E-12				2
	-0.12608078E+05-0.43844068E+02 0.11463150E+01 0.53040751E-01-0.15113915E-04				3
	-0.88201564E-08 0.45961647E-11-0.81720178E+04 0.24357026E+02				4
P67	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.17419002E+02 0.31921027E-01-0.12283040E-04 0.21795333E-08-0.14624143E-12				2
	0.56450142E+04-0.55005580E+02 0.85773513E+01 0.42772103E-01-0.39573549E-05				3
	-0.13687488E-07 0.52957784E-11 0.91642499E+04-0.50150362E+01				4
P68	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.13790831E+02 0.31287562E-01-0.12089038E-04 0.21513653E-08-0.14462541E-12				2
	-0.81549239E+04-0.43823970E+02 0.29026991E+01 0.48316966E-01-0.10329670E-04				3
	-0.10869876E-07 0.48944831E-11-0.41204613E+04 0.16560130E+02				4
P69	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.17099288E+02 0.33967956E-01-0.13175055E-04 0.23511341E-08-0.15837944E-12				2
	-0.66626625E+04-0.61055135E+02 0.27145071E+01 0.59744376E-01-0.18541057E-04				3
	-0.88652527E-08 0.49489669E-11-0.15947969E+04 0.17679953E+02				4
P70	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.16733011E+02 0.34261179E-01-0.13277777E-04 0.23682311E-08-0.15947357E-12				2
	-0.60121866E+04-0.59040727E+02 0.14974218E+01 0.62465316E-01-0.21054967E-04				3
	-0.78998692E-08 0.48368750E-11-0.71851389E+03 0.24061067E+02				4
P71	H 9C 5O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.12711380E+02 0.26718766E-01-0.10422211E-04 0.18650360E-08-0.12580185E-12				2
	-0.14933431E+05-0.37378458E+02 0.28596285E+01 0.46207423E-01-0.19972326E-04				3
	-0.47882231E-10 0.15902930E-11-0.11507626E+05 0.16170047E+02				4
P72	H 3C 2O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.58555691E+01 0.97150312E-02-0.39018545E-05 0.70862488E-09-0.48187978E-13				2
	-0.12771031E+04-0.58998244E+01 0.18048775E+01 0.18479992E-01-0.95805862E-05				3
	0.12695609E-08 0.31447697E-12 0.71251654E+02 0.15878122E+02				4
P74	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.17528550E+02 0.32550992E-01-0.12588315E-04 0.22353562E-08-0.14992527E-12				2
	-0.60007960E+04-0.58835216E+02 0.42541736E+01 0.58468764E-01-0.23354783E-04				3
	-0.29659706E-08 0.30792971E-11-0.14419957E+04 0.13252861E+02				4
P75	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.13787461E+02 0.31958076E-01-0.12406365E-04 0.22154632E-08-0.14931198E-12				2
	-0.23007478E+05-0.48409694E+02-0.26419607E+00 0.56878457E-01-0.16804999E-04				3
	-0.95733472E-08 0.50967201E-11-0.18051804E+05 0.28552747E+02				4
P77	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.14146920E+02 0.31068683E-01-0.12031444E-04 0.21445107E-08-0.14435311E-12				2
	-0.10843836E+05-0.47723743E+02 0.18423066E+01 0.53295625E-01-0.17526796E-04				3
	-0.63703838E-08 0.38536902E-11-0.64917946E+04 0.19633038E+02				4

P78	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.17745238E+02 0.31506186E-01-0.12083524E-04 0.21372236E-08-0.14311648E-12				2
	0.59801733E+04-0.56990134E+02 0.77647997E+01 0.49667808E-01-0.17872046E-04				3
	-0.29560474E-08 0.24427617E-11 0.95654500E+04-0.22637807E+01				4
C2H5	C 2H 5O 0 G	0300.00	5000.00	1000.00	1
	0.39658923E+01 0.13137703E-01-0.49775744E-05 0.87296308E-09-0.58038225E-13				2
	0.12189683E+05 0.29581214E+01 0.26761918E+01 0.10917030E-01 0.56562755E-05				3
	-0.91674841E-08 0.28351621E-11 0.12976575E+05 0.11394321E+02				4
butadiene	C 4H 6O 0 G	0300.00	5000.00	1000.00	1
	0.99555508E+01 0.15839554E-01-0.60089490E-05 0.10560572E-08-0.70366886E-13				2
	0.84249092E+04-0.29504530E+02-0.69237512E+00 0.40729249E-01-0.23098540E-04				3
	0.25623992E-08 0.12712604E-11 0.11679607E+05 0.26866317E+02				4
P84	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.17146853E+02 0.32562848E-01-0.12504743E-04 0.22110099E-08-0.14788406E-12				2
	-0.69785015E+04-0.55150785E+02 0.66875274E+01 0.46821895E-01-0.52832958E-05				3
	-0.15059389E-07 0.60344225E-11-0.29747101E+04 0.34411302E+01				4
P85	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.17678191E+02 0.32210084E-01-0.12398829E-04 0.21970893E-08-0.14727099E-12				2
	-0.78150262E+04-0.58242685E+02 0.51112776E+01 0.55796667E-01-0.20168412E-04				3
	-0.47651814E-08 0.34751759E-11-0.34354650E+04 0.10279832E+02				4
P86	H 11C 6O 2 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.17700758E+02 0.34360698E-01-0.13214530E-04 0.23444620E-08-0.15726750E-12				2
	0.10124447E+04-0.62427059E+02 0.29535396E+01 0.64079556E-01-0.27318173E-04				3
	-0.17898452E-08 0.30108567E-11 0.60014004E+04 0.17362153E+02				4
P87	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.12854822E+02 0.33918740E-01-0.13209537E-04 0.23641473E-08-0.15958345E-12				2
	-0.24681706E+05-0.46764105E+02-0.14941012E+01 0.58629047E-01-0.16475411E-04				3
	-0.10228879E-07 0.52405547E-11-0.19531083E+05 0.32125017E+02				4
P88	H 10C 6O 1 0g	300.00	5000.00	1000.00	1
	0.13242196E+02 0.33473611E-01-0.13013942E-04 0.23263123E-08-0.15689045E-12				2
	-0.13232495E+05-0.45605546E+02 0.66314411E+00 0.50670136E-01-0.42686796E-05				3
	-0.18612354E-07 0.73483377E-11-0.84331724E+04 0.24821560E+02				4
P89	C 5H 8O 0 G	0300.00	5000.00	1000.00	1
	0.97323396E+01 0.25186036E-01-0.96988322E-05 0.17218333E-08-0.11553701E-12				2
	0.39944742E+04-0.27074394E+02 0.15427056E+01 0.37569798E-01-0.74147879E-05				3
	-0.87930669E-08 0.38550263E-11 0.70654915E+04 0.18484136E+02				4

Tableau A4-3. Constantes de vitesse sur la forme $k = A T^n \exp(-E/RT)$, en cm^3 , mol, s, cal, utilisés dans le mécanisme cinétique de la réaction hex-1-èn-3-yle + O₂.

Réactions	A	n	E
<u>Décomposition de trans/cis-hexènyle</u>			
trans-hexenyle=cis-hexenyle	1,33E+13	0,1	16252
trans-hexenyle=>C2H5+butadiene	3,96E+10	1,1	35869
cis-hexenyle=>C2H5+butadiene	3,62E+11	1	37766
<u>Formation des radicaux allylperoxydes</u>			
trans-hexenyle+O2=trans-VDW	1,20E+10	0	-2300
cis-hexenyle+O2=cis-VDW	1,20E+10	0	-2300
trans-VDW=trans-1-ROO	1,60E+12	-0,1	1627
trans-VDW=trans-3-ROO	2,03E+11	0,2	1610
cis-VDW=trans-3-ROO	9,25E+10	0	2180
cis-VDW=cis-1-ROO	3,26E+11	-0,1	3207
<u>Décomposition de trans-3-ROO•</u>			
trans-3-ROO=P1	5,40E-01	3,6	29686
P1=>P2+OH	3,90E+11	0,4	14937
trans-3-ROO=>P3+OH	3,48E+01	3,2	30651
trans-3-ROO=>P4+HO2	1,94E+06	1,8	24779
trans-3-ROO=P5	7,03E-02	3,8	23767
P5=>P4+HO2	4,06E+07	1,6	11828
P5=>P7+OH	3,79E+10	0,5	8484
P5=P8	6,14E+07	0,9	9445
P8=P9	8,98E+03	1,8	26845
P9=>P10+HO2	8,37E+09	1	44750
P9=>P11+HO2	1,99E+10	0,9	44525
P5=P12	2,13E+08	0,7	28407
P12=P13	2,04E-01	3,4	8435
P13=>P14+HO2	8,60E+09	1	33936

P13=>P15+HO2	4,42E+08	1,4	34378
trans-3-ROO=P16	9,64E+04	1,8	16225
P16=>P17+OH	1,03E+09	0,7	13961
P16=>Propene+Acroleine+OH	4,10E+08	1,3	16645
P16=P19	4,85E+07	0,7	12095
P19=>P20+OH	4,78E+11	0,3	10233
P19=>P21+HO2	4,56E+12	0,2	16694
P19=P22	8,07E+04	1,8	13890
P22=>P21+HO2	6,87E+08	1,2	27807
P22=>P24+HO2	5,25E+08	1,2	27870
P16=P25	1,79E+07	0,9	11948
P25=P26	3,39E+08	1,3	3234
P26=>P27+HO2	6,24E+08	1,3	33642
trans-3-ROO=P28	1,77E+05	1,8	26004
P28=>P29+OH	9,46E+13	-0,5	20051
trans-3-ROO=P30	3,15E+03	2,1	18562
P30=>P31+OH	5,38E+11	-0,2	10467
P30=P32	4,84E+10	-0,2	5302
P32=>P33+OH	2,17E+11	0,4	12219
P32=P34	1,01E-01	3,4	10157
P34=>P35+HO2	2,47E+09	1,1	32007
P30=>P36+OH	1,62E+05	1,9	10568
P30=P37	6,58E+10	-0,1	5782
P37=>P38+OH	2,87E+10	0,4	16570
P37=P39	4,30E+05	1,3	1586
P39=P40	2,57E-03	4,3	22640
P40=>P41+OH	7,60E+10	0,5	9551
P39=>P24+HO2	7,23E+08	1,1	27298
P39=P43	2,04E+02	2,7	19713
P43=P44+OH	6,70E+09	0,9	21646

P44=>P45	3,44E+09	1,6	47034
P39=P46	2,06E+03	2,5	19112
P46=P47+OH	1,34E+10	0,8	19851
P47=>P48	1,78E+13	0,4	52450
P39=>P49	7,04E-05	4,7	32788
P30=P51	1,52E+11	-0,2	4154
P51=P52	3,38E+03	2	4873
P52=>P49	1,24E+00	3,4	20577
P52=P55	7,84E+01	2,8	19999
P55=P56+OH	5,22E+11	0,1	23158
P56=>P48	6,21E+12	0,7	44712
P52=P58	3,29E-03	4,3	24298
P58=>P41+OH	7,90E+12	0,1	10328
P52=P60	5,05E+01	2,8	19848
P60=P61+OH	3,91E+11	0,1	23529
P61=>P45	8,31E+11	0,8	54791
P52=>P24+HO2	9,10E+08	1,2	31164
P52=>P64+HO2	1,91E+09	1	27231
P49=>P64+HO2	6,52E+12	-0,1	15999

Décomposition de *trans*-1-ROO•

trans-1-ROO=P65	1,50E+05	1,9	22970
P65=>P66+OH	5,76E+11	0	16841
trans-1-ROO=P67	3,29E-01	3,7	30649
P67=>P68+OH	2,94E+10	0,8	14982
trans-1-ROO=P69	5,43E+06	1,4	24415
P69=P70	2,34E+03	2	10333
P70=>P71+Formaldéhyde	3,39E+01	2,8	13890
P70=>P72+Butanal	6,10E+01	2,5	10807
P69=trans-3-ROO	1,05E+12	0,3	24159

Décomposition des cis-1-ROO•

cis-1-ROO=P74	4,91E-03	3,7	11274
P74=>P75+OH	8,31E+10	0,6	22524
P74=>P4+HO2	2,11E+11	0,6	23908
P74=>P77+OH	1,38E+10	0,8	18051
cis-1-ROO=P78	3,74E-01	3,7	29974
P78=>P68+OH	8,34E+10	0,6	14204
P74=P84	1.45E+12	1.0	14957.1
P84=P85	1.38E+14	0.0	29919.6
P84=>P86	1.41E+01	3.4	26369.6
P85=>P87+OH	4.06E+03	2.7	23555.2
P85=>P88+OH	3.38E+09	0.6	22730.9
P85=>P89+Formaldéhyde+OH	3.97E+08	1.0	32044.5
P84=>P87+OH	1.41E+10	1.4	17725.4

A Nancy, le 18 mars 2015

No étudiant : 31101131

LIZARDO HUERTA JUAN
Urb los viñedos, Primera Etapa
Mz. B; lote 18
Puente Piedra
Lima22 - Lima
PEROU

Monsieur,

Par décision en date du 18 mars 2015, vous avez été autorisé à présenter en soutenance vos travaux en vue de l'obtention du diplôme :

Doctorat de GENIE DES PROCÉDES ET DES PRODUITS

La soutenance aura lieu le 25 mars 2015 à 14h00 à l'adresse suivante :

Salle Letort ENSIC - 1 rue Grandville BP 20451 54001 NANCY Cedex

La soutenance sera publique.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées.

Le Vice-Président du Conseil Scientifique

Frédéric VILLIERAS

Étude théorique des mécanismes de combustion des alcènes à basse température

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des réactions unimoléculaires de décomposition des alcènes à basse température. L'oxydation de ces molécules est primordiale dans la compréhension des mécanismes de combustion, car elles peuvent être présentes initialement dans des carburants usuels ou formées en tant qu'intermédiaires dans le processus d'oxydation. Les modèles cinétiques actuels sont principalement basés sur des mécanismes de combustion des alcanes, tant pour les réactions élémentaires considérées, que pour l'estimation des paramètres cinétiques et thermodynamiques. Les conséquences peuvent être une mauvaise estimation de ces grandeurs ou l'absence de voies réactionnelles spécifiques aux alcènes. Une étude théorique approfondie a donc été envisagée pour analyser plus précisément les processus unimoléculaires de basse température. L'étude menée peut se décomposer en deux parties :

- L'étude des réactions de décomposition des radicaux hydroxyalkylperoxy (HOROO•). Ces radicaux sont obtenus par addition d'un radical •OH sur l'alcène, suivi par une addition du radical •ROH sur l'oxygène moléculaire. Les voies de décomposition envisagées ont été l'isomérisation par transfert interne d'hydrogène, l'élimination de HO₂• ainsi que le processus de Waddington. D'autre part, les décompositions des radicaux issus des isomérisations (HOQ•OOH et •OROOH) ont aussi été étudiés à travers les réactions de formation d'éthers cycliques, de β-scissions et d'élimination d'eau. Cette étude a été conduite de façon systématique sur un ensemble de radicaux représentatifs d'alcènes afin de mettre en évidence l'influence de l'environnement intramoléculaire sur les constantes de vitesse. Les résultats obtenus ont montré l'influence très nette de certains paramètres comme la présence d'un groupement hydroxyle en position β par rapport à l'atome de carbone réactif, la nature des atomes de carbone portant les hydrogènes transférés, la taille des cycles de transition ou encore la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

- L'étude des réactions de décomposition unimoléculaires des radicaux allylperoxy obtenus à partir de l'addition des radicaux allyliques sur l'oxygène. En particulier, les réactions des radicaux stabilisés par résonances issus du 1-hexène avec O₂ ont été discutées. La grande complexité de ces systèmes, spécifiquement induite par les formes mésomères des radicaux allyliques lourds ainsi que le rôle des conformations *cis* et *trans* des alcènes parents, ont été mis en avant au cours de ce travail. Il a ainsi pu être mis en évidence que la formation d'un composé de type 1-alcenyloxirane est favorisée à basse température ce qui montre l'importance de ces réactions, souvent négligées dans les modèles.

Mots-clés : combustion, alcènes, chimie quantique, TST

Theoretical study of the mechanisms of combustion of alkenes at low temperature

This work focused on the study of the unimolecular decomposition of the low-temperature reactions of alkenes. The oxidation of these molecules is essential in the understanding of the mechanisms of combustion, because they are initially present in conventional fuels or formed as intermediates in the oxidation process. Current kinetic models used are mainly based on the mechanisms of combustion of alkanes, both for elementary reactions considered and the estimation of kinetic and thermodynamic data. This assumption can lead to inaccurate estimations of these quantities or even to the absence of specific reaction pathways. In this study, a theoretical study was performed to analyze the unimolecular decomposition routes of alkenes under low-temperature conditions. The study can be divided in two parts: - The study of the decomposition of hydroxyalkylperoxyl radicals (HOROO•). These radicals are produced by the addition of an •OH radical on the alkene, followed by a subsequent addition of the formed radical •ROH on molecular oxygen. The investigated decomposition pathways were hydrogen-transfer isomerizations, HO₂• eliminations and the Waddington mechanism. The decomposition of radicals produced in the isomerizations (HOQ•OOH and •OROOH) were also studied including the formation of cyclic ethers, β-scissions and water elimination. This study was conducted in a systematic way on a set of representative radicals of alkenes in order to highlight the influence of the intramolecular environment on the rate constants. The results clearly showed the major influence of parameters such as the presence of a hydroxyl group in β position with respect to the reactive carbon atom, the nature of the carbon atoms bearing the transferred hydrogen, the size of the transition state ring and the presence of intramolecular hydrogen bonds. - The study of the unimolecular decomposition of the allylperoxy radicals obtained from the addition of a resonance-stabilized radical on molecular oxygen. In particular, the reactions of resonance-stabilized radicals from 1-hexene with oxygen were discussed. The complexity of these systems, specifically induced by the mesomeric structures of heavy allyl radicals and the role of *cis* and *trans* conformations alkenes parents, have been highlighted in this work. It has been shown that the formation of a compound 1-alkenyloxirane is favored at low-temperatures, which shows the importance of these reactions, usually neglected in the kinetic models for the combustion of alkenes.

Keywords : combustion, alkenes, quantum chemistry, TST