Étude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par les approches de chimie quantique

Baptiste Sirjean

▶ **To cite this version:**

Baptiste Sirjean. Étude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par les approches de chimie quantique. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL093N . tel-01752830

HAL Id: tel-01752830
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752830

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
E.N.S.I.C. - NANCY

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

Ecole Doctorale RP2E
Science et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

présentée par

Baptiste SIRJEAN

Sujet :

ETUDE CINETIQUE DE REACTIONS DE PYROLYSE ET DE COMBUSTION D'HYDROCARBURES CYCLIQUES PAR DES APPROCHES DE CHIMIE QUANTIQUE

Soutenue publiquement le 04 décembre 2007

Rapporteur :	M. J.C RAYEZ	Professeur, Université de Bordeaux
Rapporteur :	M. P. DAGAUT	DR CNRS, ICARE, Orléans
Examinateurs :	M. B. LABEGORRE	Ingénieur de Recherche, CRCD, Air Liquide
	M F. LOUIS	Maître de Conférences, Université de Lille
	M. M. RUIZ-LOPEZ	DR CNRS, CBT-SRSMC, Nancy Université
	M. R. FOURNET	Professeur, DCPR, Nancy Université
	M. P.A. GLAUDE	CR CNRS, DCPR, Nancy Université

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Département de Chimie Physique des Réactions, UMR 7630 CNRS-INPL, en codirection avec l'équipe de Chimie et Biochimie Théoriques du laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes UMR 7565 CNRS-UHP.

Mes premiers remerciements vont à mes encadrants de thèse : René Fournet, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Manuel F. Ruiz-Lòpez, Directeur de Recherche au CNRS et Pierre-Alexandre Glaude, Chargé de Recherche au CNRS. Je tiens à les remercier pour leur soutien, leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur sympathie. Je leurs suis également reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de leurs nombreuses qualités humaines et professionnelles. Qu'ils trouvent ici ma plus profonde gratitude.

Je remercie également Frédérique BATTIN-LECLERC, Paul-Marie MARQUAIRE, Valérie WARTH, Olivier HERBINET et Thibault ROQUES-CARMES pour leur soutien, leur aide et pour leurs excellents conseils. Je voudrais aussi remercier les différents directeurs du laboratoire : Marie-Laure VIRIOT, Gérard SCACCHI et Gabriel WILD.

Je souhaite exprimer ma gratitude au Professeur Alexandre HOCQUET du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'ENSIC pour sa collaboration à ce travail et la confiance qu'il m'a accordé.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté cette tâche supplémentaire malgré les contraintes que cela impose. Que Messieurs,
Jean-Claude RAYEZ, Professeur à l'Université de Bordeaux,
Philippe DAGAUT, Directeur de Recherche CNRS, ICARE, Orléans,
Bernard LABEGORRE, Ingénieur de Recherche, CRCD, Air Liquide,
Florent LOUIS, Maître de conférence à l'Université de Lille,
soient persuadés de l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury de thèse.

Je souhaite également remercier l'ensemble des personnels du DCPR et de l'équipe CBT pour leur aide et leur sympathie.

Pour terminer, je remercie mes parents, mes frères et Mme Odette SIRJEAN pour leur soutien. Enfin je suis infiniment reconnaissant envers mon épouse pour son immense soutien de tous les instants.

Introduction **1**

Chapitre 1 : Mécanismes d'oxydation et de pyrolyse d'hydrocarbures cycliques **13**

1. Mécanisme de pyrolyse ***13***

1.1 Les réactions d'amorçage unimoléculaire 13
1.2 Les réactions de transfert et de propagation 15
1.3 Les réactions de terminaison 17
1.4 Les réactions moléculaires 17

2. Mécanisme d'oxydation ***18***

2.1 Les réactions d'amorçage 18
2.2 Les réactions de transfert et de propagation 19
2.2.1 Mécanisme d'oxydation à basse température 21
2.2.2 Mécanisme d'oxydation à haute température 23
2.2.3 Mécanisme d'oxydation intermédiaire et schéma général d'oxydation 24
2.2.4 Zone du coefficient négatif de température et flammes froides 25

3. Modèles de pyrolyse et d'oxydation ***26***

3.1 Données thermodynamiques et cinétiques : influence de la tension de cycle 27
3.2 Etude bibliographique sur les modèles existants 29

Références du Chapitre 1 ***35***

Chapitre 2 : Calculs des grandeurs thermodynamiques et cinétiques par les méthodes de chimie quantique **39**

1. Description de la méthode CBS-QB3 ***40***

2. Cas des systèmes biradicalaires ***43***

2.1 Un problème multi-déterminantal 43
2.2 Description de biradicaux singulets dans la méthode CBS-QB3 44
2.3 Procédure de paramétrisation 46
2.4 Validation de la méthode : enthalpie de formation des biradicaux 50

3. Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques *52*

3.1 Corrections apportées à la fonction de partition 53
3.1.1 Facteur d'échelle 53
3.1.2 Vibrations de basse fréquence 53
3.2 Calcul des enthalpies de formation 55
3.3 Cinétique de réaction et constantes de vitesse 56
3.3.1 Théorie de l'état de transition 56
3.3.2 Prise en compte de ΔrH dans l'énergie d'activation 57
3.3.3 Effet tunnel sur la constante de vitesse 58
3.3.4 Constantes de vitesse : loi d'Arrhenius modifiée 59

Références du Chapitre 2 *61*

Chapitre 3 : Amorçages unimoléculaires 65

1. Cyclanes monocycliques *65*
1.1 Cyclobutane 66
1.1.1 Etude bibliographique sur la décomposition thermique du cyclobutane 66
1.1.2 Amorçage unimoléculaire du cyclobutane 67
1.1.2.1 Schéma simplifié 67
1.1.2.2 Prise en compte des différentes conformations du biradical 70
1.1.2.3 Comparaison entre les constantes de vitesse calculées et expérimentales pour la réaction c-C_4H_8 → 2 C_2H_4 71
1.2 Cyclopentane 73
1.2.1 Etude bibliographique sur la décomposition thermique du cyclopentane 73
1.2.2 Amorçage unimoléculaire du cyclopentane 73
1.2.2.1 Schéma simplifié 73
1.2.2.2 Prise en compte des différentes conformations du biradical sur la réaction c-C_5H_{10} → 1-C_5H_{10} 76
1.2.2.3 Comparaison entre les constantes de vitesse calculées et expérimentales pour les réactions c-C_5H_{10} → 1-C_5H_{10} et c-C_5H_{10} → C_2H_4 + c-C_3H_6 78
1.3 Cyclohexane 79
1.3.1 Etude bibliographique sur la décomposition thermique du cyclohexane 79
1.3.2 Amorçage unimoléculaire du cyclohexane 80
1.3.2.1 Schéma simplifié 80
1.3.2.2 Prise en compte des différentes conformations du biradical sur la réaction c-C_6H_{12} → 1-C_6H_{12} 83
1.3.2.3. Comparaison entre les constantes de vitesse calculées et expérimentales pour la réaction c-C6H12 → 1-C6H12 84
1.4 Discussion sur l'amorçage unimoléculaire de cyclanes monocycliques 86

1.4.1 Données thermodynamiques 86
1.4.2 Energies de tension de cycle 89
1.4.3 Résumé des résultats obtenus pour l'amorçage de cyclanes monocycliques 92

2. Cyclane polycyclique 93

2.1 Norbornane 94
2.1.1 Etude bibliographique 94
2.1.2 Amorçage unimoléculaire du norbornane 95
2.2 Discussion sur l'amorçage unimoléculaire du norbornane 106
2.2.1 Données thermodynamiques 106
2.2.2 Energies de tension de cycle 108

3. Discussion sur l'amorçage unimoléculaire des cyclanes 112

4. Cycloalcènes et réactions moléculaires 113

4.1 Cyclobutène 114
4.2 Cyclopentène 118
4.3 Cyclohexène 124
4.4 Discussion sur les réactions de décomposition des cycloalcènes 137

Références du Chapitre 3 138

Chapitre 4 : Réactions des radicaux cycloalkyles 144

1. Décomposition des radicaux cycloalkyles par β-scission 144

1.1. Etude bibliographique 144
1.2 Cycloalkyles monocycliques non-substitués 146
1.2.1 Décomposition des radicaux cycloalkyles de C_3 à C_7 146
1.2.2 Analyse AIM 150
1.2.3 Données thermodynamiques et cinétiques 155
1.3 Cycloalkyles monocycliques substitués 159
1.3.1 Décomposition des radicaux issus du méthylcyclobutane 160
1.3.2 Décomposition des radicaux issus du méthylcyclopentane 164
1.3.3 Décomposition des radicaux issus de l'éthylcyclopentane 170
1.3.4 Réactions de β-scission des liaisons C-H 174
1.4 Discussion sur les réactions de β-scission des radicaux monocycloalkyles 176
1.5 Radicaux cycloalkyles polycycliques 182

2. Décomposition des radicaux peroxycycloalkyles et formation d'éthers cycliques 192

2.1 Isomérisation du radical peroxycyclopentyle et formation d'éthers cycliques 193
2.1.1 Etude bibliographique 193

2.1.2 Isomérisations internes du radical peroxycyclopentyle et formation d'éther cycliques 194
2.2 Isomérisation du radical peroxycyclohexyle et formation d'éthers cycliques 199
2.2.1 Etude bibliographique 199
2.2.2 Isomérisations internes du radical peroxycyclohexyle et formation d'éthers cycliques 202
2.3 Discussion sur les isomérisations de radicaux peroxycycloalkyles et la formation d'éthers cycliques 213

Références du Chapitre 4 ***214***

Chapitre 5 : Modélisation de la pyrolyse du norbornane 218

1. Modélisation de la pyrolyse du norbornane ***218***

1.1 Résumé de l'étude expérimentale de pyrolyse du norbornane 219
1.1.1 Description du dispositif expérimental de pyrolyse du norbornane 219
1.1.2 Résultats expérimentaux 220
1.2 Mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse du norbornane 223
1.2.1 Mécanisme initial de Herbinet (2006a) 223
1.2.2 Mécanisme de la pyrolyse du norbornane 228
1.2.2.1 Réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane 228
1.2.2.2 Réactions de transfert et de propagation 229
1.2.2.3 Consommation de produits moléculaires 236
1.2.3 Résultats des simulations et discussion 238
1.2.4 Analyse des résultats 242
1.2.4.1 Analyse des flux 243
1.2.4.2 Analyse de sensibilité 245
1.3 Conclusion sur la pyrolyse du norbornane 247

Références du Chapitre 5 ***249***

Conclusion et perspectives 252

Annexes 262

INTRODUCTION

L'approvisionnement mondial en énergie constitue un défi actuel important dont la problématique peut être résumée ainsi : comment augmenter la production d'énergie pour faire face à l'augmentation de la demande mondiale, sans nuire à l'environnement, tout en conservant un coût de l'énergie abordable.

En se basant sur l'évolution de la consommation énergétique mondiale depuis 1980, les projections actuelles prévoient une augmentation très importante, de 57%, de la demande mondiale en énergie entre 2004 et 2030 [*EIA (2007)*]. Cette amplification de la demande énergétique est due non seulement à une très forte augmentation (+95%) de la demande des pays émergeants ne faisant pas partie de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) tels que la Chine, l'Inde et le Brésil, mais également des pays membres de l'OCDE (+24%).

En 2004, 86,5% de l'énergie mondiale consommée provenait de la combustion de combustibles fossiles [*EIA (2004)*] et les projections actuelles (jusqu'en 2030) prévoient que ces combustibles continueront à fournir une part équivalente à la consommation d'énergie mondiale, et ce, malgré l'augmentation prévue du coût des matières premières [*EIA (2007)*]. Ce constat a des conséquences très importantes sur l'environnement et en particulier sur le réchauffement climatique par effet de serre, lorsque l'on sait que plus de 90% de la production de dioxyde de carbone (CO_2) anthropogénique est la conséquence de la combustion de combustibles fossiles [*Raupach et al. (2007)*].

Les combustibles liquides[1] (à 97% des carburants dérivés du pétrole) constituaient, en 2004, la première source mondiale d'énergie car ils représentaient 38% de la consommation mondiale totale en énergie. Les prévisions les plus récentes [*EIA (2007)*] projettent qu'en 2030, ces combustibles constitueront encore la principale source d'énergie (34% de la consommation mondiale).

En 2004, plus de la moitié de ce type de combustibles (51,1%) était consommé dans le secteur des transports et les prévisions estiment que ce secteur en consommera 56% en 2030 [*EIA (2007)*]. En effet, le nombre total de véhicules en circulation devrait doubler dans les 30 prochaines années du fait d'une augmentation de 70% du parc de véhicules dans les pays membres de l'OCDE et d'un facteur 4 dans les pays en voie de développement [*IFP (2005)*].

I. Normes européennes anti-pollution

La rapide augmentation du parc automobile pose la question de l'impact sur l'environnement des polluants émis à l'échappement des moteurs à combustion interne. Parmi ces polluants, on distingue :

- Le monoxyde de carbone (CO), les oxyde d'azote (NO_x), les hydrocarbures imbrulés (HC) et les particules de suies qui relèvent plutôt d'une pollution urbaine locale.
- Le gaz carbonique (CO_2), impliqué dans le réchauffement climatique par effet de serre qui représente un phénomène global.

[1] Les combustibles liquides incluent les carburants dérivés du pétrole et ceux non dérivés du pétrole tels que l'éthanol et le biodiesel, les carburants liquides de synthèse obtenus à partir du charbon et de gaz et l'hydrogène liquide.

Concernant la pollution locale, les normes d'émission de polluants « Euro », mises en place à partir de 1992, fixent les limites maximales de rejets de polluants pour les véhicules neufs au sein de l'Union Européenne. Le **Tableau 1** présente les limites fixées par chaque norme successive pour chaque type de polluant pour les véhicules (automobiles) à moteurs essences et Diesel.

Tableau 1 : Limites maximales de rejets de polluants (en g/km) pour les véhicules particuliers selon les normes d'émission « Euro » [*ADEME (2007)*].

Classe	Normes	Années		CO	HC	HC+NO_x	NO_x	Particules
		NT	TT					
Diesel								
	Euro 1	1992		2,720	-	0,970	-	0,140
	Euro 2	1996		1,000	-	0,700	-	0,080
	Euro 3	01/2000	01/2001	1,000	-	0,560	0,500	0,050
	Euro 4	01/2005	01/2006	0,640	-	0,300	0,250	0,025
	Euro 5	09/2009	01/2011	0,500	-	0,230	0,180	0,005
	Euro 6	09/2014	09/2015	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	01/2000	01/2001	2,300	0,200	-	0,150	
	Euro 4	01/2005	01/2006	1,000	0,100	-	0,080	
	Euro 5	09/2009	01/2011	1,000	0,100	-	0,060	0,005[(a)]
	Euro 6	09/2014	09/2015	1,000	0,100	-	0,060	0,005[(a)]

NT (nouveau type) : les nouveaux modèles doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée.
TT (tout type) : tous les véhicules neufs doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée.
[(a)] Pour moteur à injection directe d'essence mélange pauvre seulement

Ces normes ont un impact positif sur l'environnement car elles contribuent à la réduction des pollutions locales. En effet, la norme Euro 4 est entrée en vigueur le 1er janvier 2005 et tout les véhicules produits après cette date émettent globalement 2 fois moins de polluants que les véhicules soumis à la norme Euro 3.

En revanche, en ce qui concerne les émissions de CO_2, contribuant à une pollution globale, il n'existe pas encore de réglementation européenne concernant les véhicules. Un accord de réduction des émissions de CO_2 a été signé entre les constructeurs européens et l'Union Européenne en 1998. Cet accord vise à atteindre un niveau moyen d'émission de 140 g/km de CO_2 en 2008 (à comparer à 164 g/km en 2002) pour les véhicules neufs commercialisés en Europe. Une réduction supplémentaire est envisagée dans un cadre législatif avec un objectif de 120 g/km de CO_2 en 2012 [*IFP (2005)*].

II. Voies envisagées pour la réduction des émissions de polluants et de la consommation

Si les systèmes de post-traitement actuels comme le pot catalytique et les filtres à particules permettent de limiter les rejets de polluants locaux, la solution la plus efficace pour réduire l'ensemble des émissions de polluants en général, et de CO_2 en particulier, consiste à diminuer la consommation de carburant des véhicules afin de limiter leur formation à la source. Cet aspect est également décisif d'un point de vue économique. Dès lors, les solutions aux problèmes de coût et d'environnement passe par l'amélioration et le développement des moteurs et des carburants.

Les évolutions des moteurs et des carburants sont étroitement liées. En effet des modifications apportées aux moteurs peuvent conduire à un changement des caractéristiques des carburants. De la même manière, l'évolution des carburants peut entraîner des améliorations dans la combustion et donc dans le comportement du moteur. Le développement de nouvelles technologies contribuant à la diminution de la consommation des véhicules passe actuellement par deux axes principaux : l'amélioration de la combustion dans les moteurs et la reformulation des carburants.

a. Nouveaux modes de combustion

Outre la réduction de la cylindrée et de développement du système d'injection, l'amélioration des modes de combustion existants constitue une des voies principales d'évolution des moteurs. Ainsi, les procédés de combustion par auto-inflammation de type HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) ou CAI (Controlled Auto Ignition) [*Alkidas (2007) ; Griffiths et Whitaker (2002)*] constituent des alternatives prometteuses pour la combustion, respectivement, en moteurs Diesel et essences. Ces modes de combustion permettent de réduire très fortement la consommation et l'émission de polluants. Un des problèmes majeurs rencontré dans le développement de ces nouveaux procédés de combustion est la maîtrise de l'auto-inflammation du mélange qui est un phénomène contrôlé par la chimie mise en jeu dans le processus de combustion. Dès lors, le développement de modèles cinétiques détaillés, capables de reproduire et d'expliquer ce phénomène, est une étape nécessaire dans l'amélioration de ces modes de combustion.

b. Reformulation des carburants

Ces nouveaux procédés de combustion font apparaître de nouvelles exigences en terme de caractéristiques des carburants qui s'ajoutent aux efforts de recherche effectués dans le domaine de la reformulation. En effet, une nouvelle formulation d'un carburant permet d'espérer une diminution des émissions de polluants, applicable rapidement à l'ensemble du parc de véhicules. La reformulation des carburants rend également essentiel le développement de modèles chimiques de combustion des carburants usuels.

III. Composition des carburants

Les carburants tels que le Diesel, l'essence et les carburants aéronautiques sont des mélanges complexes de milliers d'espèces hydrocarbonées, il n'est donc pas possible d'inclure tous ces composés dans un modèle détaillé. C'est pourquoi des mélanges représentatifs de ces carburants contenant un nombre limité d'espèces appartenant à chaque famille d'hydrocarbures sont utilisés. Dans les carburants usuels, des molécules de chaque classe chimique suivante sont présentes : les alcanes (linéaires et branchés), les alcènes, les alcanes cycliques (cyclanes[2]), les aromatiques et les composés oxygénés. La **Figure 1** présente les différentes proportions de chaque famille d'hydrocarbures dans les carburants Diesel, essences et aéronautiques.

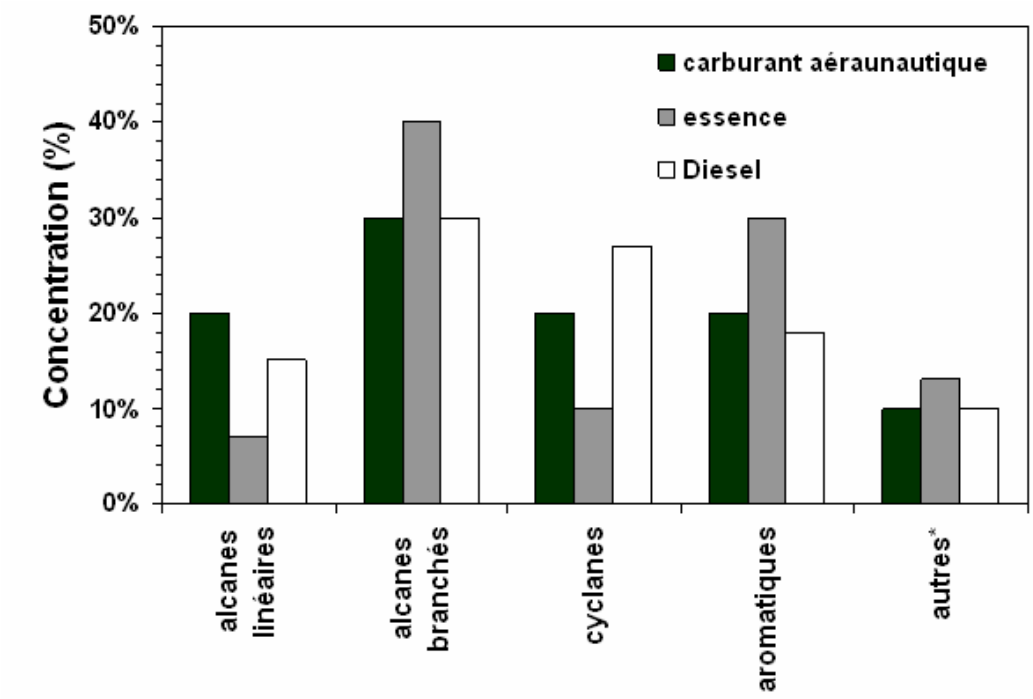


Figure 1 : Concentration des différentes classes d'hydrocarbures dans les carburants usuels : essences, Diesel et carburants aéronautiques. Adapté de Westbrook (2005).
*** Regroupe principalement les alcènes et les composés oxygénés.**

D'après la **Figure 1**, on constate que les trois types de carburants envisagés sont constitués en majorité d'alcanes branchés. Il apparaît également que les carburants Diesel et aéronautiques sont riches en alcanes linéaires et cycliques et que les carburants de type essence contiennent une quantité importante d'aromatiques.

[2] Le terme cyclane désigne dans ce travail les composés hydrocarbonés qui contiennent au moins une structure cyclique constituée exclusivement de liaisons cabone-carbone simples.

a. Intérêt des cyclanes dans les carburants usuels

Le développement de modèles chimiques de combustion de carburants nécessite que pour chaque molécule modèle d'une famille d'hydrocarbure, il existe un modèle cinétique chimique capable de reproduire les données expérimentales sur une large gamme de conditions. En ce qui concerne les alcanes linéaires et branchés, il existe dans la littérature un nombre important de mécanismes de combustion validés et la chimie mise en jeu lors du processus de combustion de ces composés est bien connue ; c'est également, dans une moindre mesure, le cas des alcènes et des aromatiques [*Simmie (2003)*]. En revanche, il existe peu d'études sur les cyclanes qui sont pourtant présents en quantité importante dans les carburants Diesel (~30%) et aéronautiques (~20%) et leur réactivité reste mal connue. De plus, ces hydrocarbures cycliques sont des composés importants du point de vue de la formation des suies car leur structure cyclique favorise la formation d'espèces aromatiques par déshydrogénisation [*McEnally et al. (2006)*], initiatrices de la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui mènent à leur tour à la production de suies [*Frenklach (2002)*].

b. Intérêt des cyclanes dans la perspective de production de carburants alternatifs

Depuis quelques années, un intérêt croissant s'est porté sur la chimie des cyclanes du fait de l'émergence des carburants dérivés des sables bitumineux (mélange de sable, d'eau et de bitume). En effet, étant donné l'augmentation du prix du pétrole brut ces dernières années, (le prix du baril de pétrole est passé de 26,6 $ en 1996 à 69,1 $ en 2006 [*EIA (2007)*] et est désormais à une valeur proche de 80 $) les réserves de sables bitumineux du Canada sont devenues une source alternative très attractive de production de pétrole [W*estbrook (2005)*]. Les quantités de pétrole brut du Canada (97% sous la forme de sable bitumineux) constituent la deuxième réserve mondiale derrière celles de l'Arabie Saoudite [W*estbrook (2005)*]. En 2004, l'équivalent de 2,2 millions de barils de pétrole par jour étaient produits à partir des sables bitumineux canadiens ; les projections actuelles prévoient qu'en 2030, ce niveau de production atteigne 3,6 millions, soit plus que la quantité d'équivalent pétrole produit à partir des biocarburants (1,7 millions de barils par jour en 2030) [*EIA (2007)*]. Les carburants Diesel dérivés des sables bitumineux canadiens contiennent une proportion plus importante de cyclanes que les carburants usuels [*Briker et al. (2001)*] ce qui entraîne des conséquences importantes sur les délais d'auto-inflammation et sur la formation et l'émission des suies. La **Figure 2** présente la structure de la molécule d'asphaltène qui est typique des sables bitumineux.

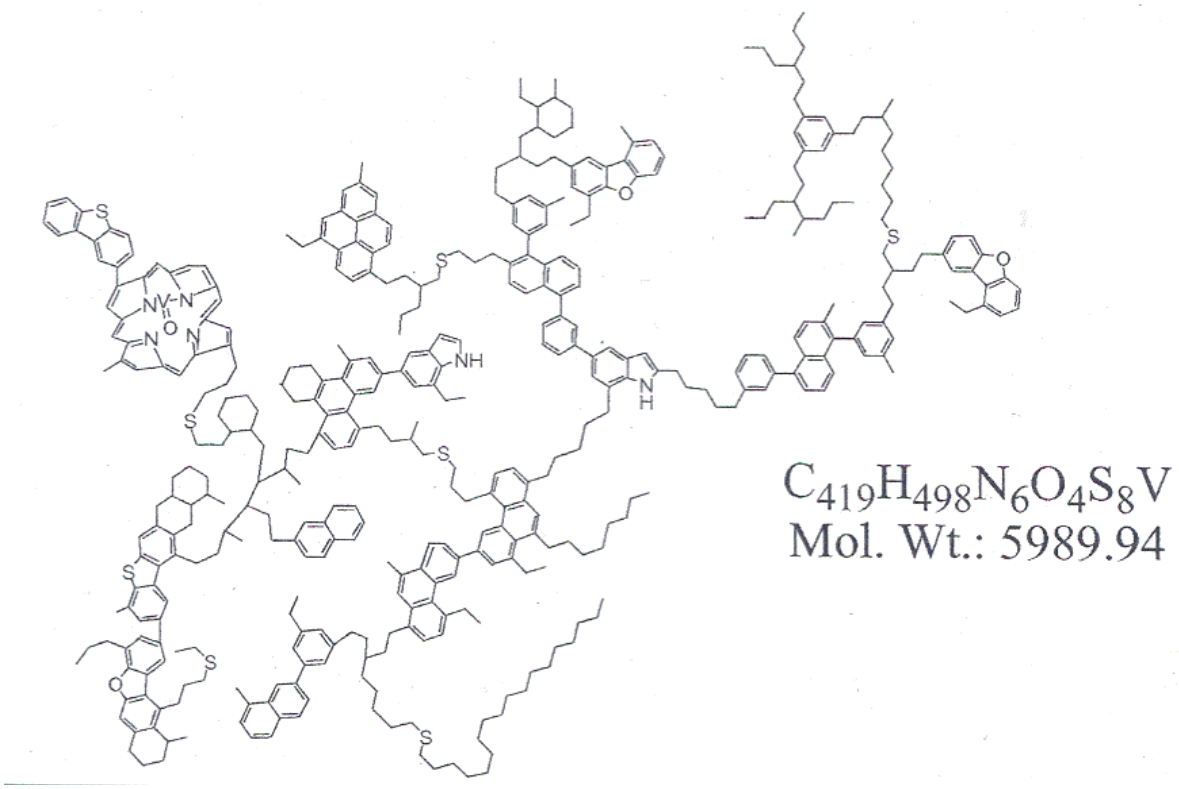


Figure 2 : Structure de l'asphaltène représentant la molécule typique des sables bitumineux [*Westbrook (2005)*].

Il apparaît que cette structure (**Figure 2**) est constituée de nombreux cycles hydrocarbonés et suite aux opérations d'hydrogénation et de craquage, les carburants dérivés des sables bitumineux seront riches en cyclanes qui seront constitués d'un assemblage complexe de mono et poly cyclanes, avec ou sans substituants alkyliques.

Comprendre la chimie des cyclanes mise en jeu en combustion représente donc un enjeu actuel important.

IV. Modélisation des réactions thermiques d'hydrocarbures cycliques

L'amélioration et le développement des moteurs et des carburants rendent nécessaire la mise au point de modèles qui décrivent le fonctionnement d'une chambre de combustion. Si des modèles basés sur des considérations hydrodynamiques permettent de reproduire une grande part du fonctionnement d'un moteur, des modèles chimiques détaillés sont indispensables pour mieux comprendre les phénomènes d'auto-inflammation et caractériser la nature et les quantités de polluants émis.

L'écriture de mécanismes détaillés de combustion se heurte rapidement à des problèmes de taille et de données. Ces mécanismes mettent en jeu des milliers de réactions élémentaires qui rendent l'écriture manuelle difficile. La génération automatique est alors un moyen efficace pour parvenir à l'écriture de mécanismes complexes nécessaires à la modélisation de nombreuses espèces. Des travaux entrepris au sein du D.C.P.R depuis près de vingt ans ont conduit à la conception du logiciel de génération automatique de mécanismes de

combustion d'hydrocarbure : EXGAS [*Warth (1999)*]. Les travaux de thèse de Glaude (1999), Heyberger (2002) et Touchard (2005) ont contribué à l'amélioration et à la validation de ce logiciel pour les alcanes linéaires et branchés, les éthers ainsi que les alcènes.

Etant donné le nombre très important d'espèces et de réactions élémentaires mises en jeu dans les mécanismes de combustion, la détermination des données thermodynamiques et cinétiques est un problème crucial. Le nombre de données expérimentales de la littérature reste limité par rapport au nombre de réactions compris dans un mécanisme détaillé de combustion, il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes d'estimation. Historiquement, les données thermodynamiques des espèces mises en jeu dans le mécanisme généré par EXGAS sont estimées à partir du logiciel THERGAS [*Muller et al. (1995)*] basé sur les méthodes d'additivité de groupe de Benson (1976). Les paramètres cinétiques des réactions élémentaires sont estimés soit à l'aide du logiciel KINGAS [*Bloch-Michel (1995)*] qui est basé sur des méthodes thermochimiques, soit estimées à partir de corrélations entre structure et réactivité proposées dans la littérature ou déduites de données cinétiques publiées.

Cette systématique ne peut plus, en général, être appliquée aux cyclanes car la structure cyclique des ces espèces conduit à des modifications importantes sur les paramètres thermocinétiques des réactions élémentaires impliquant ce type de composés. Il existe peu d'études dans la littérature consacrées aux cyclanes et le nombre de données expérimentales disponible est donc restreint. De plus les corrélations entre structure et réactivité établies pour les alcanes acycliques ne s'appliquent plus pour ce type d'espèces.

L'augmentation des ressources informatiques au cours de ces trente dernières années ainsi que le développement des théories a permis aux méthodes de la chimie quantique de connaître un essor très important [*Cramer (2003)*]. En effet, ces méthodes théoriques permettent désormais d'atteindre une précision équivalente à celle des mesures expérimentales pour bon nombre de systèmes chimiques et actuellement des calculs quantitatifs ne sont plus réservés à des systèmes moléculaires contenant quelques atomes [*Cioslowski (2001)*].

C'est donc logiquement que ces méthodes ont progressivement été utilisées dans le domaine de la combustion, où le besoin en données thermodynamiques et cinétiques est très important. Les travaux de Bozzelli et co-auteurs [*Yamada et al. (1998)*] et de Klippenstein et co-auteurs [*Harding et Klippenstein (1998)*] débutés depuis plus d'une dizaine d'années en sont un bon exemple. Si les premières études se sont principalement intéressées à la détermination des grandeurs thermodynamiques, les calculs théoriques ont été rapidement utilisés dans le domaine de la réactivité en raison de leur capacité à explorer des voies réactionnelles inconnues et estimer les constantes de vitesse associées. Ces approches ont également été utilisées pour enrichir les méthodes d'additivité de groupe pour des données thermodynamiques en calculant des groupes permettant d'estimer des données thermodynamiques pour des groupes inconnus [*Da Silva et Bozzelli (2006)*] ou des données cinétiques, en appliquant la même démarche aux états de transition [*Sumathi et al. (2001)*].

L'utilisation des méthodes de la chimie quantique apparaît donc comme un moyen très efficace pour étudier les hydrocarbures cycliques et leurs réactions dans les conditions de combustion. Elles devraient permettre, d'une part, de déterminer de façon précise les données thermodynamiques et cinétiques associées à ces espèces et à leurs réactions et d'autre part, de mieux comprendre la réactivité de ces systèmes.

Comme nous le détaillerons au Chapitre 1, dans la littérature, le cyclohexane (avec ou sans substituant) est utilisé comme molécule modèle représentative des cyclanes (par exemple *Pitz et al. (2007)*, *Buda et al. (2006)*). Le choix de cette molécule est justifié par le fait que, dans la conformation chaise, les contraintes stériques peuvent être considérées comme nulles. Le fait de négliger ces interactions permet aux auteurs de la littérature d'approximer les constantes de vitesse associées aux processus élémentaires du cyclohexane par analogie avec les alcanes acycliques. Cependant, comme l'ont montré Pitz et al. (2007), cette approche n'est pas satisfaisante pour décrire correctement certaines réactions d'oxydation très importantes. De plus les cyclanes présents dans les carburants sont plutôt des structures complexes impliquant des assemblages de monocycles et de polycycles hydrocarbonés de plusieurs tailles [*Westbrook (2005)*]. Des études sur la combustion de cyclanes de différentes tailles, mono ou poly cycliques, sont donc nécessaires pour représenter la chimie des cyclanes.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les réactions unimoléculaires de décomposition des hydrocarbures cycliques (mono et poly cyclanes et cycloalcènes) dans les conditions de pyrolyse et d'oxydation à l'aide des méthodes de la chimie théorique. Nous avons cherché à mettre au point une approche méthodologique efficace permettant le calcul précis de grandeurs thermodynamiques et cinétiques de réactions élémentaires. Nous avons également cherché à explorer de nouvelles voies réactionnelles ainsi qu'à établir de nouvelles règles de génération et des corrélations associées entre structure et réactivité.

Dans une première partie de ce mémoire, nous présenterons les réactions élémentaires mises en jeu dans les mécanismes de pyrolyse et d'oxydation à basse et à haute température d'hydrocarbures cycliques. Nous décrirons les réactions spécifiques aux cyclanes ainsi que les modifications induites par la structure cyclique sur les données thermodynamiques et cinétiques. Enfin les modèles de combustion ainsi que les études expérimentales de cyclanes disponibles dans la littérature seront détaillés et les limites de ces études seront discutées.

Nous donnerons ensuite une description de la méthodologie mise en œuvre pour déterminer les grandeurs thermodynamiques (enthalpies de formation, entropies, capacités calorifiques) et cinétiques (constantes de vitesse) à partir de calculs de chimie quantique. Cette partie présentera le niveau de calcul théorique utilisé tout au long de ce travail ainsi que les modifications apportées à cette méthode pour décrire les systèmes biradicalaires.

Cette méthodologie sera alors appliquée aux réactions d'amorçage unimoléculaire des cyclanes dans le cas d'alcanes monocycliques (du cyclobutane au cyclohexane) et polycycliques (pour la molécule bicyclique de norbornane). Les résultats obtenus seront systématiquement comparés à ceux disponibles dans la littérature ou à ceux issus des méthodes semi-empiriques tant pour les données thermodynamiques que pour les paramètres cinétiques. Cette partie a pour objectif de mieux comprendre les réactions d'ouverture de cycle et le devenir des espèces formées lors de ces processus. Le cas des ouvertures de cycle des cycloalcènes (du cyclobutène au cyclohexène) sera également envisagé.

Le second type de réaction étudié à l'aide de notre approche concerne les réactions de décomposition des radicaux cycloalkyles. Comme nous le verrons au Chapitre 1, les voies de décomposition des radicaux cycloalkyles en oxydation dépendent du domaine de température. A haute température, les réactions de décomposition par rupture des liaisons en position β par rapport au centre radicalaire (nommées β-scission) sont favorisées, en revanche pour les températures les plus basses la formation de radicaux péroxyles est prépondérante. Nous nous intéresserons donc d'abord dans cette partie aux réaction de décomposition par β-scission des radicaux alkyles cycliques non substitués (du cyclopropyle au cycloheptyle) puis l'effet d'un substituant alkyle et de la taille de celui-ci sera étudié. Les réactions de décomposition de radicaux polycycliques seront également envisagées. Ensuite nous étudierons la chimie basse température de décomposition des radicaux peroxyalkyles cycliques et la formation d'éthers cycliques dans le cas du cyclopentane et du cyclohexane. A nouveau, les résultats issus de nos calculs théoriques seront comparés systématiquement aux valeurs de la littérature ou à des grandeurs estimées à partir des relations semi-empiriques.

La dernière partie de ce mémoire sera consacrée à la présentation de la construction d'un mécanisme détaillé de pyrolyse d'un alcane polycyclique (le norbornane) à partir des données thermodynamiques et cinétiques et des corrélations entre structure et réactivité déterminées dans les chapitres précédents. Les simulations effectuées à partir de ce modèle de pyrolyse seront finalement confrontées à des résultats expérimentaux afin de valider notre approche.

Une conclusion terminera ce mémoire, accompagnée d'une discussion des atouts et des limites de ce travail et tentera de définir les développements souhaitables et les perspectives des travaux ultérieurs.

Références de l'Introduction

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

Alkidas (2007)
A.C. Alkidas, *Energy Conversion and Management*, *In Press* (2007)

Benson (1976)
S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics : Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*. 2nd Edition, Wiley & Sons (1976) New York

Bloch-Michel (1995)
V. Bloch-Michel, *Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse*, Thèse de l'I.N.P.L., Nancy (1995)

Briker et al. (2001)
Y. Briker, Z. Ring, A. Iacchelli, N. McLean, P.M. Rahimi, C. Fairbridge, *Energy & Fuels*, **15**, 23 (2001)

Buda et al. (2006)
F. Buda, B. Heyberger, R. Fournet, P.A. Glaude, V. Warth, F. Battin-Leclerc, *Energy & Fuels*, **20,** 1450 (2006)

Cramer (2004)
C.J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2nd edition, Wiley & Sons Ltd (2003), Chichester

Cioslowski (2001)
J. Cioslowski, *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data*, Understanding chemical reactivity Vol. 22, Kluwer Academic Publishers (2001), Dordrecht

Da Silva et Bozzelli (2006)
G. Da Silva, J.W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13058 (2006)

EIA (2004)
Energy Information Administration, Department of Energy, U.S. government, International Energy Outlook 2004, http://tonto.eia.doe.gov/FTPROOT/forecasting/0484(2004).pdf

EIA (2007)
Energy Information Administration, Department of Energy, U.S. government, International Energy Outlook 2007, http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html

Frenklach (2002)
M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2028 (2002)

Glaude (1999)
P.A. Glaude, *Construction automatique et validation de modèles cinétiques de combustion d'alcanes et d'éthers*, Thèse de l'INPL (1999)

Griffiths et Whitaker (2002)
J.F. Griffiths et B.J. Whitaker, *Combustion and Flame*, **131**, 386 (2002)

Harding et Klippenstein (1998)
L.B. Harding, S.J. Klippenstein, *International Symposium on Combustion*, **1**, 151 (1998)

Heyberger (2002)
B. Heyberger, Mécanisme de combustion d'alcanes, d'alcènes et de cyclanes. Contribution au développement du système EXGAS, Thèse INPL (2002)

Horner et al. (1998)
J.H. Horner, N. Tanaka, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.*,**120**, 10379 (1998)

IFP (2005)
Panorama de l'IFP : *Energie, Transport, Environement-Le développement durable des transports : quels moteurs, quels carburants?* février 2005.
(http://www.ifp.fr/IFP/fr/evenement/ff.htm)

Jaspere et al. (1991)
C.P. Jaspere, D.P. Curran, T.L. Fevig, *Chemical Review*, **91**, 1237 (1991)

Jin et Newcomb (2007)
J. Jin, M. Newcomb, *J. Org. Chem.*, **72**, 5098 (2007)

McEnally et al. (2006)
C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **32**, 247 (2006)

Muller et al. (1995)
C. Muller, V. Michel, G. Scacchi G.M.Côme, *J. Chim. Phys.* **92**, 1154 (1995)

Newcomb (1993)
M. Newcomb, *Tetrahedron*, **49**, 1151 (1993)

Pitz et al. (2007)
W.J. Pitz, C.V.Naik, T. Ni Mhaolduin, C.K. Westbrook, H.J. Curran, J. Orme, J.M. Simmie, *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 267 (2007)

Raupach et al. (2007)
M. Raupach, G. Marland, P. Ciais, C. Le quéré, J.G. Canadell, G. Klepper, C.B. Field, *PNAS*, **104**, 10288 (2007)

Simmie (2003)
J.M. Simmie, *Progress in Energy and Combustion Science*, **29**, 599 (2003)

Sumathi et al. (2001)
R. Sumathi, H.H Cartensen, W.J. Grenn Jr., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6910 (2001)

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

Warth (1999)
V. Warth, *Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques*, Thèse INPL (1998)

Yamada et al. (1998)
T. Yamada, J.W. Bozzelli, T. Lay, *International Symposium on Combustion*, **1**, 201 (1998)

Westbrook (2005)
C.K. Westbrook, *Challenges in Combustion*, Global Climate & Energy Project (GCEP) symposium 2005:
http://gcep.stanford.edu/pdfs/uQx8GXJG882-3q6NMuyQOw/westbrook_symp05.pdf

CHAPITRE -1-

Mécanismes de pyrolyse et d'oxydation d'hydrocarbures cycliques

Ce chapitre est consacré à la description des mécanismes cinétiques de pyrolyse et d'oxydation des hydrocarbures. Les processus élémentaires mis en jeu dans ces mécanismes sont les mêmes quels que soient les hydrocarbures considérés, c'est-à-dire des alcanes, des cyclanes, des alcènes, des diènes, des alcynes ou des composés aromatiques. Cependant, nous nous intéressons plus particulièrement aux réactions élémentaires impliquées dans la chimie des cyclanes. Le chapitre débute par une présentation des bases de la construction du mécanisme de pyrolyse des alcanes cycliques. Les processus supplémentaires à prendre en compte dans le cadre de la construction d'un mécanisme d'oxydation sont présentés ensuite. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux modèles de pyrolyse et d'oxydation de cyclanes proposés dans la littérature, à la génération automatique de mécanismes cinétiques et aux limites actuelles des modèles existants.

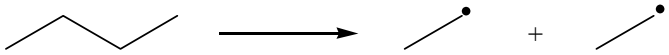
1. Mécanisme de pyrolyse

Les processus élémentaires mis en jeu lors de la construction du mécanisme de pyrolyse d'un alcane (cyclique ou non) sont les réactions d'amorçage (unimoléculaire, bimoléculaire), les réactions de transfert et de propagation (β-scission, métathèse, isomérisation intramoléculaire, addition) et les réactions de terminaison. Les réactions moléculaires[1] doivent également être prises en compte dans le mécanisme. L'ensemble de ces processus fait intervenir des espèces moléculaires et radicalaires dans le cas d'alcanes non cycliques. Dans le cas d'alcanes cycliques, des espèces biradicalaires apparaissent en plus des molécules et radicaux. Ces biradicaux font la spécificité des mécanismes cinétiques d'alcanes cycliques ou polycycliques.

1.1. Les réactions d'amorçage unimoléculaire

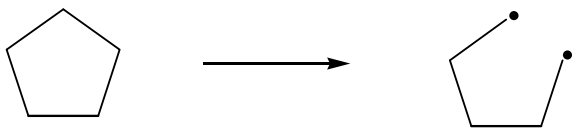
Les amorçages unimoléculaires consistent en la coupure d'une liaison C-C ou C-H dans une molécule. En pratique, la rupture d'une liaison C-H n'est envisagée qu'à haute température car elle est beaucoup plus difficile que celle d'une liaison C-C.

Dans le cas d'alcanes non cycliques, le processus d'amorçage unimoléculaire conduit à la formation de deux radicaux libres, comme par exemple dans le cas du *n*-butane :



Les radicaux libres obtenus sont des espèces très réactives qui vont réagir par des réactions de transfert, de propagation et de terminaison que nous allons décrire plus loin dans ce chapitre.

Les réactions d'amorçage unimoléculaire des cyclanes conduisent, quant à elles, à la formation de biradicaux. Par exemple, dans le cas du cyclopentane, les réactions d'amorçage unimoléculaire conduisent au biradical *n*-pentyle [*Tsang (1978a)*] :



[1] Dans la suite du mémoire, nous appellerons réaction moléculaire une réaction élémentaire ne mettant pas en jeu d'espèces radicalaire. Ces réactions sont généralement désignées sous le nom de réactions péricycliques (cf. Chapitre 3, § 4)

Les biradicaux formés sont des espèces très réactives qui vont pouvoir réagir ultérieurement par des processus élémentaires identiques à ceux rencontrés dans la décomposition de mono radicaux. Parmi l'ensemble de ces processus, Tsang (1978a) a proposé (**Figure 1**) que les réactions de recombinaison, de dismutation interne et de β-scission pouvaient jouer un rôle important dans la décomposition de ces biradicaux.

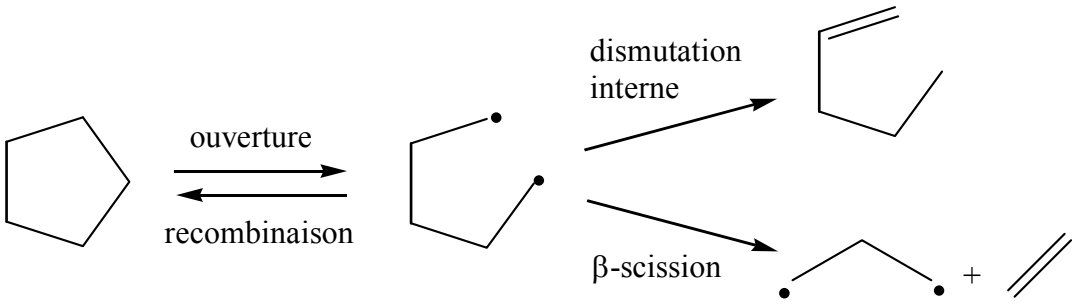


Figure 1 : Mécanisme d'amorçage du cyclopentane

Les processus élémentaires, impliqués dans la **Figure 1**, sont définis de la manière suivante :

- ✓ **Réactions de combinaison**

Les biradicaux issus de l'amorçage unimoléculaire peuvent réagir par des réactions de terminaison par combinaison. Ces réactions impliquent une recyclisation du biradical menant au cyclane initial (autrement dit la réaction inverse du processus d'amorçage, parfois appelée recombinaison).

- ✓ **Réactions de dismutation interne**

Les réactions de dismutation interne du biradical impliquent un transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique. Ces réactions mènent à la formation d'un alcène.

- ✓ **Réactions de β-scission**

Les réactions de β-scission sont définies comme la rupture d'une liaison en β d'un point radicalaire. Nous considérons, pour les biradicaux, uniquement les β-scissions de liaisons C-C. Ces réactions mènent en général à un alcène et à un autre biradical plus petit.

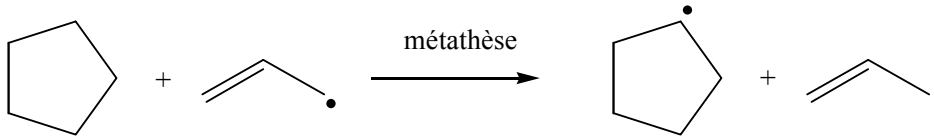
Il a été observé que les deux réactions principales des biradicaux issus de l'amorçage unimoléculaire d'alcanes cycliques ou polycycliques sont les réactions de recombinaison et de dismutation interne. L'amorçage unimoléculaire conduit donc principalement à la formation de l'alcène correspondant (ici le 1-pentène pour le cyclopentane). Contrairement aux alcanes non cycliques, l'amorçage d'un cyclane ne conduit pas à la formation de deux radicaux libres. L'alcène formé lors de l'amorçage unimoléculaire peut réagir à son tour par amorçage unimoléculaire et conduit à la formation de radicaux libres qui vont réagir par des réactions de transfert, de propagation et de terminaison. Dès lors, la réactivité des alcènes doit être décrite du mieux possible dans le mécanisme réactionnel.

1.2. Les réactions de transfert et de propagation

Les réactions de β-scission, d'isomérisation, de métathèse et d'addition sont des réactions élémentaires où un radical réagit (éventuellement avec une molécule) pour donner un autre radical (et éventuellement une autre molécule). Le couplage entre certains de ces processus peut conduire à des boucles de propagation dans lesquelles un radical qui réagit par un processus va être régénéré par le processus suivant.

✓ **Réactions de métathèse**

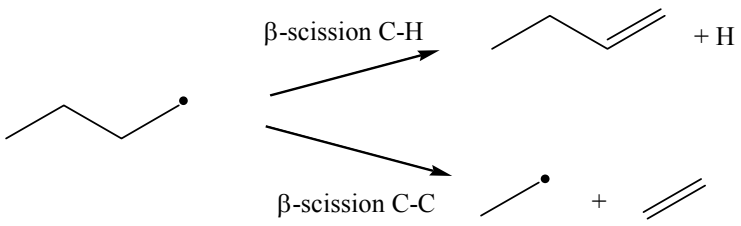
Les métathèses consistent en l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur une molécule par un radical. Ce processus correspond donc à un transfert d'hydrogène d'une molécule vers un radical :



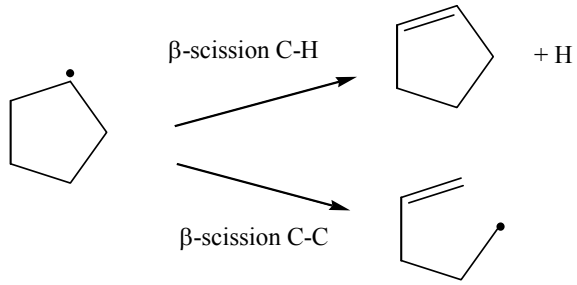
Le processus de métathèse mène à un nouveau radical et une nouvelle molécule. Les principales espèces impliquées dans les métathèses, en pyrolyse, sont les petits radicaux tels que H• et CH_3• et les radicaux stabilisés par résonance.

✓ **Réactions de β-scission**

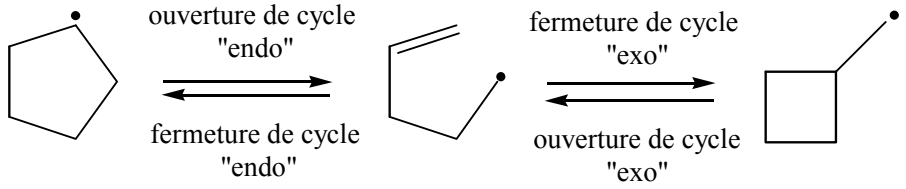
Les réactions de β-scission consistent en la coupure d'une liaison C-C ou C-H en β d'un point radicalaire. Dans le cas des radicaux alkyles non cycliques (linéaires ou ramifiés), les réactions de β-scission des liaisons C-H sont rarement envisagées (sauf à haute température) car elles sont toujours plus difficiles que les ruptures C-C correspondantes.



Les réactions de β-scission des radicaux cycloalkyles possèdent en revanche des énergies d'activation différentes de celles des radicaux alkyles non cycliques. La rupture d'une liaison C-C entraîne à la fois l'ouverture du cycle et la création d'une double liaison. Ces deux effets, que nous étudierons en détail dans le Chapitre 4, modifient l'énergie d'activation qui devient alors difficile à estimer.

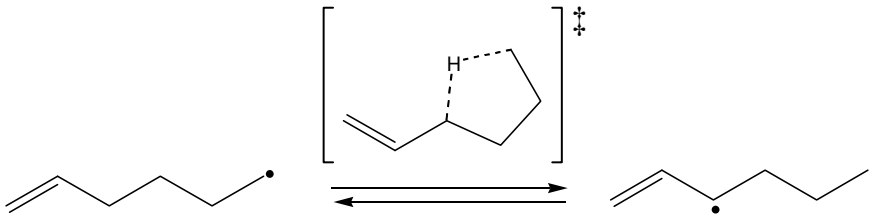


On peut noter que la réaction inverse du processus d'ouverture du cycle par β-scission est une addition intramoléculaire (du centre radicalaire sur la double liaison). Cette réaction d'addition interne peut mener à deux radicaux différents : soit le radical cycloalkyle initial, soit un radical alkyle substitué. Dans la nomenclature [*Newcomb (1993)*], si l'addition intramoléculaire (fermeture de cycle) conduit à un radical dans lequel le point radicalaire est situé sur le cycle, on parle de réaction « endo ». En revanche, si la réaction de fermeture de cycle mène à un radical possédant un point radicalaire sur un substituant lié au cycle (et pas sur le cycle lui-même) on parle alors de réaction « exo ». Les mêmes termes peuvent être appliqués aux réactions inverses, d'ouverture, de radicaux alkyles cycliques.



✓ **Réactions d'isomérisation**

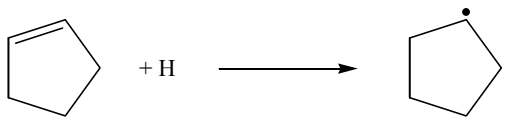
Les réactions d'isomérisation consistent en un transfert interne d'atome d'hydrogène d'un atome de carbone vers un autre atome de carbone via un état de transition cyclique, de manière à former un nouveau radical.



Dans le cas des hydrocarbures cycliques, l'état de transition possède une structure bicyclique.

✓ **Réactions d'addition**

Les réactions d'addition de radicaux libres sur des molécules comprenant une double liaison conduisent à la formation de radicaux alkyles.



Les principales espèces impliquées dans les additions, en pyrolyse, sont les petits radicaux tels que H• et CH_3• et, dans une moindre mesure, les radicaux stabilisés par résonance. Nous avons déjà évoqué les autres réactions d'addition possibles : les additions intramoléculaires.

1.3. Les réactions de terminaison

Les réactions de terminaisons consistent en la réaction de deux radicaux pour donner une ou deux molécules. On distingue deux types de réactions de terminaison : les combinaisons et les dismutations. Ces processus mettent en jeu des radicaux qui peuvent difficilement se décomposer par β-scission, comme les petits radicaux et les radicaux stabilisés par résonance.

✓ **Combinaison**

Les combinaisons sont des réactions entre deux radicaux pour former une molécule. Ce sont donc les processus inverses des réactions d'amorçage unimoléculaire. Par exemple, la réaction entre le radical propyle et le radical éthyle est une réaction de terminaison par combinaison menant au pentane :

$$\bullet C_3H_7 + \bullet C_2H_5 \rightarrow C_5H_{12}$$

✓ **Dismutation**

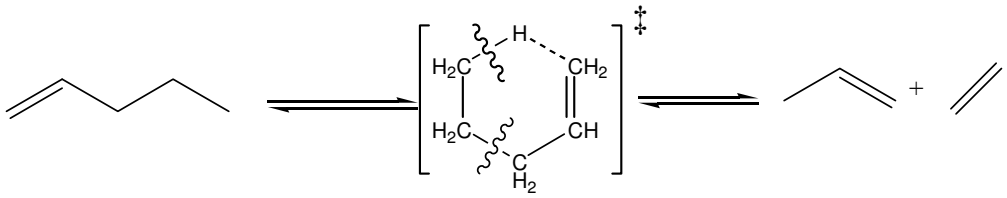
Les réactions de dismutation impliquent un transfert d'hydrogène entre deux radicaux conduisant à deux molécules. Par exemple, la réaction suivante est une réaction de terminaison par dismutation :

$$\bullet C_3H_7 + \bullet C_2H_5 \rightarrow C_3H_8 + C_2H_4$$

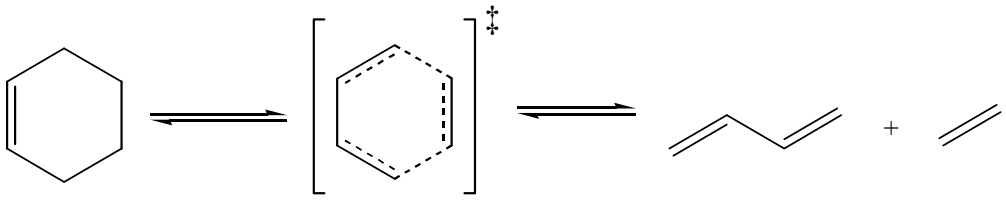
1.4. Les réactions moléculaires

Ces réactions ne mettent en jeu que des molécules (principalement des alcènes ou des dièmes) et sont classées en fonction du mécanisme de réaction. On dénombre les réactions ènes et rétroènes, les réactions de Diels-Alder et rétro-Diels-Alder et les réactions d'élimination. Ces réactions sont illustrées dans les exemples suivants :

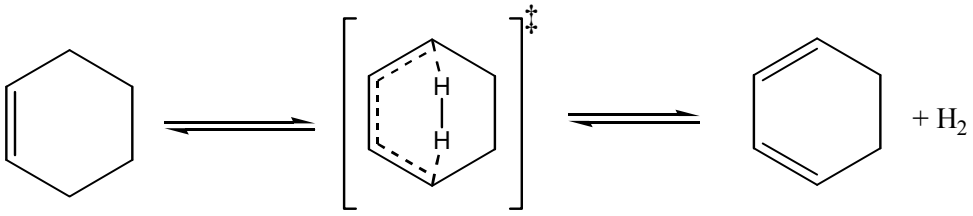
✓ **Réactions**
✓ **rétroène : décomposition via un état de transition cyclique à 6 centres. Exemple du 1-pentène.**



✓ **Réactions rétro-Diels-Alder. Exemple du cyclohexène.**



✓ **Réactions d'élimination à 6 centres. Exemple du cyclohexène.**

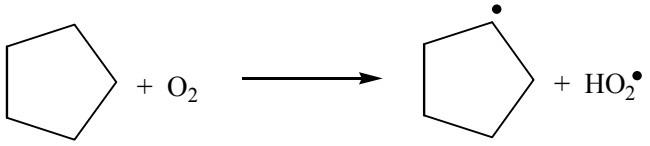


2. Mécanisme d'oxydation

Nous avons décrit précédemment les processus élémentaires mis en jeu dans la construction d'un mécanisme cinétique de pyrolyse. Un mécanisme d'oxydation est construit à partir des mêmes types de réactions : les processus d'amorçage, les processus de transfert et de propagation et les processus de terminaison. Les réactions décrites dans le mécanisme de pyrolyse font partie du mécanisme d'oxydation, nous décrirons donc, dans cette partie, uniquement les réactions supplémentaires à prendre en compte avec l'oxygène. Les processus élémentaires qui gouvernent l'oxydation varient en fonction de la température (T) : on distingue des régimes d'oxydation à basse température (T < 650 K), à haute température (T > 1000K) et à des températures intermédiaires (650 < T < 1000 K).

2.1. Les réactions d'amorçage

Outre les réactions d'amorçage unimoléculaire présentées précédemment, les mécanismes d'oxydation prennent en compte les amorçages bimoléculaires du réactif avec l'oxygène. Ce type de réaction consiste en un transfert d'atome d'hydrogène de l'hydrocarbure vers l'oxygène moléculaire pour former HO_2•. Par exemple, pour le cyclopentane :



A basse température, la formation du radical HO_2• est favorisée, alors qu'à haute température l'amorçage unimoléculaire devient plus important.

2.2. Les réactions de transfert et de propagation

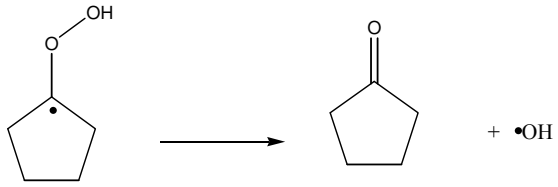
La prise en compte de l'oxygène dans le mécanisme augmente le nombre de processus élémentaires possibles. Des réactions mettant en jeu des radicaux oxygénés sont donc ajoutées à celles décrites précédemment pour chaque processus élémentaire de propagation.

✓ **Réactions de métathèse**

Les petits radicaux •O•, •OH et HO_2• sont impliqués dans les réactions de métathèse. Mais de plus gros radicaux tels que les radicaux peroxy (RO_2•) et alcoxy (RO•) peuvent aussi parfois intervenir. La formation de ces deux derniers radicaux est détaillée plus loin dans le texte.

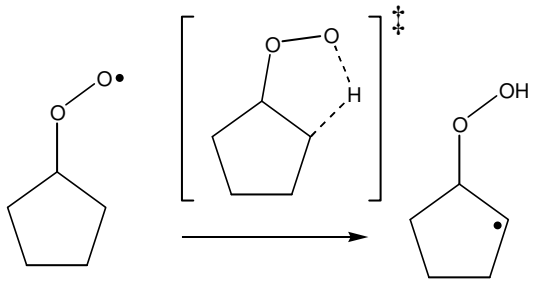
✓ **Réactions de β-scission**

Les réactions de β-scission impliquent non seulement des ruptures de liaisons C-C et C-H, mais aussi des cassures de liaisons C-O et O-O. Par exemple, la réaction β-scission du radical hydroperoxycyclopentyle en cyclopentanone et un radical •OH :



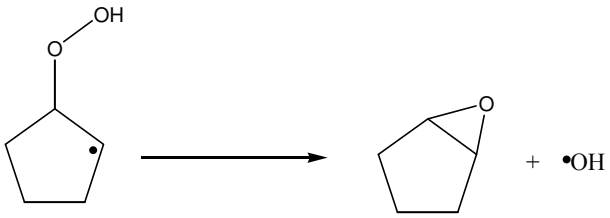
✓ **Réactions d'isomérisation**

Ces processus impliquent un transfert d'un atome d'hydrogène d'un atome de carbone ou d'oxygène à un autre de ces deux éléments à travers un état de transition cyclique. Par exemple :



✓ **Réactions de formations d'éthers cycliques**

Ces processus mettent en jeu la formation d'un éther cyclique et d'un radical •OH à partir d'un radical hydroperoxyle. Par exemple, la réaction formant un époxyde et •OH :

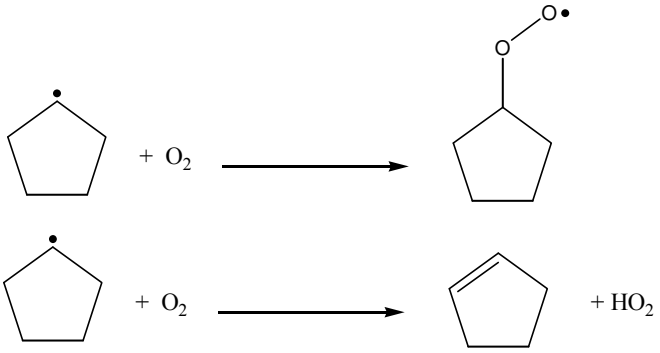


Comme dans le cas des réactions d'isomérisation, la formation d'éthers cycliques à partir d'un radical hydroperoxycycloalkyle passe par un état de transition bicyclique.

- ✓ **Réactions d'addition**

Les réactions d'addition sur des molécules possédant une insaturation mettent en jeu des petits radicaux tels que •O•, •OH et HO_2•, voire de plus gros radicaux tels que les radicaux peroxyles (RO_2•) et alcoxyles (RO•).

Les réactions des radicaux alkyles avec l'oxygène (donc l'addition d'un radical alkyle sur la double liaison de l'oxygène) sont des processus complexes. Ces réactions impliquent plusieurs voies compétitives dont l'importance varie en fonction des paramètres opératoires, principalement la température.



Les radicaux alkyles (cycliques ou non cycliques) réagissent différemment selon la température (T). On distingue trois régimes réactionnels différents : un régime de basse température (T < 650 K environ), un régime haute température (T > 1000 K) et un régime intermédiaire (650 K < T < 1000 K). La chimie de chacune de ces zones, les produits et espèces intermédiaires formés ainsi que la réactivité globale du système diffèrent fortement. Les transitions entre chaque régime correspondent à d'intéressants phénomènes physico-chimiques. En résumé, les trois régimes d'oxydation sont :

- Mécanisme d'oxydation de basse température (en-dessous de 650 K), gouverné par la chimie des radicaux peroxyles.
- Mécanisme d'oxydation de haute température (au-dessus de 1000 K), gouverné par la chimie des radicaux de petite taille.
- Mécanisme d'oxydation intermédiaire (entre 650 et 1000 K), gouverné par la chimie de HO_2• et H_2O_2 et la combinaison des deux autres mécanismes.

2.2.1. Mécanisme d'oxydation à basse température

On distingue deux théories pour l'oxydation des alcanes (cycliques ou non) à basse température : la théorie oléfinique de Knox (1967) et la théorie de l'isomérisation des radicaux peroxyles proposée par Fish (1968a). Ces deux théories furent combinées par Fish (1968b) qui proposa un mécanisme de basse température repris ensuite par Pollard (1977), Cox et Cole (1985) puis par Walker et Morley (1997).

- ✓ Lors de l'oxydation d'alcanes légers tels que le propane, le butane et l'isobutane entre 573 K et 773 K, l'analyse des produits à très faible avancement montre que près de 80% du réactif consommé se convertit en alcène conjugué. Knox (1967) a proposé le processus suivant nommé oxydation :

$$R\bullet + O_2 \rightarrow \text{alcène} + HO_2\bullet$$

La formation de produits oxygénés dans le système serait essentiellement due à l'oxydation de cet alcène conjugué.

Dans la séquence de propagation de Knox, le radical $HO_2\bullet$ formé peut réagir avec le réactif :

$$RH + HO_2\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O_2$$

et les radicaux alkyles consommés par oxydation sont régénérés par métathèse avec le radical $HO_2\bullet$.

Knox propose également une voie concurrente d'addition des radicaux alkyles sur l'oxygène menant à la formation de radicaux peroxyalkyles ($RO_2\bullet$). Ces radicaux se décomposent ensuite en produits mineurs par réactions hétérogènes à la paroi du réacteur :

$$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$$
$$ROO\bullet \rightarrow \text{produits minoritaires}$$

- ✓ La théorie de l'isomérisation des radicaux peroxyles a été proposée par Fish (1968a). Dans cette théorie, la séquence de propagation débute par l'addition du radical alkyle R• sur la molécule d'oxygène pour former un radical peroxyle ROO•. Selon sa taille et sa structure, ce radical peut s'isomériser par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle vers l'oxygène portant l'électron célibataire. Un radical hydroperoxyalkyle •QOOH est alors formé pouvant réagir par des voies réactionnelles multiples : (i) réaction inverse d'isomérisation vers ROO• (ii) réaction de cyclisation pour produire un éther cyclique et un radical •OH (iii) rupture de la liaison C-O pour former un alcène et le radical $HO_2\bullet$ (iv) réactions de β-scission. (v) Le radical •QOOH peut également s'additionner sur O_2 pour former un radical dihydroperoxyalkyle •OOQOOH menant à des agents de branchement dégénéré.

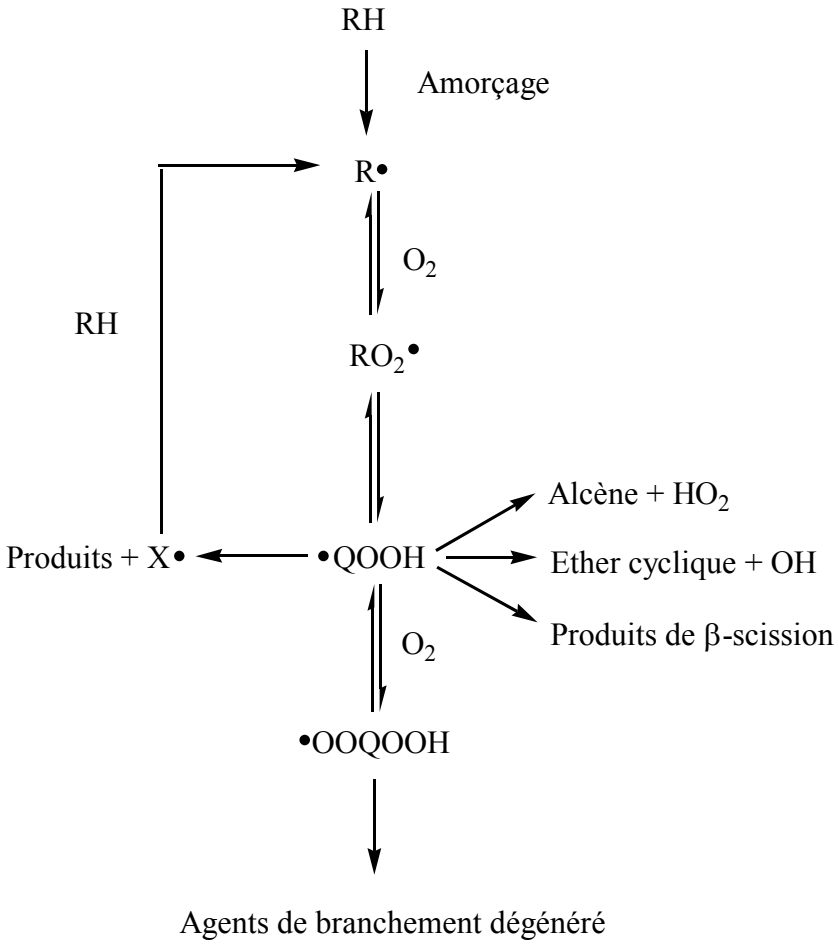


Figure 2 : Schéma d'oxydation des alcanes, dans la théorie d'isomérisation des radicaux peroxyles, à basse température.

Les réactions de branchement conduisent à la formation de deux voire trois radicaux à partir d'un radical. Ces réactions ont, bien entendu, un rôle cinétique très important puisqu'elles permettent de multiplier le nombre de radicaux lors des étapes de propagation. Elles expliquent ainsi, pour une grande part, la possibilité d'observer des auto-inflammations durant l'oxydation des hydrocarbures. L'énergie de la liaison O-OH étant très faible, les molécules porteuses de fonctions hydroperoxydes peuvent facilement se décomposer et induire une multiplication du nombre de radicaux (augmentation de la vitesse de réaction). Ces branchements dégénérés conduisent à la formation de radicaux libres à partir d'une espèce moléculaire intermédiaire, provenant elle-même des étapes de propagation et engendrant ainsi de nouvelles chaînes réactionnelles.

Plus particulièrement, pour les cyclanes, le radical R• initialement formé est un radical cycloalkyle. L'addition de celui-ci sur O_2 mène à un radical RO_2• où R reste une structure cyclique. Il existe peu de données thermodynamiques et cinétiques sur les différentes réactions d'isomérisation (via des polycycles) et sur les intermédiaires réactionnels menant à des éthers cycliques. De plus, ces réactions peuvent impliquer l'ouverture du cycle dont les constantes cinétiques sont aussi mal connues.

Le mécanisme de basse température combinant la théorie oléfinique de Knox et la théorie de l'isomérisation des radicaux peroxyles a été proposé par Fish (1968b). Il constitue le mécanisme d'oxydation le plus complexe et permet d'expliquer les phénomènes particuliers liés à l'oxydation des alcanes tels que l'auto-inflammation et les flammes froides. La **Figure 3** résume ce mécanisme de basse température.

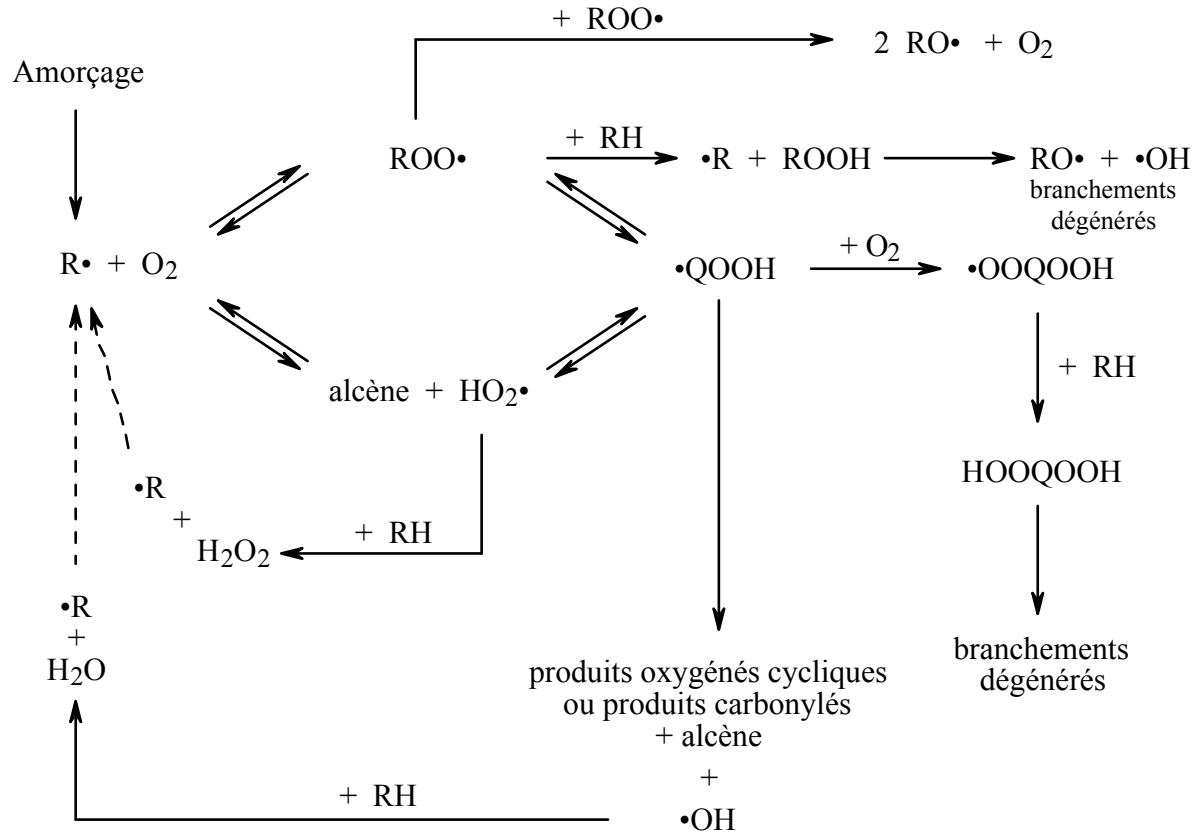


Figure 3 : Oxydation de radicaux alkyles à basse température

2.2.2. Mécanisme d'oxydation à haute température

La réaction d'addition du radical alkyle sur O_2 est réversible et, à partir d'environ 800K, l'équilibre thermodynamique de cette réaction est déplacé vers la décomposition des radicaux peroxyles RO_2•. La concentration en radicaux peroxyles est alors trop faible et le mécanisme d'oxydation à basse température ne peut plus s'appliquer. Dès lors un schéma dit de haute température a été développé simultanément par Warnatz (1983) et Westbrook et Pitz [*Pitz et al. (1984), Axelson et al. (1986), Westbrook et Pitz (1987)*].

Dans ce modèle de haute température, pour des alcanes non cycliques, les radicaux alkyles issus de l'amorçage unimoléculaire du réactif se décomposent en alcène et en petit radicaux tels que H• et CH_3•. Le mécanisme haute température est plus complexe dans le cas des cyclanes. Comme nous avons vu précédemment, l'amorçage unimoléculaire du réactif mène à un biradical qui, principalement, s'isomérise en alcène. La formation de radicaux libres est donc différée et dépend de la chimie des alcènes qui est plus complexe que celle des

alcanes non cycliques. Les produits de décomposition sont alors des alcènes plus petits, des petits radicaux tels que H• et CH_3•, des radicaux stabilisés par résonance tels que le radical allyle (C_3H_5•) et, aux plus hautes températures, des radicaux vinyliques.

En général, Pitz et Westbrook considèrent que le radical méthyle, peu réactif, participe plutôt aux processus de terminaison, tandis que H• participe à de nombreuses étapes de propagation et de branchement. L'atome d'hydrogène peut, en effet, réagir avec l'oxygène par la réaction de branchement vrai qui produit les radicaux •OH et •O• :

$$H\bullet + O_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O\bullet$$

La réaction d'addition de H• sur O_2 produit le radical hydroperoxyle HO_2• qui, par métathèse sur le réactif, forme l'agent de branchement dégénéré H_2O_2. Cette espèce se décompose rapidement en deux radicaux •OH pour des températures supérieures à 850 K :

$$H\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet$$
$$HO_2\bullet + RH \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2\ \bullet OH$$

Dans le cas des alcanes cycliques, il est important de noter que les principales voies de décomposition passent par la formation d'un radical cycloalkyle issu des réactions de métathèse des petits radicaux ou de l'amorçage bimoléculaire avec O_2. Ce radical cycloalkyle peut se décomposer selon deux voies à haute température :

- ouverture du cycle par β-scission d'une liaison C-C menant à un radical alkényle,
- formation d'un cycloalcène par rupture d'une liaison C-H (soit unimoléculaire, par β-scission C-H ; soit bimoléculaire, par métathèse ou oxydation).

Comme nous l'avons déja évoqué, les grandeurs thermodynamiques et cinétiques mises en jeu dans ces réactions sont mal connues ce qui rend la modélisation de l'oxydation des cyclanes difficile même à haute température.

2.2.3. Mécanisme d'oxydation intermédiaire et schéma général d'oxydation

En général, on considère que le domaine de validité du mécanisme basse température s'applique au-dessous de 650 K et que le mécanisme de haute température est valide au-dessus de 1000 K. Entre ces deux domaines de température, aucun des deux mécanismes précédents ne peut être négligé a priori et la chimie est gouvernée par les réactions de HO_2• et H_2O_2. C'est également dans cette zone intermédiaire de température que survient en général le phénomène de coefficient négatif de température, au cours duquel la réactivité diminue quand la température augmente, et qui sera décrit dans le paragraphe suivant. Le mécanisme d'oxydation général des alcanes peut donc s'écrire comme la combinaison des mécanismes haute et basse température comme l'illustre la **Figure 4**.

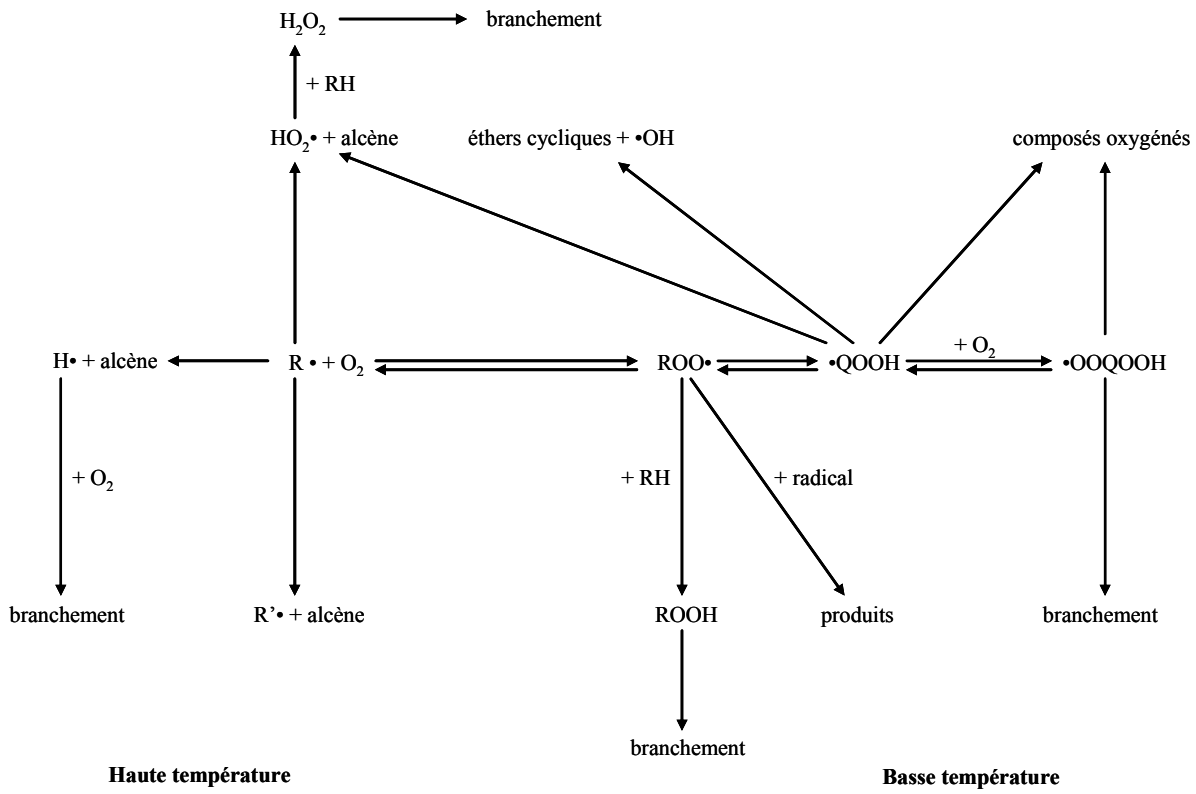


Figure 4 : Oxydation des radicaux alkyles à haute et basse température

Les différents processus élémentaires mis en œuvre dans les séquences de propagation et de terminaison sont les suivants :

- addition des radicaux R• et •QOOH sur l'oxygène,
- isomérisation des radicaux R•, RO_2•, •QOOH et •OOQOOH,
- décomposition des radicaux R• et •QOOH,
- oxydation des radicaux R• et •QOOH,
- décomposition des radicaux •QOOH en éthers cycliques,
- arrachage d'un atome d'hydrogène du réactif (métathèse) par un radical,
- recombinaison et dismutation des radicaux.
-

2.2.4. Zone du coefficient négatif de température et flammes froides

Pour les températures intermédiaires, où les mécanismes de basse et de haute température sont tous deux importants, il existe une région dite « du coefficient négatif de température » (NTC : Negative Temperature Coefficient), caractéristique de l'oxydation des hydrocarbures, dans laquelle la réactivité globale du système diminue quand la température augmente.

Ce phénomène observé expérimentalement s'explique par une transition chimique entre le régime basse température et le régime intermédiaire. A basse température, l'addition du radical alkyle sur O_2 est favorisée, menant à des agents de branchement dégénérés (**Figure 2**) produisant des radicaux •OH qui accélèrent grandement la réactivité globale du

système. L'apparition de flammes froides est expliquée par cet enchaînement réactionnel à basse température [Corre *et al.*, 1992]. Lorsque la température augmente, l'addition du radical alkyle sur l'oxygène devient réversible et la réaction de formation de HO_2• est alors favorisée. Ce radical est peu réactif à basse température et conduit principalement à la formation de H_2O_2 lui-même peu réactif. Dans la zone du NTC, la formation de radicaux •OH est défavorisée au profit de la formation de radicaux HO_2• donnant H_2O_2. On observe donc une diminution de la réactivité globale du système. A partir d'environ 800 K, H_2O_2 peut se décomposer pour former deux radicaux •OH et induire alors un nouveau branchement dégénéré augmentant la réactivité.

La **Figure 5** représente la zone du NTC pour le *n*-butane en machine à compression rapide. Elle s'étend, dans ce cas, de 750 K à 850 K. Le délai d'auto-inflammation est un paramètre représentant bien la réactivité globale du système.

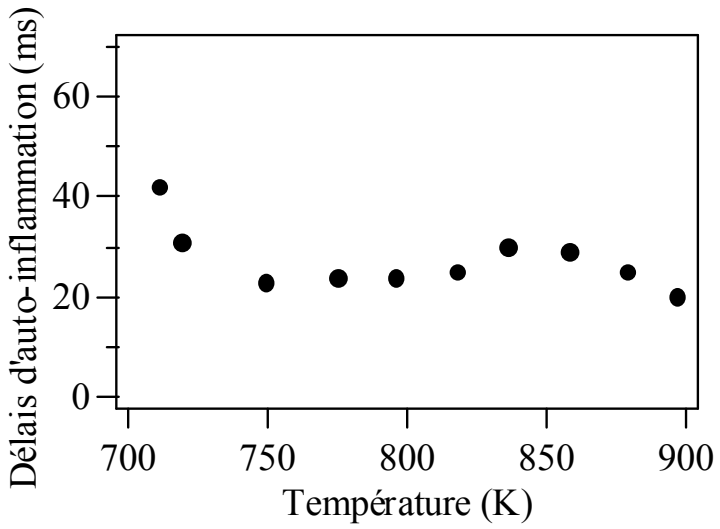


Figure 5 : Délais d'auto-inflammation en fonction de la température pour des mélanges stœchiométriques *n*-butane / air (3,13 % de *n*-butane) en machine à compression rapide [Carlier *et al.* (1994)].

3. Modèles de pyrolyse et d'oxydation

L'écriture de modèles cinétiques permet de renforcer la connaissance des processus chimiques mis en œuvre lors de l'oxydation et de la pyrolyse des hydrocarbures. La validité du modèle construit est vérifiée en confrontant les résultats issus des simulations numériques à des résultats expérimentaux (délais d'auto-inflammation, profils d'espèces, ...). La nécessité de construire des mécanismes contenant de plus en plus d'espèces et de réactions pour représenter correctement les résultats expérimentaux ou pour reproduire des modèles de carburants commerciaux a conduit plusieurs équipes à développer des systèmes informatiques capables d'automatiser l'écriture des mécanismes. On distingue donc dans la littérature des modèles cinétiques écrits manuellement et des modèles générés automatiquement.

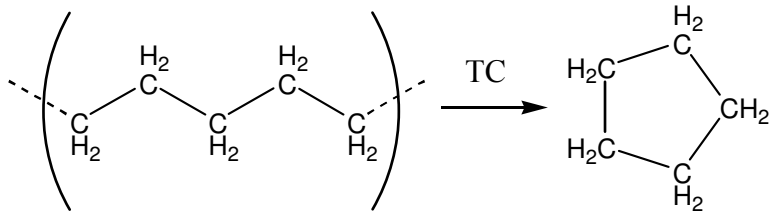
Dans la littérature, il existe un grand nombre de mécanismes détaillés construits manuellement ou dans une moindre mesure générés automatiquement, validés dans différentes conditions expérimentales pour la combustion d'alcanes non cycliques (d'espèces en C_1 à C_{16}). En revanche, les mécanismes d'oxydation et de pyrolyse d'alcanes cycliques

restent rares. Cette partie détaille les modèles existants et pointe les limites des connaissances sur la combustion des alcanes cycliques et polycycliques.

3.1. Données thermodynamiques et cinétiques : influence de la tension de cycle

Dans un mécanisme cinétique détaillé, les propriétés thermodynamiques de chaque espèce impliquée et les paramètres cinétiques de chaque réaction doivent être introduits dans le modèle. Ces données peuvent être obtenues de trois manières différentes : à partir de mesures expérimentales directes ou indirectes, de méthodes semi-empiriques basées sur les méthodes d'additivité de groupes [*Benson (1976)*] ou de corrélations entre structure et réactivité et de calculs de chimie théorique. Etant donné que les modèles contiennent, en général, plusieurs centaines d'espèces et plusieurs milliers de réactions, le nombre de données disponibles issues de résultats expérimentaux reste limité. De plus, il est impossible d'effectuer un calcul de chimie quantique pour chaque réaction impliquée dans le mécanisme. Les paramètres cinétiques et les grandeurs thermodynamiques sont donc le plus souvent estimés par les méthodes semi-empiriques.

Dans le cadre de ces méthodes, les alcanes cycliques et polycycliques sont caractérisés par une grandeur appelée *tension de cycle* (TC). Cette tension de cycle correspond à la différence entre l'enthalpie standard de formation de l'espèce cyclique considérée et l'enthalpie de cette espèce sans contrainte, calculée à partir des méthodes d'additivité de groupe de Benson (1976). Dans ces méthodes, les contributions de chaque groupe ont été estimées à partir d'espèces non contraintes, c'est-à-dire sans tension de cycle. Le **Figure 6** illustre cette notion de tension de cycle pour la molécule de cyclopentane. La tension de cycle dépend entre autres des contraintes imposées par la structure cyclique à la géométrie (longueurs de liaison, angles, etc.) et des interactions stériques. Plus ces contraintes sont importantes (on parle alors de cycle tendu) plus la tension de cycle est élevée.



$TC = \Delta_f H°(\text{cyclopentane}) - 5 \times E(CH_2)$

Figure 6 : Illustration de la notion de tension de cycle pour la molécule de cyclopentane. $E(CH_2)$ est la contribution à l'enthalpie d'un groupe CH_2 calculée par Benson (1976). La molécule de gauche symbolise la contribution de cinq groupes CH_2 dans un alcane linéaire quelconque.

Les valeurs des TC des alcanes monocycliques sont relativement bien connues et sont présentées dans le **Tableau 1**.

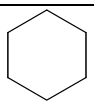
Tableau 1 : Tensions de cycle des alcanes monocycliques tirées de Cohen (1996).

Cyclane	TC (kcal/mol)	Cyclane	TC (kcal/mol)
Cyclopropane	27,7	Cyclooctane	10,3
Cyclobutane	26,8	Cyclononane	13,3
Cyclopentane	7,1	Cyclodécane	13,1
Cyclohexane	0,7	Cycloundécane	12,1
Cycloheptane	6,8	Cyclododécane	5

On constate que la tension de cycle diminue du cyclopropane (très tendu) jusqu'au cyclohexane (souvent considéré comme possédant une TC nulle). La TC augmente du cyclohexane au cyclononane puis diminue à nouveau. Il apparaît que tous les alcanes monocycliques sont sujets à une tension de cycle non négligeable à l'exception du cyclohexane.

Pour les alcanes bicycliques, des valeurs de tension de cycle sont également disponibles dans la littérature. On constate que le nombre d'atomes de carbone du pontage exerce une influence sur la tension de cycle. La tension de cycle du bicyclo[2.2.0]hexane est de 50,2 kcal/mol tandis que celle du cyclohexane est quasiment nulle (**Tableau 2**).

Tableau 2 : Tension de cycle en fonction du nombre d'atomes de carbone de pontage.

Espèce	TC (kcal/mol)	Référence
Cyclohexane 	0,7	*Cohen (1996)*
Bicyclo[3.2.2]octane	10,6	*Cohen (1996)*
Bicyclo[2.2.1]heptane (norbornane)	16	*Cohen (1996)*
Bicyclo[2.2.0]hexane	50,2	*Mayer (1981)*

Dans les méthodes d'estimation semi-empiriques des paramètres cinétiques, ces grandeurs de tension de cycle sont très utilisées, par exemple pour estimer les constantes de vitesse d'un processus d'isomérisation via un état de transition cyclique. En revanche, la tension de cycle rend très difficile l'estimation des paramètres cinétiques de réactions impliquant l'ouverture de molécules ou radicaux cycliques. En effet cette grandeur affecte de façon déterminante les énergies d'activation mises en jeu ainsi que les variations entropiques. Par conséquent, si les relations structure-réactivité permettent d'estimer efficacement les paramètres cinétiques des réactions impliquant des alcanes non cycliques, en revanche, elles ne permettent pas pour l'instant de déterminer correctement la majeure partie des réactions impliquant des cyclanes.

Un exemple significatif concerne l'énergie d'activation impliquée dans l'ouverture du radical cyclopentyle (voir paragraphe 1.2, réactions de β-scission). Hanford-Styring et Walker (1995) proposent une énergie d'activation pour ce processus égale à 34,38 kcal/mol. Une estimation basée sur les relations structure-réactivité suit le raisonnement suivant :

- l'énergie d'activation inclut l'énergie moyenne nécessaire pour casser une liaison C-C en β d'un point radicalaire dans un radical alkyle non cyclique : 28,7 kcal/mol [*Buda et al. (2005)*].

- Dans le radical cyclopentyle, lorsque la liaison C-C est brisée, ouvrant le cycle, les contraintes géométriques traduites par la tension de cycle tendent à disparaître. La tension de cycle diminue donc elle-même et pourrait être (en première approximation) soustraite à l'énergie nécessaire pour casser une liaison C-C en β d'un point radicalaire.

- L'énergie d'activation estimée serait donc : 28,7 – 7,1 = 21,6 kcal/mol où 7,1 représente la TC du cyclopentane (**Tableau 1**).

On constate que l'énergie d'activation estimée de 21,5 kcal/mol est considérablement inférieure à l'énergie d'activation de Hanford-Styring et Walker de 34,38 kcal/mol. Cette dernière peut sembler élevée car elle implique une structure cyclique qui lors de son ouverture devrait se « détendre », impliquant une énergie d'activation plus basse que celle utilisée pour une β-scission d'un radical alkyle non cyclique (28,7 kcal/mol).

Il apparaît donc que l'étude de la décomposition de cyclanes est difficile du fait de la complexité traduite par la tension de cycle. Il n'est donc pas étonnant que le principal cyclane étudié dans la littérature soit le cyclohexane qui possède une tension de cycle considérée comme nulle, rapprochant ainsi sa chimie de celle des alcanes non cycliques. A l'exception des travaux de O. Herbinet [*Herbinet (2006a) et Herbinet et al. (2006b)*] ayant permis la construction de modèles de pyrolyse du cyclopentane et du tricyclodécane, il n'existe que des modèles d'oxydation et de pyrolyse du cyclohexane ou de cyclohexanes substitués. Nous reviendrons plus loin sur les modèles proposés par O. Herbinet car ils ont été développés en collaboration avec ce travail de thèse.

3.2. Etude bibliographique sur les modèles existants

Le premier modèle proposé pour modéliser l'oxydation du cyclohexane a été proposé par Klai et Baronnet (1993a, 1993b). Ces auteurs ont écrit un mécanisme de basse température pour reproduire leurs résultats expérimentaux obtenus dans un réacteur statique à 653 K, pour une pression de 6 kPa et une richesse de 9. Ces conditions expérimentales sont malheureusement éloignées de celles observées dans les moteurs.

L'équipe ICARE d'Orléans a également proposé un mécanisme de haute température de l'oxydation de C_6H_{12} pour reproduire des résultats obtenus en réacteur parfaitement agité [*Voisin et al. (1998)* et *El Bakali et al. (2000)*]. Leurs conditions expérimentales sont les suivantes : une zone de température comprise entre 750 K et 1100 K, des pressions allant de 1 à 10 atm et des richesses comprises entre 0,5 et 1,5. Ce mécanisme a également été validé pour des températures plus élevées car il a permis de modéliser des vitesses de flamme laminaire de mélanges cyclohexane/air [*Davis et al. (1998)*]. Ristori et al. (2001) ont étudié

l'oxydation du n-propylcyclohexane en réacteur auto-agité par jets gazeux pour des températures comprises entre 950 et 1250 K, à pression atmosphérique et pour des richesses variant entre 0,5 et 1,5. Ces auteurs ont développé un mécanisme détaillé de haute température validé sur leurs résultats expérimentaux. Cependant, ces mécanismes ne permettent pas de modéliser l'oxydation du cyclohexane à basse température et donc de reproduire la zone du NTC.

Granata et *al.* (2003) ont proposé un mécanisme globalisé pour modéliser l'oxydation du cyclohexane. Leur mécanisme comprend un mécanisme primaire contenant deux processus globalisés pour reproduire la décomposition à haute température et six réactions permettant de prendre en compte le comportement à basse température. Ce mécanisme a été validé en utilisant les résultats évoqués précédemment [*Voisin et al. (1998)*, *El Bakali et al. (2000)*, *Davis et al. (1998)*] et les résultats obtenus par Lemaire et al. (2001). Ces derniers auteurs ont étudié l'oxydation du cyclohexane en machine à compression rapide sous des conditions proches de celles observées dans les moteurs : températures comprises entre 650 et 900 K, pressions variant de 7 à 17 bar et une richesse de 1. Cependant, ce mécanisme n'est pas un mécanisme détaillé généré automatiquement et ne prend pas en compte tous les processus élémentaires possibles dans le mécanisme primaire.

Plus récemment, Cavallotti et al. (2007) ont proposé un mécanisme cinétique détaillé pour l'oxydation du cyclohexane. Dans ce travail, ces auteurs ont utilisé la chimie quantique pour calculer les constantes de vitesse des réactions à basse température qui suivent l'addition du radical cyclohexyle (R•) sur l'oxygène. Un sous-mécanisme comprenant 22 espèces et 17 réactions dont les paramètres thermocinétiques sont entièrement issus des calculs théoriques a été construit. Ce mécanisme a été complété avec un mécanisme détaillé précédemment publié par ces auteurs [*Ranzi et al. (2001)*]. Le mécanisme entier a été validé sur les données de Lemaire et al. (2001) et de El Bakali et al. (2000).

L'oxydation et la pyrolyse du méthylcyclohexane (MCH) ont fait l'objet de deux études très récentes. Pitz et al. (2007) ont développé un mécanisme détaillé de basse température pour l'oxydation du MCH combiné à un modèle de haute température récemment publié par Orme et al. (2006). Ce modèle a été validé sur les résultats expérimentaux de Pitz et al. (2007) obtenus en machine à compression rapide pour des températures comprises entre 680 et 980 K, des pressions variant de 10 à 20 atm et une richesse de 1. Les résultats de leur modèle se sont montrés très sensibles aux constantes de vitesse utilisées pour l'isomérisation des radicaux methylcyclohexylperoxyles. Si les constantes pour ces processus sont estimées à partir de celles des radicaux alkylperoxyles non cycliques, leurs simulations ne reproduisent pas la zone du NTC. En revanche, l'utilisation de constantes de vitesses estimées à partir de résultats expérimentaux publiés pour l'oxydation du cyclohexane [*Hanford-Styring et Walker (2001)* et *Gulati et Walker (1989)*], leur permet d'obtenir un meilleur accord avec leurs résultats et de reproduire la zone du NTC. Le mécanisme détaillé du MCH, à haute température, de Orme et al. (2006) a été construit pour représenter les résultats expérimentaux obtenus par ces auteurs en tube à onde de choc dans les conditions suivantes : températures variant de 1200 à 2100 K, pressions comprises entre 1,0 et 4,0 atm et des richesses allant de 0,5 à 2,0.

Dans un article de revue, McEnally et al. (2006) recensent les différentes études consacrées à la combustion des cyclanes. Outre les études évoquées précédemment dans ce paragraphe (antérieures à 2006), ces auteurs citent des études de la chimie des alcanes cycliques en flammes. Des expériences en flammes de méthane non-prémélangées à

co-courants dopées avec du cyclopentane, du cyclohexane, du cycloheptane et six cyclohexanes substitués ont été entreprises [*McEnally et Pfefferle (1998), (2004), (2005)*]. Ces auteurs montrent que bien que les mécanismes de formation du benzène à partir de cyclanes ou d'alcanes non cycliques soient similaires en flammes non-prémélangées, les cyclanes ont une plus grande tendance à former du benzène et donc des suies. Leurs analyses s'appuient sur les résultats d'études de la décomposition de cyclohexane en tube à onde de choc [*Tsang (1978b)*] et en réacteur de pyrolyse très basse pression (Very Low Pressure Pyrolysis) [*Brown et al. (1986)*].

Un modèle d'oxydation du cyclohexane a été construit récemment par Buda et al. (2006). Ce modèle développé pour des températures basses et intermédiaires (650 – 1050 K) permet de reproduire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux de Lemaire et al. (2001) et de Voisin et al. (1998). Ce mécanisme détaillé a été construit en utilisant une génération automatique à l'aide du logiciel EXGAS développé depuis plusieurs années au DCPR [*Warth (1999)*]. Le système EXGAS automatise l'écriture de modèles d'oxydation d'hydrocarbures. Les mécanismes produits comprennent toutes les réactions qui correspondent aux règles chimiques choisies par l'utilisateur, ainsi que les données cinétiques associées et les données thermodynamiques des espèces. Le mécanisme est écrit dans le format reconnu par les logiciels de la bibliothèque CHEMKIN II [*Kee et al. (1993)*]. L'architecture du mécanisme est composée de trois parties :

- **une base de réaction C_0-C_2** [*Barbé et al. (1995)*], incluant toutes les réactions de radicaux ou molécules contenant moins de trois atomes de carbone. La base C_0-C_2 est couplée à une base de réactions pour les hydrocarbures insaturés **C_3-C_6** tels que l'allène, le propyne ou le butadiène et inclut les réactions conduisant à la formation du benzène [*Fournet et al. (1999)*].
- Un **générateur de mécanismes primaires** détaillés de consommation des réactifs. Les réactions primaires sont celles qui font uniquement réagir les réactifs de départ et les radicaux libres qui en sont issus. Les réactifs et radicaux primaires sont soumis aux règles de génération choisies par l'utilisateur et toutes les réactions élémentaires possibles sont écrites systématiquement. Les produits primaires stables formés sont *globalisés* : les différents isomères de même formule brute et possédant les mêmes groupements fonctionnels sont écrits sous une formule unique afin de limiter l'accroissement du nombre d'espèces du mécanisme.
- Un **générateur de mécanismes « secondaires »** de consommation des produits primaires. Le mécanisme « secondaire » ne concerne plus les réactifs initiaux mais les produits moléculaires primaires globalisés ne réagissant pas dans les bases de réactions.

Les données thermodynamiques de toutes les espèces sont calculées par le logiciel THERGAS [*Muller et al. (1995)*] qui utilise les méthodes d'additivité de groupes ou de liaisons proposées par Benson (1976). Les données cinétiques des réactions sont soit calculées par le logiciel KINGAS [*Bloch-Michel (1995)*], qui est également basé sur les méthodes thermochimiques de Benson, soit estimées à partir de corrélations entre structure et réactivité proposées dans la littérature ou déduites de données cinétiques publiées.

Dans le mécanisme primaire, seuls réagissent les réactifs initiaux et l'oxygène. Tout réactif (molécule ou radical) est soumis à chacune des réactions génériques et la réaction est

écrite si l'espèce considérée est susceptible de réagir selon le processus considéré. Lorsqu'un nouveau radical apparaît durant l'écriture d'un processus, il est soumis à son tour à l'ensemble de ces mêmes règles. Le mécanisme primaire de consommation des réactifs se construit ainsi de manière exhaustive suivant la représentation chimique qui a été choisie. La **Figure 7** illustre cette méthode de construction.

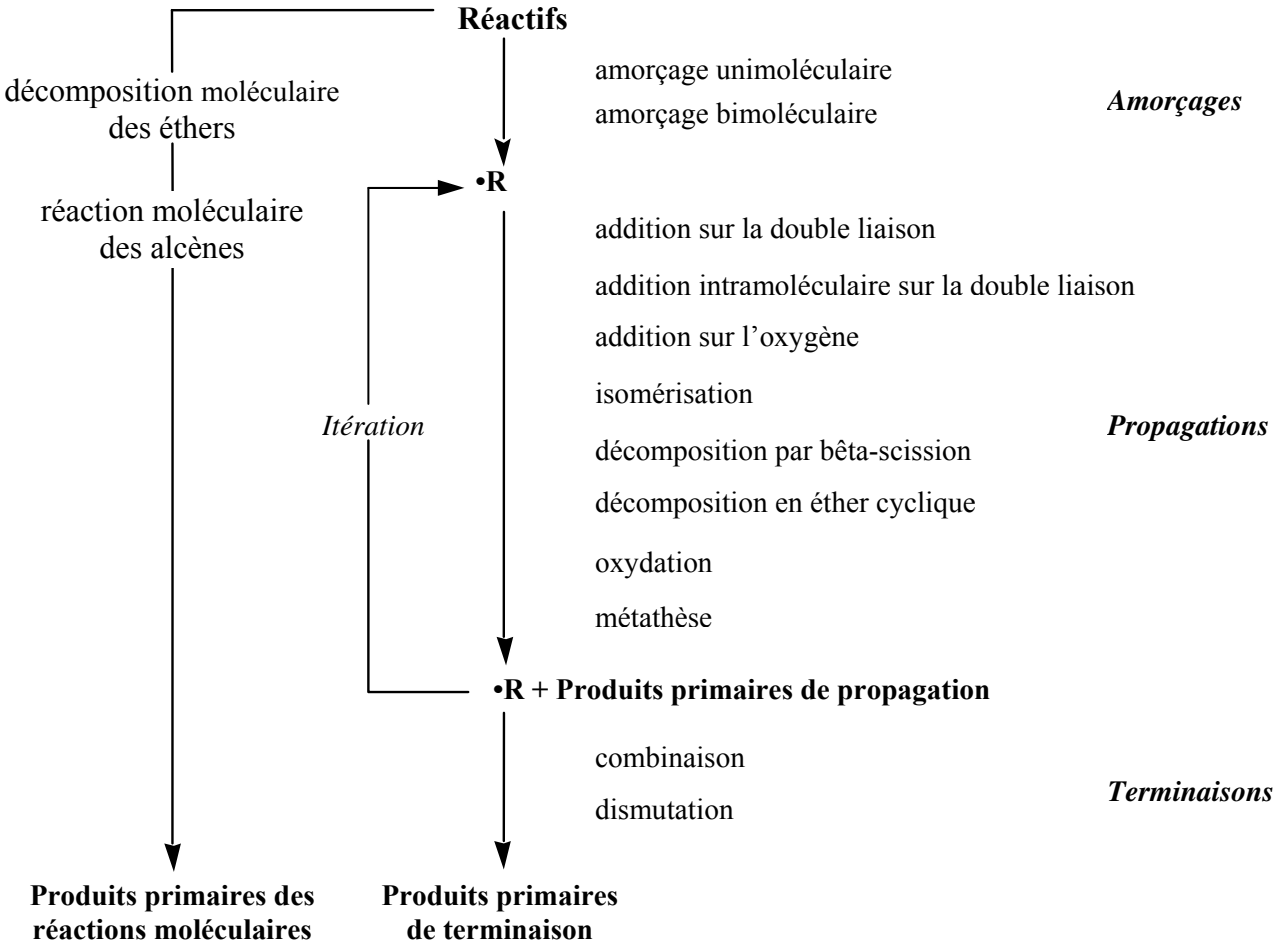


Figure 7 : Algorithme de génération exhaustive du mécanisme primaire

Dans leur travail, Buda et al. (2006) soulignent la nécessité de considérer de nouveaux types de réactions génériques spécifiques aux cyclanes. De plus, ces auteurs mettent en évidence l'absence, dans la littérature, de corrélation entre structure et réactivité pour estimer les paramètres cinétiques de ces réactions spécifiques aux alcanes cycliques.

Les modèles proposés dans la littérature s'affranchissent dans un premier temps des contraintes de tension de cycle inhérentes aux cyclanes en considérant uniquement des molécules de cyclohexane substituées ou non. Cependant, il apparaît qu'utiliser le cyclohexane comme molécule modèle pour les cyclanes devient vite insuffisant. En effet, nous avons vu que les cyclanes peuvent être présents en grande quantité dans les carburants usuels. La plupart de ces alcanes cycliques sont plutôt des structures complexes impliquant des assemblages de monocycles et de polycycles hydrocabonés de plusieurs tailles [*Westbrook (2005)*]. De plus, la décomposition thermique de structures polycycliques passe

par la formation d'intermédiaires cycliques mettant en jeu plusieurs tailles de cycles. Des études sur l'oxydation et la pyrolyse de cyclanes de différentes tailles, mono ou poly cycliques, sont donc nécessaires pour représenter la chimie des cyclanes.

Il apparaît également dans les différents modèles publiés dans la littérature que même si l'étude du cyclohexane permet de s'affranchir de certains problèmes dus à la tension de cycle, d'autres problèmes subsistent.

Le premier problème que l'on peut évoquer réside dans la difficulté d'inclure des espèces biradicalaires et leurs réactions associées dans les mécanismes. Nous avons vu que Tsang [*Tsang (1978a) ; Tsang (1978b)*] a postulé leur existence comme intermédiaires réactionnels dans l'analyse de ses résultats sur le cyclohexane en tube à onde de choc. Cette hypothèse biradicalaire ancienne [*O'Neal et Benson (1968) et (1970)*] a été confirmée expérimentalement dans les travaux du groupe de Zewail [*Pedersen et al. (1994)*] sur le cyclopropane et le cyclobutane. Malheureusement, ces espèces sont très réactives et aucune donnée thermodynamique et cinétique n'est disponible dans la littérature. De plus la mise en œuvre de calculs de chimie quantique pour décrire ces biradicaux implique des niveaux de calculs complexes. Ces difficultés font que les espèces biradicalaires qui sont des intermédiaires importants dans les amorçages unimoléculaires ne sont jamais prises en compte dans les modèles. En outre, les paramètres cinétiques associés aux réactions d'ouverture des cyclanes par amorçage unimoléculaire sont mal connus et difficiles à estimer à cause de la tension de cycle.

Cette tension de cycle rend également difficile l'estimation des constantes de vitesse mises en jeu pour les réactions de β-scission de radicaux cycloalkyles, impliquant également une ouverture du cycle. De plus, pour ces processus, la prise en compte d'un substituant sur le radical cycloalkyle augmente le nombre de réactions possibles en fonction de la position du point radicalaire. Chacune de ces réactions possède des caractéristiques différentes entraînant des écarts importants entre les valeurs de constantes de vitesse respectives.

Une autre difficulté consiste en l'estimation des constantes de vitesse d'isomérisation des radicaux peroxyles. En effet dans le cas des radicaux peroxyalkyles non cycliques, les différentes isomérisations s'effectuent via un état de transition monocyclique. En revanche la présence d'un cycle oblige à estimer les constantes de vitesse d'isomérisation des peroxycycloalkyles via un état de transition polycyclique. Comme le soulignent Pitz et *al.* (2007), ces réactions doivent être associées à des constantes de vitesse précises pour reproduire la zone du NTC, et leurs estimations par des corrélations entre structure et réactivité souffrent de l'absence de règles génériques. La **Figure 8** illustre cette différence entre un radical peroxyhexyle et un radical peroxycyclohexyle.

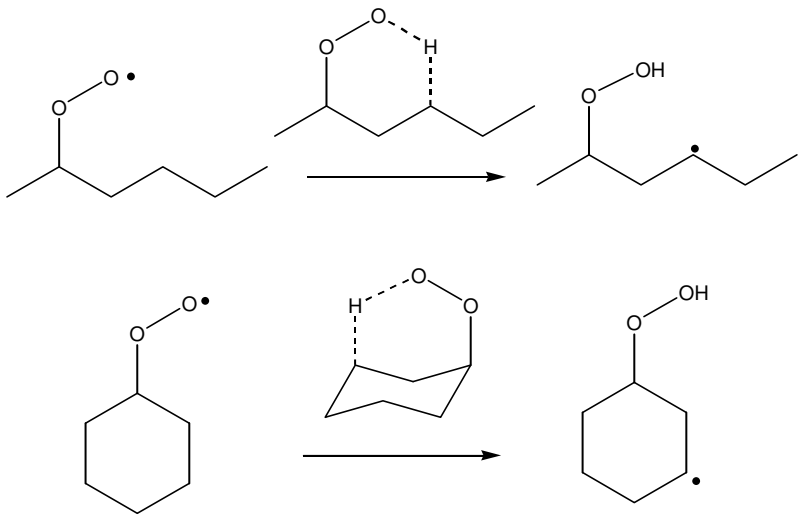


Figure 8 : Isomérisation des radicaux peroxyalkyles. L'isomérisation du radical peroxyhexyle s'effectue via un état de transition monocyclique à 6 atomes. L'isomérisation du radical peroxycyclohexyle s'effectue via un état de transition bicyclique.

Le même manque de corrélation structure-réactivité est constaté pour les constantes de vitesse de formation des éthers cycliques. En effet, la décomposition des radicaux cyclohydroperoxyles •QOOH en éthers cycliques implique également des états de transition polycycliques (**Figure 9**).

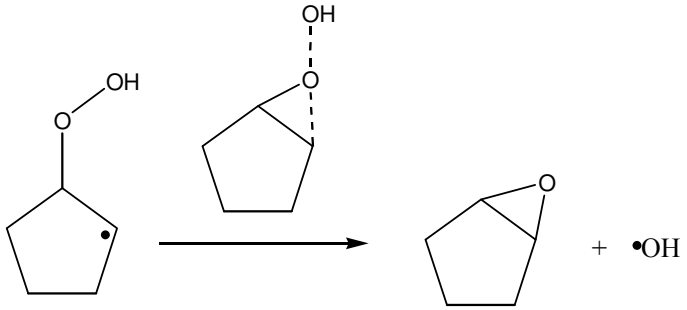


Figure 9 : Exemple de formation d'un éther cyclique via un état de transition bicyclique

Dans ce travail nous avons utilisé les méthodes de chimie quantique (présentées dans le chapitre suivant) en complément des méthodes semi-empiriques pour construire des mécanismes d'oxydation et de pyrolyse d'alcanes monocycliques et polycycliques. L'apport de ces méthodes, utilisées pour la première fois au sein du DCPR, se situe à plusieurs niveaux car elles permettent :

- de calculer efficacement les grandeurs thermodynamiques et cinétiques de réactions élémentaires sensibles dans le mécanisme.
- D'explorer de nouvelles voies réactionnelles.
- De décrire les grandeurs thermodynamiques et les paramètres cinétiques des réactions associées à des espèces biradicalaires.
- De calculer des valeurs de nouveaux groupes de Benson et des tensions de cycles inconnues.
- D'établir de nouvelles règles de génération ainsi que les corrélations associées entre structure et réactivité.

Références du Chapitre 1

Axelson et al. (1986)
E.I. Axelson, K. Brezinsky, F.L. Dryer, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, *21st Symp. (Int.) Comb., The Combustion Institute*, p. 783 (1986)

Barbé et al. (1995)
P. Barbé, F. Battin-Leclerc, G.M. Côme, *J. Chim. Phys.*, **92**, 1666 (1995)

Benson (1976)
S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics : Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*. 2nd Edition, Wiley & Sons (1976) New York

Bloch-Michel (1995)
V. Bloch-Michel, *Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse*, Thèse de l'I.N.P.L., Nancy (1995)

Brown et al. (1986)
T.C. Brown, K.D. King, T.T Nguyen, *J. Phys. Chem.*, **90**, 419 (1986)

Buda et al. (2005)
F. Buda, R. Bounaceur, V. Warth P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, *Combust. Flame*, **142,** 170 (2005)

Buda et al. (2006)
F. Buda, B. Heyberger, R. Fournet, P.A. Glaude, V. Warth, F. Battin-Leclerc, *Energy & Fuel*, **20,** 1450 (2006)

Carlier et al. (1994)
M. Carlier, C. Fittschen, R. Minetti, M. Ribaucour, L.R. Sochet, *Combust. Flame*, **96**, 201 (1994)

Cavallotti et al. (2007)
C. Cavallotti, R. Rota, T. Faravelli, E. Ranzi, *Proc. Comb. Inst.*, **31**, 201 (2007)

Cohen (1996)
N. Cohen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25(6)**, 1411 (1996)

Corre et al. (1992)
C. Corre, F.L. Dryer, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, *Proc. Comb. Inst.*, **24**, 843 (1992)

Cox et Cole (1985)
R.A. Cox, J.A. Cole, *Combust. Flame*, **60**, 109 (1985)

Davis et al. (1998)
S.G. Davis, C.K. Law, *Combust. Sci. Tech.*, **140**, 427 (1998)

El Bakali et al. (2000)
A. El Bakali, M. Braun-Unkhoff, P. Dagaut, P. Franck, M. Cathonnet, *Proc. Comb. Inst.*, **28**, 1631 (2000)

Fish (1968a)
A. Fish, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **7**, 45 (1968)

Fish (1968b)
A. Fish, *Advances in Chemistry Series*, 76, 69 (1968)

Fournet et al. (1999)
R. Fournet, J.C Baugé, F. Battin-Leclerc*, Int. J. Chem. Kin.*, **30**, 361-379 (1999)

Granata et al. (2003)
S. Granata, T. Faravelli, E. Ranzi, *Combust. Flame.*, **132**, 533-544 (2003)

Gulati et Walker (1989)
S.K. Gulati, R.W. Walker*, J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, **2,** 1799-1812 (1989)

Hanford-Styring et Walker (1995)
S.M. Handford-Styring, R.W. Walker*, J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, **91,** 1431-1438 (1995)

Hanford-Styring et Walker (2001)
S.M. Handford-Styring, R.W. Walker*, Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2043-2052 (2001)

Herbinet (2006a)
O. Herbinet, *Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane*, Thèse de l'I.N.P.L., Nancy (2006)

Herbinet et al. (2006b)
O. Herbinet, B. Sirjean, R. Bounaceur, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, P.M. Marquaire, *J. Phys. Chem. A,* **110**, 11298 (2006)

Kee et al. (1993)
R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, CHEMKIN II. *A Fortran Chemical Kinetics Pakage for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*. Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B (1993)

Klai et Baronnet (1993a)
S.E. Klaï, F. Baronnet, *J. Chim. Phys.*, **90**, 1929-1950 (1993)

Klai et Baronnet (1993b)
S.E. Klaï, F. Baronnet, *J. Chim. Phys.*, 90, 1951-1998 (1993)

Knox (1967)
J.H. Knox, in *Photochemistry and reaction kinetics*, p. 250 (P.G. Ashmore, T.M. Sugden, F.S. Dainton, ed.) Cambridge University Press, Cambridge. (1967)

Lemaire et al. (2001)
O. Lemaire, M., Ribaucour, M. Carlier, R. Minetti, *Combust. Flame*, **127**, 1971-1980 (2001)

Mayer et Schleyer (1981)
W.F. Mayer, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1891-1900 (1981)

McEnally et Pfefferle (1998)
C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, *Combust. Sci. Tech.*, **131**, 323-344 (1998)

McEnally et Pfefferle (2004)
C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, *Combust. Flame*, **136**, 155-167 (2004)

McEnally et Pfefferle (2005)
C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, *Proc. Combust. Inst.*, **30**, 1425-1432 (2005)

McEnally et al. (2006)
C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **32**, 247-294 (2006)

Muller et al. (1995)
C. Muller, V. Michel, G. Scacchi G.M.Côme, *J. Chim. Phys.* **92**, 1154 (1995)

Newcomb (1993)
M. Newcomb, *Tetrahedron*, **49**, 1151 (1993)

O'Neal et Benson (1968)
H.E. O'Neal, S.W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1866-1887 (1968)

O'Neal et Benson (1970)
H.E. O'Neal, S.W. Benson, *Int. J. Chem. Kin.*, **2**, 423-456 (1970)

Orme et al. (2006)
J. Orme, H.J. Curran, J.M. Simmie, *J. Phys. Chem. A.*, **110**, 114-131 (2006)

Pedersen et al. (1994)
S. Pedersen, J.L. Herek and A.H. Zewail. *Science* **266**, 1359–1364 (1994)

Pitz et al. (1984)
W.J. Pitz, C.K. Westbrook, W.M. Proscia, F.L. Dryer, *Proc. Combust. Inst.*, **20**, 831 (1984)

Pitz et al. (2007)
W.J. Pitz, C.V.Naik, T. Ni Mhaolduin, C.K. Westbrook, H.J. Curran, J. Orme, J.M. Simmie, *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 267-275 (2007)

Pollard (1977)
R .T. Pollard, *Hydrocarbons in Comprehensives chemical kinetics. Gas-phase combustion.* C.H. Bamford et C.F.H. Tippers Eds, Elsevier, NY, **17**, 249 (1977)

Ranzi et al. (2001)
E. Ranzi, M. Dente, G. Bozzano, A. Goldaniga, T. Faravelli, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **27**, 99 (2001)

Ristori et al. (2001)
A. Ristori, P. Dagaut, A. El Bakali, M. Cathonnet, *Combust. Sci. Tech.*, **165**, 197-228 (2001)

Tsang (1978a)
W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.*, **10**, 599-617 (1978)

Tsang (1978b)
W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.*, **10,** 1119-1138 (1978)

Voisin et al. (1998)
D. Voisin, A. Marchal, M. Reuillon, J.C. Boettner, M. Cathonnet, *Combust. Sci. Tech.*, **138**, 137-158 (1998)

Walker et Morley (1997)
R.W. Walker, C. Morley, *Comprehensive chemical kinetics, vol. 35, low-temperature combustion and auto-ignition*, p.1 (M.J. Pilling Ed.) Elsevier, Amsterdam (1997)

Warnatz (1983)
J. Warnatz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie.*, **87**, 1008

Warth (1999)
V. Warth, *Conception et développement d'un logiciel de génération de mécanismes réactionnels d'oxydation et de combustion de substances organiques*, Thèse INPL (1998)

Westbrook (2005)
C.K. Westbrook, *Challenges in Combustion*, Global Climate & Energy Project (GCEP) symposium 2005:
http://gcep.stanford.edu/pdfs/uQx8GXJG882-3q6NMuyQOw/westbrook_symp05.pdf

Westbrook et Pitz (1987)
C.K. Westbrook, W.J. Pitz, *Proceedings of the 2nd workshop on modelling of Chemical reaction systems*, p. 39 (Warnatz J. et Jager W. Ed.) Springer-Verlag, Heidelberg (1987)

CHAPITRE -2-

Calculs des grandeurs thermodynamiques et cinétiques par les méthodes de chimie quantique

Ce chapitre présente la méthodologie mise en œuvre pour obtenir les grandeurs thermodynamiques (enthalpies de formation, entropies, capacités calorifiques) et cinétiques (constantes de vitesse) à partir de calculs de chimie quantique.

La première partie de ce chapitre décrit le niveau de théorie utilisé pour le calcul des énergies électroniques. Plusieurs approches de chimie quantique sont concernées. Elles sont brièvement présentées dans l'Annexe 1 qui s'adresse au lecteur non familier de ces méthodes. Le cas particulier des systèmes biradicalaires, largement rencontrés au cours de cette étude, mérite une attention particulière et est abordé ensuite. Finalement, la troisième partie présente les techniques utilisées pour obtenir les grandeurs thermodynamiques et cinétiques.

L'un des objectifs de ce travail est d'obtenir des grandeurs précises qui puissent être intégrées avec confiance dans les modèles cinétiques détaillés. Dès lors, nous avons choisi d'utiliser une méthode parmi celles dites *composites* ou *multi-niveaux* qui ont été développées afin d'obtenir des résultats de haute précision, notamment pour des grandeurs thermodynamiques, tout en limitant le coût des calculs.

Il existe deux familles principales de méthodes de ce type, les méthodes Gaussian-*n* développées par Pople et co-auteurs (voir par exemple *Curtiss et al. (1991)*) et les méthodes de « bases complètes » (Complete Basis Set, CBS) [*Petersson (2001)*]. Dans ce travail nous avons utilisé la variante QB3 [*Montgomery et al. (1999)*], de la famille CBS. Le choix de ce niveau de calcul est justifié par les arguments suivants :

- La méthode CBS-QB3 permet d'obtenir des résultats d'une très haute précision avec un coût informatique praticable pour la plupart des systèmes moléculaires de petite taille ($< C_{10}$), envisagés dans notre travail.
- La précision de la méthode CBS-QB3 a été testée sur la base G3 [*Curtiss et al. (1998)*] contenant un jeu de molécules aux grandeurs expérimentales connues. Ce niveau de calcul conduit à des erreurs moyennes de l'ordre de 0,20 kcal/mol, à une variance de 0,87 kcal/mol et à un écart-type de 1,08 kcal/mol par rapport aux valeurs de référence de la base de donnée G3.
- Cette méthode a été largement utilisée dans la littérature pour la détermination de grandeurs thermodynamiques et cinétiques dans le domaine de la cinétique de combustion, entre autres par Bozzelli et co-auteurs [*Da Silva et Bozzelli (2007)*, *Zhu et al. (2007)*], Dean et co-auteurs [*Randolph et Dean (2007), Cartensen et al. (2005)*], Simmie et co-auteurs [*El Nahas et al. (2007)*, *El Nahas et al. (2006)*] et Marin et co-auteurs [*Sabbe et al. (2007)*, *Saeys et al. (2006)*].
- Le niveau de calcul CBS-QB3 a été également très utilisé dans la chimie organique par exemple par Houk et co-auteurs [*Pieniazek et Houk (2006)*] avec des résultats très satisfaisant.
- Le grand nombre de résultats reportés dans la littérature avec cette méthode permet d'en connaître précisément les principales limitations.

1 Description de la méthode CBS-QB3

Le but des méthodes composites est d'atteindre « la précision chimique » (~ 1 kcal/mol) nécessaire aux calculs quantitatifs. En fait, l'erreur principale dans le calcul ab initio de grandeurs thermodynamiques provient bien souvent de l'approximation consistant à tronquer la base. Les méthodes « bases complètes » CBS (Complete Basis Set) tirent leur principe de cette observation.

Considérons par exemple le processus de dissociation de O2 dans le Tableau 1. Lorsque l'on augmente l'ordre de développement dans le calcul de la corrélation électronique (successivement HF, MP2, MP4, etc.) les contributions individuelles à l'énergie totale diminuent pour chaque ordre, tandis que, parallèlement, le coût de calcul augmente très rapidement. Basée sur ce comportement, la théorie CBS utilise des bases de plus en plus petites au fur et à mesure que le niveau de théorie augmente. Les modèles CBS tirent parti également du comportement convergeant asymptotique des orbitales naturelles de paire pour extrapoler les résultats obtenus avec une base finie à une base complète infinie [Ochterski et al. (1996)].

Tableau 1 : Contributions à l'énergie de dissociation de O2. Energies totales en 10-3 Hartree (1 hartree = 627,5095 kcal/mol) et énergies de dissociation en kcal/mol. Adapté de Ochterski et al. (1996). D0=E(2O) –E(O2). D0(expérimentale) = 119,11 kcal/mol [NIST (2005)]).

	HF-SCF	MP2	MP3,4	QCISD(T)
O_2 (triplet)	-149 691,91	-496,12	6,92	-16,48
2 O (triplet)	-149 637,86	-337,96	-23,14	-6,77
D_0	33,92	99,25	-18,86	6,10
Temps de calcul [(a)]	N^4	N^5	N^6	N^7

[(a)] cf. Annexe 1, § 1.3.5

La méthode CBS-QB3 combine donc plusieurs niveaux de calculs, avec une optimisation de géométrie et un calcul de fréquences utilisant la DFT avec une très grande base, un calcul d'énergie au niveau MP2 avec une base de taille moyenne (c'est également au niveau de calcul MP2 que la base est extrapolée à la limite d'une base complète infinie) et des calculs d'ordres supérieurs (CCSD(T) et MP4SDQ) avec des bases de tailles inférieures.

Les différentes étapes de la méthode CBS-QB3 ont été optimisées pour représenter le mieux possible des propriétés expérimentales de molécules connues, le détail de ces étapes de calcul est présenté ici :

I. Optimisation de la géométrie et calcul de fréquences au niveau B3LYP/6-311G(2d,d,p). 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 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*.
Les valeurs des fréquences sont pondérées par un facteur 0.99 permettant d'obtenir des valeurs de *l'énergie de point zéro* (ZPE) plus proches des valeurs expérimentales (voir § 3.1). Toutes les autres étapes de calcul sont appliquées sur la géométrie optimisée au niveau B3LYP/cbsb7 qui est fixée.

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

III. 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.

IV. 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)*].

L'énergie totale CBS-QB3 est alors calculée a partir de :

$$\begin{aligned} &E(CBS-QB3) = E(MP2) + \Delta E(CBS) + \Delta E(MP4) \\ &+ \Delta E(CCSD(T)) + \Delta E(ZPE) + \Delta E(emp) \\ &+ \Delta E(CBS-\text{int}) + \Delta E(spin) \end{aligned} \qquad (2.1)$$

où *ΔE(CBS)* est obtenu par le processus d'extrapolation CBS,

$$\Delta E(MP4) = E[MP4/6-31+G(d(f),p)] - E[MP2/6-31+G(d(f),p)] \qquad (2.2)$$

et

$$\Delta E(CCSD(T)) = E[CCSD(T)/6-31+G^{\dagger}] - E[MP4SDQ/6-31+G^{\dagger}] \qquad (2.3)$$

L'énergie de point zéro, *ΔE(ZPE)* est obtenue du calcul de fréquence au niveau B3LYP/cbsb7 et pondérée par un facteur de 0,99.
ΔE(emp) est le terme de *correction empirique d'ordre supérieur*, il est défini par :

$$\Delta E(emp) = -5{,}79 mE_H \sum_{i=1}^{n_\beta} \left[\sum_{\mu=0}^{N_{virtuelles}} c_{\mu ii} \right]^2 |S|_{ii}^2 \qquad (2.4)$$

où $5{,}79 mE_H$ (mE_H signifie milihartree, avec 1 hartree = 627,5095 kcal/mol) est un paramètre empirique déterminé par *Montgomery et al. (1999)*. $|S|_{ii}^2$ est la valeur absolue de l'intégrale de recouvrement entre les orbitales de type α et β les plus similaires :

$$|S|_{ii} = \int \left| \varphi_i^{\alpha} \varphi_i^{\beta} \right| d\tau \qquad (2.5)$$

et la quantité $\left[\sum_{\mu=0}^{N_{virtuelles}} c_{\mu ii}\right]^2$ est appelé *facteur d'interférence*, il est défini comme le carré de la trace de la fonction d'onde de premier ordre. Le terme de correction empirique d'ordre supérieur est introduit pour compenser les erreurs induites par l'utilisation de petites bases dans les équations (2.2) et (2.3).

Le terme *ΔE(CBS-int)* est une correction à *ΔE(MP4)* et *ΔE(CCSD(T))*. Ce terme est obtenu à partir d'une correction d'interférence pour les énergies de paire dans l'étape de calcul MP2/6-311+G(3d2f,2df,2p) / extrapolation CBS. Il corrige les termes d'ordre supérieur dans la théorie des perturbations pour des états quasi dégénérés.

Le dernier terme de l'équation (2.1) est :

$$\Delta E(spin) = -9{,}54 m E_H \Delta\left\langle S^2 \right\rangle_{UHF} \tag{2.6}$$

qui représente une correction empirique proportionnelle à la déviation de la valeur de S^2 obtenue au niveau HF/6-311+G(3d2f,2df,2p) (préalable au calcul MP2) par rapport à la valeur théorique de S^2 (systèmes à couche ouverte). La valeur de $-9{,}54 m E_H$ est obtenue à partir de huit valeurs expérimentales de référence : l'énergie de liaison C-H de HCN, C_2H_4 et C_2H_2, les potentiels d'ionisation de CS et CO, et les affinités électroniques de CN, NO et PO.

Toutes les grandeurs thermo-cinétiques présentées dans ce travail sont issues de calculs au niveau CBS-QB3 standard présenté ci-dessus (sauf lorsqu'une autre méthode est explicitement précisée) à partir du logiciel Gaussian 03 [*Frisch et al. (2003)*]. Pour s'assurer de la cohérence de résultats issus de nos calculs au niveau CBS-QB3, un certain nombre de paramètres ont été inspectés systématiquement. Ces paramètres sont de plusieurs ordres (pour plus de détails cf. le **§ 1.5** de l'**Annexe 1**) :

- les fréquences de vibrations ont été calculées pour s'assurer de la nature de l'espèce chimique optimisée,
- des calculs IRC ont été entrepris sur les états de transition (TS) au niveau B3LYP/6-31G(d) pour vérifier que les TS reliaient bien les réactifs et produits désirés,
- Le formalisme « spin non-restreint » des systèmes à couche ouverte entraîne une contamination de spin. En conséquence, la valeur de $<S^2>$ associée a été systématiquement calculée et la densité de spin analysée afin de vérifier la validité des résultats.

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que l'amorçage unimoléculaire de cyclanes, conduit à un intermédiaire réactionnel *biradicalaire*. Les biradicaux dans l'état *singulet* (Singulets à Couche Ouverte (SCO)), sont des systèmes dont la fonction d'onde doit fondamentalement être constituée d'au moins deux déterminants. L'utilisation d'une approche approche de type mono-déterminant telle que CBS-QB3 pour décrire ces espèces nécessite donc une discussion spécifique que nous présentons ensuite. On peut signaler dès maintenant que l'un des problèmes principaux est lié aux corrections implantées dans cette méthode pour la contamination de spin. La méthode CBS-QB3 standard n'est pas du tout adaptée au cas des systèmes SCO et une reparamétrisation a été nécessaire dans notre travail.

2 Cas des systèmes biradicalaires

2.1 *Un problème multi-déterminantal*

Un biradical est une molécule possédant deux électrons non-appariés. Chacun de ces électrons occupe donc une orbitale différente. Si ces deux orbitales possèdent une énergie identique ou proche, on parle d'orbitales dégénérées ou quasi dégénérées.

Il existe six façons de placer deux électrons dans deux orbitales (**Figure 1**), correspondant à six déterminants de Slater différents.

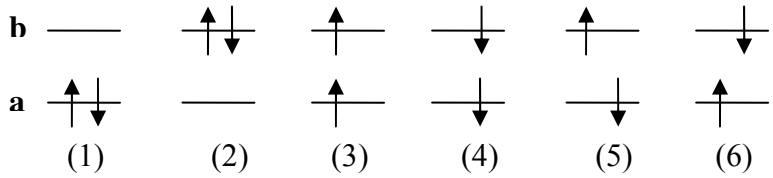


Figure 1 : Illustration des six arrangements possibles de 2 électrons dans deux orbitales a et b.

Dans le cas des arrangements (1) et (2) de la **Figure 1**, les électrons sont appariés et ne décrivent donc pas un biradical tel que nous l'avons défini précédemment. Deux déterminants de Slater peuvent être construits pour ces deux configurations électroniques où chaque colonne est une orbitale a ou b, et chaque ligne correspond aux électrons 1 et 2 :

$$^{(1)}\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & a(1)\beta(1) \\ a(2)\alpha(2) & a(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}a(1)a(2)\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right] \tag{2.7}$$

et

$$^{(2)}\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}b(1)b(2)\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right] \tag{2.8}$$

En utilisant l'algèbre de spin [*Cramer (2004) p. 565*], on peut montrer que ces deux fonctions d'onde sont fonctions propres de S^2 avec une valeur propre attendue égale à 0. Ces deux déterminants de Slater correspondent donc à des états *singulets*.

Si l'on construit la fonction d'onde pour les configurations électroniques (3) et (4) de la **Figure 1**, les déterminants de Slater suivants sont obtenus :

$$^{(3)}\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[a(1)b(2) - a(2)b(1)\right]\alpha(1)\alpha(2) \tag{2.9}$$

$$^{(4)}\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[a(1)b(2) - a(2)b(1)\right]\beta(1)\beta(2) \tag{2.10}$$

L'algèbre de spin permet de montrer que ces fonctions d'onde sont fonctions propres de S^2 avec une valeur propre égale à 2 correspondant donc à des états *triplets*.

Si l'on construit maintenant les fonctions d'onde pour les arrangements électroniques (5) et (6) de la **Figure 1**, les déterminants suivants sont obtenus:

$$^{(5)}\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2) - a(2)\beta(2)b(1)\alpha(1)\right] \quad (2.11)$$

$$^{(6)}\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[a(1)\alpha(1)b(2)\beta(2) - a(2)\alpha(2)b(1)\beta(1)\right] \quad (2.12)$$

On peut aisément montrer que ces fonctions d'onde ne sont pas fonctions propres de l'opérateur S^2. On parle alors de « contamination de spin ». En fait, seules certaines combinaisons linéaires des déterminants et pourront être des fonctions propres de S^2 (fonctions d'onde multi-déterminantales, deux déterminants dans ce cas). Ainsi, la combinaison suivante constitue la fonction d'onde correcte (fonction propre de S^2) pour décrire un état singulet à couche ouverte (SCO) :

$$^{SCO}\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[^{(5)}\Psi - ^{(6)}\Psi\right] \quad (2.13)$$

soit,

$$^{SCO}\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[a(1)b(2) + a(2)b(1)\right]\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right] \quad (2.14)$$

La combinaison linéaire avec un signe + dans l'équation (2.13) correspond à la fonction d'onde triplet.

2.2 Description de biradicaux singulets dans la méthode CBS-QB3

La description (approximative) de biradicaux SCO avec des méthodes mono-déterminantales est en général faite en utilisant des méthodes Hartree-Fock ou DFT dites « non - restreintes » (voir Annexe 1). Signalons que pour obtenir une convergence vers un biradical, et non vers un singulet à couche fermé, la symétrie de spin doit être brisée (mot-clé GUESS=MIX dans le logiciel Gaussian03). Les approches non-restreintes posent de nombreux problèmes (contamination de spin en particulier) qui ont souvent été décrits et analysés dans la littérature. La discussion est toujours ouverte, mais il existe un consensus sur certains points qui sont évoqués ci-dessous.

Considérons tout d'abord l'optimisation de géométrie. Dans la méthode CBS-QB3, celle–ci est effectuée au niveau de calcul DFT (B3LYP/cbsb7). Dans de travaux récents, il a été montré que les géométries obtenues pour des biradicaux SCO (avec des centres radicalaires distincts) avec la théorie DFT non – restreinte (unrestricted DFT ou UDFT) étaient en bon accord avec celles obtenues à des niveaux de calculs plus sophistiqués, prenant en compte la corrélation statique [*Grafenstein et al. (2000)* et *(2002)*, *Schreiner et Prall (1999)*].

En ce qui concerne le calcul de l'énergie, le problème est plus délicat. Pour un SCO, la contamination de spin dans une approche de type spin non-restreint est souvent proche de 1, ce qui traduit un mélange singulet-triplet de presque 50%. Nous verrons dans le paragraphe suivant comme l'énergie du singulet peut être estimée dans ces conditions. Il est cependant important de remarquer ici qu'une contamination de spin aussi importante n'est pas

correctement traitée dans la méthode CBS-QB3 standard [*équation (2.6)*]. Une erreur systématique de 6 kcal/mol environ apparaît dans les énergies issues de CBS-QB3 à cause de cette correction :

$$\Delta E(spin) = -9{,}54 m E_H (\langle S^2_{SCO} \rangle_{calcul} - \langle S^2 \rangle_{théorique}) \cong -9{,}54 m E_H (1-0) \cong 6 \ \ kcal/mol \ .$$

Dans un article récent, *Wood et al. (2006)* ont proposé une modification de la méthode CBS-QB3 standard le cas d'espèces fortement contaminées. Ces auteurs ont proposé une approche de spin restreint pour les systèmes à couche ouverte (Restricted Open-shell (RO)) couplée à l'approche CBS-QB3 pour supprimer la contamination de spin pour n'importe quel système moléculaire à couche ouverte. La méthode ROCBS-QB3 permet d'obtenir de bons résultats sur les espèces étudiées dans le travail de Wood *et al.* ; cependant cette méthode ne permet pas de décrire des biradicaux avec des centres radicalaires séparés (les électrons célibataires se trouvent sur deux atomes différents dans la molécule).

De tels biradicaux sont non seulement impliqués dans les processus de combustion et de pyrolyse, mais également dans des processus d'oxidation partielle, de craquage, et dans les réactions photochimiques. *Pederson et al. (1994)* ont réussi à mettre en évidence expérimentalement de tels biradicaux à l'aide de techniques laser femto-seconde et ont pu montrer qu'ils étaient des intermédiaires réactionnels « stables » des réactions d'amorçage unimoléculaire du cyclopropane et du cyclobutane. Dès lors, il apparaît nécessaire de modifier la méthode CBS-QB3 pour permettre une description correcte de ces espèces biradicalaires.

Dans ce travail nous avons entrepris de modifier le terme de correction pour la contamination de spin dans la méthode CBS-QB3. Notre approche s'appuie sur des biradicaux SCO avec des centres radicalaires séparés par au moins un groupe CH_2. Dans des cas différents il n'est pas attendu que la méthode CBS-QB3 fonctionne. La correction que nous proposons contient un seul paramètre qui a été optimisé pour que la méthode CBS-QB3 reproduise des écarts d'énergie entre les états singulets et triplets calculés au niveau CASSCF pour douze biradicaux hydrocarbonés. Les écarts singulet-triplet des biradicaux de référence ont été calculés au niveau CASSCF(4,4)/6-311G(d,p) sur des géométries optimisées à ce niveau de calcul. Dans le calcul CASSCF, les vecteurs propres de la matrice CI ont été contrôlés afin de vérifier que les configurations correspondaient aux états triplets et singulets. Autrement dit, le poids de chaque déterminant dans la fonction d'onde a été inspecté : pour un triplet 99% de la fonction d'onde est décrit par un seul déterminant (de configuration triplet) et pour un SCO la fonction d'onde totale est la combinaison de deux déterminants singulets.

Les enthalpies de formation de 22 biradicaux ont été calculées avec la méthode CBS-QB3 modifiée et comparées à des estimations basées sur des résultats expérimentaux ou des calculs semi-empiriques.

2.3 Procédure de paramétrisation

Comme nous l'avons déjà souligné, un calcul avec un seul déterminant pour un SCO, dans une approche de symétrie de spin brisée, conduit à une fonction d'onde où les états singulets et triplets sont mélangés. La méthode dite de *somme* est souvent utilisée pour obtenir l'énergie du singulet « pur », à condition de connaître l'énergie du triplet [*Ziegler et al. (1977), Cramer et al. (1995)*] :

$$E_{SCO} = xE_S + (1-x)E_T \tag{2.15}$$

où E_{SCO} est l'énergie d'un biradical SCO avec une fonction d'onde à un déterminant calculée dans l'approximation de symétrie de spin brisée, E_T et E_S sont respectivement les énergies des états triplets et singulets et x est déterminé par les valeurs de $\left\langle S^2 \right\rangle$ correspondantes :

$$\left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_{SCO} = x\left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_S + (1-x)\left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_T \tag{2.16}$$

Dans de nombreux cas, et en particulier pour les biradicaux hydrocarbonés, $\left\langle S^2 \right\rangle_{SCO}$ est proche de 1, et $\left\langle S^2 \right\rangle_T$ est proche de 2, de telle sorte que x est proche 0,5. Ceci mène à l'approximation appelée 50:50 (état moitié singulet moitié triplet) permettant d'obtenir l'énergie d'un singulet « pur » que nous appliquons dans notre travail :

$$E_S = 2E_{SCO} - E_T \tag{2.17}$$

Si l'on considère désormais un calcul CBS-QB3 pour un SCO, l'énergie standard notée E_{SCO}^{CBSQB3} contient la correction de contamination de spin définie dans l'équation (2.6). Dans notre approche, cette correction est supprimée et remplacée par un terme chargé de corriger l'énergie 50:50 singulet-triplet. Dès lors la nouvelle énergie E_{SCO}^{CBSQB3} est définie par :

$$E_{SCO}^{CBSQB3} = E_{SCO,non-corr}^{CBSQB3} + Y\left(\left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_{SCO} - 1\right) \tag{2.18}$$

où $E_{SCO,non-corr}^{CBSQB3}$ est l'énergie d'un calcul CBS-QB3 sans la correction de contamination de spin de l'équation (2.6) (soit l'équation (2.1) sans le terme $\Delta E(spin)$) et Y est un paramètre empirique à déterminer. L'énergie d'un pur singulet peut être obtenue à partir de l'équation (2.17) :

$$E_S^{CBSQB3} = 2E_{SCO}^{CBSQB3} - E_T^{CBSQB3} \tag{2.19}$$

et l'écart singulet-triplet peut être calculé par :

$$\Delta E_{S-T}^{CBSQB3} = E_S^{CBSQB3} - E_T^{CBSQB3} \tag{2.20}$$

soit en utilisant l'équation (2.19) :

$$\Delta E_{S-T}^{CBSQB3} = 2(E_{SCO}^{CBSQB3} - E_{T}^{CBSQB3}) \quad (2.21)$$

Les équations (2.18) et (2.21) fournissent une méthode pour obtenir le paramètre *Y* en imposant à ΔE_{S-T}^{CBSQB3} d'être le plus proche possible de l'écart singulet-triplet au niveau de calcul CASSCF, noté ΔE_{S-T}^{CASSCF}, pour des composés de référence. En d'autres termes, la valeur de Y recherchée doit minimiser la quantité suivante :

$$\Delta E_{S-T}^{CASSCF} - 2(E_{SCO}^{CBSQB3} - E_{T}^{CBSQB3}) \quad (2.22)$$

Les modèles de biradicaux SCO utilisés pour optimiser le paramètre Y sont présentés sur la **Figure 2**. La valeur optimale du coefficient *Y* obtenue pour l'équation (2.18) est ***Y* = -0.031**.

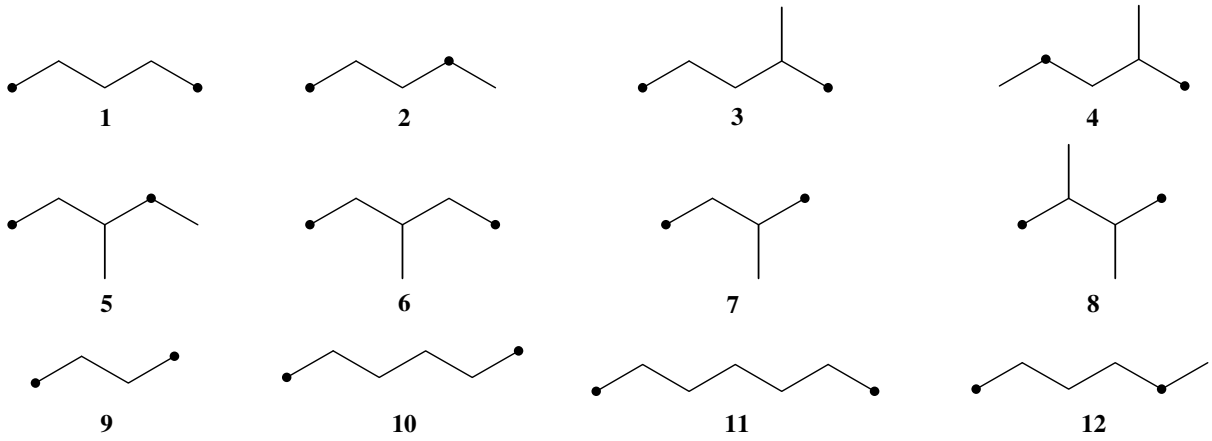


Figure 2 : biradicaux de référence considérés dans nos calculs.

Le **Tableau 2** et la **Figure 3** comparent les écarts singulets-triplets obtenus suivant chacun des cas suivants :

a) La méthode de somme n'est pas appliquée pour obtenir l'énergie des SCO et la correction de contamination de spin standard de CBS-QB3 est employée (à la fois pour les états singulets et triplets)
b) Les énergies des états singulets sont obtenues à partir de la méthode de somme [*équation (2.19)*] et en utilisant $Y = 0$ dans l'équation (2.18). Les énergies des états triplets sont calculées avec la méthode CBS-QB3 standard.
c) Même méthode que b) mais en utilisant la valeur de *Y* optimisée : $Y = -0.031$.

Tableau 2 : Écarts singulets-triplets calculés aux niveaux CASSCF(4,4)/6-311G(d,p) et CBS-QB3 pour les biradicaux C_nH_{2n} de la Figure 11. Les calculs CBS-QB3 sont effectués pour les différents cas (a), (b) et (c) pour l'état singulet, tels que définis dans le texte. Les valeurs de $<S^2>_{SCO}$ correspondent aux calculs CBS-QB3. k représente le nombre de groupes CH_2 séparant les centres radicalaires.

Biradical	n	k	ΔE_{S-T}^{CASSCF}	ΔE_{S-T}^{CBSQB3}			CBS-QB3
				(a) Standard	(b) Y=0	(c) Y=-0.031	$\left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_{SCO}$
1	5	3	-1,26	-5,87	0,48	-0,33	1,0210
2	5	2	-0,48	-5,67	0,92	-0,03	1,0244
3	6	3	-0,61	-5,89	0,45	-0,38	1,0221
4	6	2	-0,35	-5,35	1,59	0,56	1,0264
5	6	2	0,00	-5,13	2,03	0,98	1,0269
6	6	3	-0,16	-5,83	0,58	-0,30	1,0226
7	5	2	-1,18	-6,54	0,38	-0,11	1,0125
8	6	2	-2,42	-7,25	-2,43	-2,71	1,0071
9	4	2	-0,96	-5,82	0,51	-0,08	1,0152
10	6	4	-0,19	-5,45	1,37	0,37	1,0258
11	7	5	0,39	-5,13	2,02	0,99	1,0266
12	6	3	-0,47	-5,60	1,06	0,12	1,0242

Les valeurs de $\left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_{SCO}$ au niveau CBS-QB3, dans le **Tableau 2**, sont toutes proches de l'unité pour l'ensemble des biradicaux.

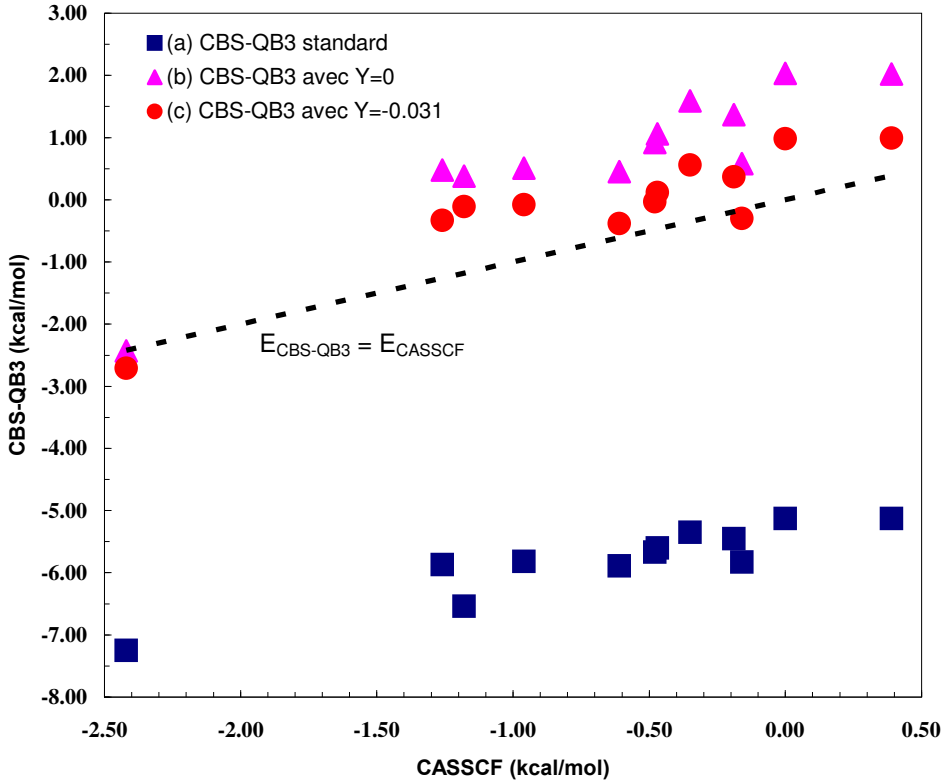


Figure 3 : Comparaison des écarts singulets-triplets obtenus au niveau CBS-QB3 selon les cas (a), (b) et (c) pour l'état singulet.

Comme attendu, les écarts singulets-triplets obtenus dans le cadre de l'approximation (a) sont tous surestimés (systématiquement) par rapport aux écarts CASSCF, à cause de la correction de contamination de spin standard (les singulets sont artificiellement trop stables). L'approximation (b) a été utilisée par quelques auteurs [*Wijaya et al. (2003) ; Coote et al. (2002)*] dans le cas de doublets souffrant d'une large contamination de spin. Il apparaît que cette approximation améliore les valeurs des écarts mais tend à inverser l'ordre de stabilité entre les états singulet et triplet. L'utilisation du paramètre proposé dans ce travail (approximation (c)) améliore substantiellement les calculs : dans tous les cas, les écarts d'énergie sont plus proches des valeurs CASSCF.

On peut noter ici que pour les systèmes possédant un faible écart singulet-triplet, l'amplitude de la correction de contamination de spin pour le singulet peut être plus grande que la correction correspondante de la méthode de somme. Dans ce cas, E_{SCO}^{CBSQB3} dans l'équation (2.18) pourrait constituer une bonne approximation de l'énergie de l'état singulet.

Dans le **Tableau 2**, on peut remarquer également que les erreurs diminuent avec k, le nombre de groupe CH_2 séparant les centres radicalaires. Cette tendance reste à confirmer étant donnée que seul des biradicaux avec $k = 4$ et $k = 5$ ont été étudiés. Ces erreurs sont approximativement de 1,1 ; 0,9 ; 0,6 et 0,6 kcal/mol pour respectivement $k = 2$, 3, 4 et 5.

2.4 Validation de la méthode : enthalpie de formation des biradicaux

La précision de la méthode CBS-QB3 modifiée est testée en comparant les enthalpies de formation calculées à des enthalpies de formation estimées à partir de Energies de Liaison (EdL). Ainsi, pour les biradicaux C_nH_{2n} de la **Figure 2**, la réaction suivante est écrite :

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow \bullet C_nH_{2n}\bullet + 2\ H\bullet \qquad (2.23)$$

où C_nH_{2n+2} est un alcane linéaire ou branché et $\bullet C_nH_{2n}\bullet$ est le biradical correspondant. L'enthalpie de réaction est égale à deux fois l'EdL d'une liaison C-H et l'enthalpie de formation peut être calculée, à 298 K, à partir de :

$$\Delta_f H_{(C_nH_{2n})} = 2EdL + \Delta_f H_{(C_nH_{2n}+2)} - 2\Delta_f H_{(H)} \qquad (2.24)$$

Une expression équivalente peut être obtenue pour d'autres biradicaux contenant au moins un hétéroatome. Les biradicaux présentés sur la **Figure 4**, sont ceux que nous avons choisis pour des tests complémentaires de notre modification de la méthode CBS-QB3.

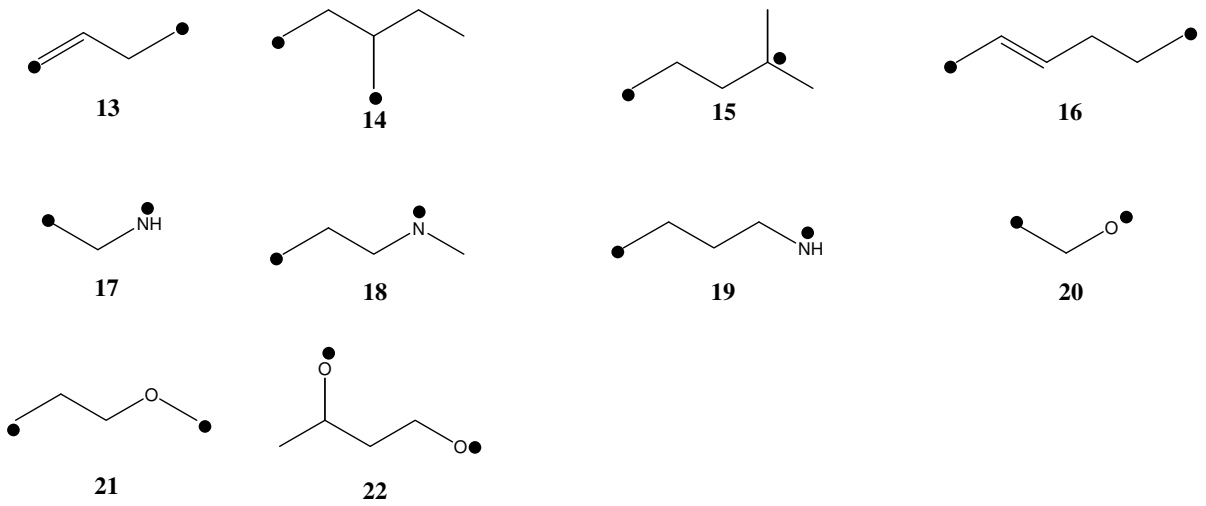


Figure 4 : Biradicaux choisis pour tester la méthode CBS-QB3 modifiée.

La méthode des EdL permet d'obtenir une bonne approximation de l'enthalpie de formation de biradicaux, à condition que l'interaction entre les deux centres radicalaires soit faible. Cette méthode est régulièrement utilisée en modélisation et figure dans les logiciels d'estimation des grandeurs thermodynamiques tels que THERGAS [*Muller et al. (1995)*] et THERM [*Ritter et Bozzelli (1991)*]. Les valeurs expérimentales ou recommandées des EdL pour les liaisons C-H (primaire, secondaire et tertiaire), O-H et N-H sont tirées de Luo (2003). Les enthalpies de formation des alcanes C_nH_{2n+2} (et des molécules impliquant des hétéro-atomes) et H, sont obtenues de « **NIST chemistry webbook »** [*NIST (2005)*] ou à partir du logiciel THERGAS.

Le calcul des enthalpies de formation à partir des méthodes de chimie quantique est expliqué en détail dans la suite de ce chapitre (§ 3). Pour rendre ces grandeurs thermodynamiques plus précises, des réactions *isodesmiques* peuvent être utilisées. Cette

méthode est exposée en détail plus loin dans le manuscrit (§ 3.2). Plusieurs réactions isodesmiques ont été écrites pour déterminer l'enthalpie de formation d'un biradical et une valeur moyenne de $\Delta_f H°$ a été calculée. Les enthalpies de formation obtenues à partir de cette méthode sont ainsi plus précises.

Tableau 3 : Comparaison entre les enthalpies de formation calculées à partir des EdL et les calculs théoriques au niveau CBS-QB3 modifié (obtenues à partir de réactions isodesmiques) pour les biradicaux de la Figure 11 et de la Figure 13. Valeurs en kcal/mol, à 298 K.

Biradicaux (références)	$\Delta_f H°$		Biradicaux (tests)	$\Delta_f H°$	
	EdL	ce travail		EdL	ce travail
1	62,6	62,3	*13*	104,9	103,8
2	60,8	59,5	*14*	55,2	56,7
3	55,9	56,1	*15*	49,0	49,4
4	54,3	53,2	*16*	71,4	69,7
5	54,9	53,8	*17*	86,9	87,1
6	56,6	55,4	*18*	82,5	81,0
7	60,7	60,5	*19*	75,6	76,1
8	55,1	52,6	*20*	45,5	46,4
9	67,6	67,8	*21*	36,0	36,5
10	57,6	58,3	*22*	-0,3	1,7
11	52,7	53,7			
12	54,7	54,8			
Erreur moyenne		-0,5			0,2
Variance		1,0			1,5
Ecart type		1,0			1,2

Les calculs au niveau CBS-QB3 (modifié) et les résultats basés sur les EdL, à la fois pour les biradicaux de référence (**Figure 2**) et pour les biradicaux « test » (**Figure 4**), sont en très bon accord. Bien que le nouveau paramètre soit optimisé sur des biradicaux de référence hydrocarbonés, les résultats pour les biradicaux possédant des hétéroatomes (17-22) sont également très satisfaisants. La variance (déviation absolue moyenne) entre les valeurs calculées dans ce travail et les valeurs basées sur les EdL est seulement de 1,0 kcal/mol pour les biradicaux de référence et de 1,5 kcal/mol pour biradicaux tests. Les résultats pour les biradicaux hétéroatomiques sont très satisfaisants y compris pour les biradicaux séparés par un seul groupe CH_2 (17, 20). Le biradical trimethylène $\bullet CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet$, analogue aux biradicaux 17 et 20, n'a pu être optimisé à cause d'une instabilité importante à ce niveau de calcul (l'optimisation mène systématiquement au cyclopropane). Des systèmes biradicalaires (SCO) avec les deux centres radicalaires sur un seul atome (par exemple CH_2) ou sur deux atomes liés n'ont pas été testés, cependant on peut s'attendre à ce que la méthode CBS-QB3 ne soit pas précise pour ces structures à cause d'une trop forte interaction entre les électrons célibataires. Au contraire on peut s'attendre à des résultats de qualité similaire à ceux

présentés dans le **Tableau 3** pour des biradicaux avec des centres radicalaires éloignés car les écarts singulets-triplets (et donc les erreurs associées à l'approximation 50 :50) diminuent.

Ce travail a permis d'établir un nouveau terme pour la correction associée à la contamination de spin dans la méthode CBS-QB3. Ce nouveau terme $\Delta E_{spin} = -0.031$ ($\langle S^2 \rangle$ - 1) est applicable pour décrire des biradicaux avec des centres radicalaires séparés par au moins un groupe CH_2, décrit dans une approche de symétrie de spin brisée. Ce terme de correction a été établi pour des biradicaux hydrocarbonés mais des tests sur des biradicaux complémentaires nous ont permis de vérifier sa validité sur des biradicaux stabilisés par résonance (16), vinyliques (13) et hétéroatomiques (17-22).

Cette méthode CBS-QB3 modifiée permet, d'une part, de reproduire des écarts singulets-triplets calculés avec une méthode multi-configurationnelle telle que CASSCF et d'autre part de reproduire des enthalpies de formation estimées à partir de grandeurs expérimentales. Cette modification étend considérablement le champ d'application de la méthode CBS-QB3, particulièrement pour des réactions atmosphériques ou de combustion.

Notre modification de CBS-QB3 est actuellement la seule méthode publiée, [*Sirjean et al. (2007)*] optimisée pour décrire des biradicaux SCO avec une méthode composite de haut niveau.

3 Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques

Jusqu'ici, nous avons décrit la méthode CBS-QB3 qui permet d'obtenir l'*énergie électronique* d'une molécule. Les grandeurs thermodynamiques sont des grandeurs macroscopiques qui concernent un ensemble de molécules. Une connexion entre le microscopique et le macroscopique est possible à l'aide de la thermodynamique statistique. Une introduction plus détaillée à la thermodynamique statistique est proposée dans le **paragraphe 2** de l'**Annexe 1**. Nous rappelons simplement ici qu'en mécanique statistique il existe une fonction fondamentale appelée *fonction de partition*, à partir de laquelle toutes les fonctions macroscopiques (par exemple la capacité calorifique Cv, l'enthalpie H, l'entropie S) peuvent être calculées. Pour l'ensemble canonique (le nombre de particules N, le volume V, et la température T sont constants), la fonction de partition s'écrit :

$$Q(N,V,T) = \sum_i e^{-E_i(N,V)/k_B T} \tag{2.25}$$

où la somme porte sur tous les états possibles d'énergie *i* du système possédant une énergie E_i et k_B est la constante de Boltzmann ($1.3806.10^{-23}$ J K $^{-1}$).

Pour un système macroscopique, Q est une fonction extrêmement complexe impliquant un nombre très important de niveaux d'énergie. Pour calculer les fonctions de partition, des approximations doivent être faites (cf. § 2. Annexe 1). Dans l'hypothèse du gaz idéal, en particulier, on peut se limiter à prendre en compte uniquement les niveaux énergétiques moléculaires, dont la fonction de partition q est calculée comme le produit des fonctions de partition électronique, translationnelle, rotationnelle, et vibrationnelle, soit :

$$q = q_{elec} q_{trans} q_{rot} q_{vib} \tag{2.26}$$

Il faut donc calculer chacun de ces termes pour obtenir la fonction de partition totale. En ce qui concerne qvib, un calcul des fréquences de vibration est réalisé mais quelques corrections sont nécessaires afin obtenir des grandeurs thermodynamiques précises, comme nous le décrivons ensuite.

3.1 Corrections apportées à la fonction de partition

3.1.1 Facteur d'échelle

La première correction apportée à la fonction de partition de vibration consiste à multiplier les fréquences de vibration calculées par un facteur déterminé de façon empirique. Il a été observé, pour un niveau de calcul donné, que les valeurs des fréquences de vibration calculées différaient des valeurs expérimentales. Cette déviation est presque systématique et peut donc être corrigée en multipliant les fréquences de vibrations par un facteur constant, pour un niveau de calcul et une base donnée.

La déviation des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales est principalement due aux différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ainsi un niveau de calcul décrivant pauvrement l'énergie de corrélation avec une petite base entraînera des erreurs importantes sur la géométrie optimisée (par rapport à la géométrie réelle), ce qui impliquera également des erreurs sur les fréquences de vibrations calculées (dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées, donc la géométrie). Scott et Radom (1996) ont déterminé les facteurs d'échelle pour huit différents niveaux de calculs, sur une base de donnée de 122 molécules.

On peut remarquer que la correction des fréquences de vibration par un facteur d'échelle corrige du même facteur l'énergie de vibration de point zéro (voir **Annexe 1**, **§ 2.1**).

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.

3.1.2 Vibrations de basse fréquence

Les vibrations caractérisées par une basse fréquence de vibration, tendant vers zéro, contribuent à introduire des erreurs dans le calcul des grandeurs thermodynamiques à partir des fonctions de partition.

Lorsque la fréquence d'une vibration donnée tend vers zéro, il apparaît qu'elle cesse de contribuer à l'énergie vibrationnelle de point zéro. En revanche, lorsqu'une vibration particulière tend vers zéro, la limite de l'énergie interne U_{vib} tend vers RT, et la limite de S_{vib} tend vers l'infini (cf. **Annexe 1**, **§ 2.2.iv**). Il apparaît donc qu'une incertitude sur la valeur d'une basse fréquence peut conduire à une erreur importante sur l'entropie. Malheureusement, c'est précisément pour les vibrations de basse fréquence que l'approximation harmonique donne les moins bons résultats.

Typiquement, ces modes de vibration de basses fréquences sont des torsions autours de liaisons simples caractérisées par des barrières de rotation très petites ou nulles. Ces torsions sont connues sous le nom, respectivement, de rotors empêchés et de rotors libres.

Le terme rotor libre est utilisé pour décrire des torsions possédants une barrière de rotation inférieure à k_BT (~ 2 kcal/mol à 300K). Dans le cas de ces rotors, la contribution à l'énergie interne est :

$$U_{rotor\ libre} = \frac{1}{2}RT \tag{2.27}$$

et la contribution à l'entropie est donnée par :

$$S_{rotor\ libre} = R\left\{\ln\left[\frac{(8\pi^3 I_{\text{int}} k_B T)^{1/2}}{\sigma_{\text{int}} h}\right] + \frac{1}{2}\right\} \tag{2.28}$$

où σ_{int} et I_{int} sont respectivement le nombre de symétrie réduit (symétrie interne) et le moment d'inertie réduit du rotor libre. Plus de détails peuvent être trouvés dans le travail de Pitzer et Gwin (1942).

Le terme de rotor empêché s'applique aux torsions caractérisées par une barrière de l'ordre de k_BT. Pitzer et Gwin ont également déterminé des tables pour les contributions thermodynamiques de ce type de rotors qui peuvent être décrit par le potentiel de torsion suivant :

$$E_{rotor\ empêché} = \frac{1}{2}V(1-\cos\sigma_{\text{int}}\theta) \tag{2.29}$$

où V est la hauteur de la barrière de torsion et θ l'angle de torsion. Cette méthode est nécessaire pour obtenir des valeurs d'entropie de bonne qualité.

Si la barrière de torsion est largement supérieure à k_BT, alors l'approximation de l'oscillateur harmonique est valable pour n'importe quelle vibration.

Dans ce travail nous avons pris en compte les vibrations de basse fréquence associées aux rotors. Le terme *traitement des rotors* est couramment employé. Un traitement automatique de ces rotors est possible dans le logiciel Gaussian03 via le mot clé *HinderedRotor*. Ce traitement, basé sur le travail d'Ayala et Schlegel (1998), permet d'identifier les basses fréquences automatiquement et de corriger les rotors correspondant à l'aide des tables de Pitzer et Gwin.

Dans ce travail toutes les espèces étudiées ont été traitées pour les rotors en utilisant la procédure automatique implémentée dans Gaussian03.

3.2 Calcul des enthalpies de formation

Dans ce travail nous avons choisi de calculer systématiquement les enthalpies de formation standard ($\Delta_f H°$) des différentes espèces calculées à l'aide de la méthode des réactions isodesmiques. Nos résultats ont été systématiquement comparés aux valeurs expérimentales disponibles ou aux estimations obtenues à l'aide du logiciel THERGAS.

La méthode des réactions isodesmiques permet de calculer une enthalpie de formation en considérant une équation chimique équilibrée :

$$m\mathrm{A} + n\mathrm{B} = r\mathrm{C} + s\mathrm{D} \tag{2.30}$$

où A, B, C et D sont des espèces chimiques, et m, n, r et s sont les coefficients stoechiométriques. L'enthalpie de réaction $\Delta_r H°$ est définie comme la différence entre l'enthalpie standard de formation des produits et l'enthalpie standard de formation des réactifs. Pour la réaction de l'équation (2.30), $\Delta_r H°$ (à 298 K) est donc :

$$\Delta_r H^0_{298} = \left[r\Delta_f H^0_{298}(C) + s\Delta_f H^0_{298}(D)\right] - \left[m\Delta_f H^0_{298}(A) + n\Delta_f H^0_{298}(B)\right] \tag{2.31}$$

Le calcul issu de Gaussian permet d'accéder à une enthalpie ne correspondant pas à une enthalpie de formation. Cependant, cette enthalpie « apparente » peut être utilisée de la même manière pour calculer une enthalpie de réaction. On peut donc écrire :

$$\Delta_r H^0_{298} = \left[rH_{298}(C) + sH_{298}(D)\right] - \left[mH_{298}(A) + nH_{298}(C)\right] \tag{2.32}$$

où H_{298} est la quantité obtenue avec un calcul théorique (énergie électronique calculée au niveau CBS-QB3 et calcul de fréquence au niveau B3LYP/cbsb7 dans ce travail).

Dès lors, on peut identifier les équations (2.31) et (2.32), et si les enthalpies de formation sont connues (expérimentalement) pour toutes les espèces sauf une (par exemple B), son enthalpie de formation peut être déterminée par :

$$\Delta_f H^0_{298}(B) = -\frac{1}{n}\left\{\begin{array}{l}\left[rH_{298}(C) + sH_{298}(D)\right] - \left[mH_{298}(A) + nH_{298}(B)\right] \\ -\left[r\Delta_f H^0_{298}(C) + s\Delta_f H^0_{298}(D)\right] + m\Delta_f H^0_{298}(A)\end{array}\right\} \tag{2.33}$$

Cette méthode permet d'obtenir des résultats d'une grande précision car la réaction équilibrée (2.30) est construite de telle sorte que le nombre et le type de liaisons soient identiques pour les réactifs et les produits (d'où le nom isodesmique). Dans ce cas une grande partie des erreurs systématiques dues à la méthode de calcul quantique s'annulent dans le calcul de l'enthalpie de réaction de l'équation (2.32). La précision dépend dès lors de la précision des enthalpies de formation expérimentales utilisées pour les espèces de référence A, C et D.

Dans ce travail chaque enthalpie de formation calculée provient de plusieurs réactions isodesmiques (3 à 5) conduisant à une valeur moyenne d'enthalpie de formation. Les valeurs expérimentales d'enthalpies de formation sont principalement tirées de NIST (2005) ou de la littérature.

3.3 Cinétique de réaction et constantes de vitesse

Cette dernière partie décrit comment les constantes de vitesse ont été calculées à partir d'une démarche systématique. Le calcul des constantes de vitesse est effectué à plusieurs températures à partir de la Théorie de l'Etat de Transition (TST). Une loi d'Arrhenius à trois paramètres sur ces données est alors déduite. Les constantes élémentaires calculées à partir de la TST sont corrigées de deux façons :

- de façon empirique, en prenant en compte les enthalpies de réaction isodesmiques dans le calcul des énergies d'activation (E_a),
- de façon théorique en prenant en compte l'effet tunnel (caractéristique des particules quantiques) pour les réactions impliquant un atome d'hydrogène.

3.3.1 Théorie de l'état de transition

Cette partie constitue un bref rappel à cette théorie, plus de détails peuvent être trouvés dans les ouvrages de références suivants : Scacchi et al. (1996) et Laidler (1981).

Si l'on considère un processus chimique élémentaire du type A + B → C + D, la vitesse instantanée de réaction peut être écrite comme :

$$r = k[A][B] \tag{2.34}$$

où k est la constante de vitesse, et [X] la concentration de l'espèce X. Si k est connue, la concentration des diverses espèces à un temps donné peut être calculée à partir des concentrations initiales. La théorie de l'état de transition permet de calculer cette constante de vitesse.

Le fait de considérer que les réactions se déroulent sur une surface d'énergie potentielle sans changement d'état électronique permet de considérer deux types de réactions élémentaires : unimoléculaire (A↔B) et bimoléculaire (A + B ↔ C).

La théorie de l'état de transition postule qu'une réaction chimique s'effectue d'un minimum en énergie vers un autre minimum via un intermédiaire maximum sur la SEP. L'état de transition est la configuration d'une molécule qui sépare les réactifs et les produits sur la surface. La réaction s'effectue au travers d'une coordonnée de réaction, habituellement prise comme négative du coté des réactifs, positive du coté des produits et nulle pour l'état de transition. La coordonnée de réaction mène des réactifs aux produits suivant un chemin réactionnel où l'énergie est la plus basse possible, et l'état de transition est le point de la SEP où l'énergie est maximale. Dans le cas général d'une surface multidimensionnelle, un TS est un point selle d'ordre un sur la SEP, c'est-à-dire un maximum le long de la coordonnée de réaction et un minimum dans toutes les autres directions.

La théorie de l'état de transition postule que la distribution de l'énergie est à l'équilibre pour tous les états quantiques possibles, pour tous les points le long de la coordonnée de réaction. La probabilité de trouver une molécule dans un état quantique donné est proportionnelle à une distribution de Boltzmann : $e^{-\Delta E/k_B T}$. En considérant que les molécules

à l'état de transition sont en équilibre avec les réactifs, la constante de vitesse macroscopique s'écrit :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right) \tag{2.35}$$

où $\Delta S^{\neq}$ est l'entropie d'activation (définie par S_{TS} - $S_{réactif}$) et $\Delta H^{\neq}$ est l'enthalpie d'activation (définie par H_{TS} - $H_{réactif}$). L'ensemble de ces grandeurs est accessible à partir d'un calcul ab initio.

Il apparaît que $\Delta H^{\neq}$ dépend uniquement des énergies électroniques calculées et des corrections thermiques. Nous avons vu précédemment que les enthalpies de formation sont estimées à l'aide de réactions isodesmiques permettant une amélioration des résultats obtenus, et donc des enthalpies de réaction. Dans ce travail les enthalpies d'activation ont également été pondérées par ces valeurs d'enthalpies de réaction.

3.3.2 Prise en compte de $\Delta_r H$ dans l'énergie d'activation

Si l'on considère un chemin réactionnel d'un réactif à un produit via un état de transition, il apparaît que l'enthalpie de réaction est liée aux enthalpies d'activation (**Figure 5**) selon la relation :

$$\Delta_r H = \Delta H^{\neq}_{1,elec} - \Delta H^{\neq}_{-1,elec} \tag{2.36}$$

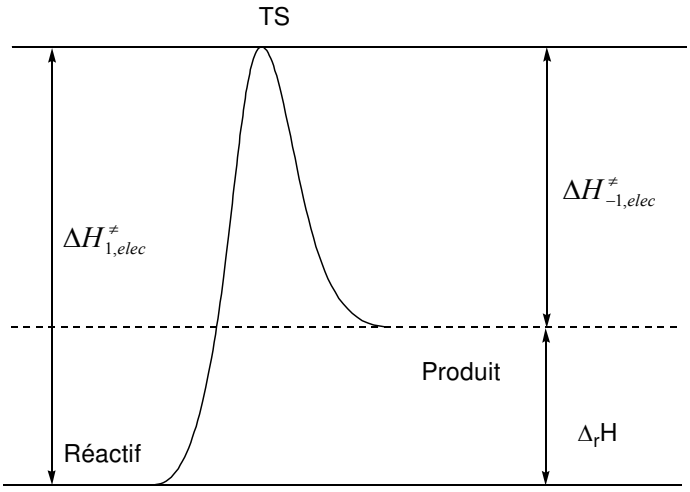


Figure 5 : Relation entre enthalpies d'activation et enthalpie de réaction (réaction endothermique).

Dès lors, l'enthalpie d'activation $\Delta H^{\neq}$(réactif $\rightarrow$ produit) peut être calculée en prenant en compte $\Delta_r H$:

$$\Delta H^{\neq}(R \rightarrow P) = \left(\Delta H^{\neq}_{1,elec} + \Delta H^{\neq}_{-1,elec} + \Delta H_r\right)/2 \tag{2.37}$$

et $\Delta H^{\neq}$(produit $\rightarrow$ réactif) :

$$\Delta H^{\neq}\left(P \rightarrow R\right) = \left(\Delta H^{\neq}_{-1}(elec) + \Delta H^{\neq}_{1}(elec) - \Delta H_{r}\right)/2 \qquad (2.38)$$

où $\Delta H^{\neq}_{1,elec}$ et $\Delta H^{\neq}_{-1,elec}$ sont les enthalpies d'activation des réactions directes et inverses, calculée à partir des énergies électroniques et des corrections thermiques. $\Delta_r H$ correspond à l'enthalpie de réaction calculée à partir des réactions isodesmiques. L'utilisation des équations (2.37) et (2.38) permet d'obtenir des résultats plus précis, et assure une cohérence entre grandeurs cinétiques et grandeurs thermodynamiques.

Dans ce travail, toutes les constantes de vitesse présentées ont été calculées avec une énergie d'activation pondérée par l'enthalpie de réaction isodesmique suivant la procédure exposée ci-dessus. Comme les constantes *k* [*équation (2.35)*] sont calculées pour différentes températures et qu'une loi Arrhenius modifiée est ajustée sur ces résultats, les enthalpies de réaction ont été recalculées à toutes les températures à l'aide de polynômes NASA [*Kee et al. (1993)*].

3.3.3 Effet tunnel sur la constante de vitesse

L'effet tunnel est un phénomène quantique qui autorise un système quantique, possédant une énergie insuffisante pour franchir une barrière (typiquement un TS), à passer au travers de cette barrière (via un « tunnel ») pour apparaître du coté des produits. Cet effet est pris en compte en multipliant la constante de vitesse par un coefficient *κ(T)* appelé coefficient de transmission :

$$k_{uni} = \kappa(T)\frac{k_b T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right) \qquad (2.39)$$

Le coefficient de transmission *κ(T)* dépend de la température, de la masse de la particule et de la forme de la barrière énergétique entre réactif et produits. *κ(T)* = 1 si l'effet tunnel est négligé.

Un calcul très précis du coefficient de transmission pour un système comprenant de nombreux degrés de liberté est un problème très difficile en mécanique quantique. Une approximation simple consiste à considérer l'effet tunnel uniquement pour le degré de liberté correspondant à la coordonnée de réaction (donc pour un TS, la vibration possédant une fréquence imaginaire).

Dans ce travail nous avons considéré deux formalismes. Le formalisme le plus simple est l'approximation proposée par *Wigner (1932)* où le coefficient de transmission prend la forme suivante :

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24}\left[\frac{h\,\mathrm{Im}(\nu^{\neq})}{k_B T}\right]^2 \qquad (2.40)$$

où $\nu^{\neq}$ est la fréquence imaginaire associée à la coordonnée de réaction. L'approximation de Wigner fonctionne bien si $h\,\mathrm{Im}(\nu^{\neq}) << k_B T$.

Une approximation plus précise pour $\kappa(T)$ a été proposée par Skodje et Truhlar (1981) et s'écrit :

$$\text{Pour } \beta \le \alpha$$
$$\kappa(T) = \frac{\beta\pi/\alpha}{\sin(\beta\pi/\alpha)} - \frac{\beta}{\alpha-\beta}\, e^{\left[(\beta-\alpha)\left(\Delta V^{\neq}-V\right)\right]} \qquad (2.41)$$
$$\text{Pour } \alpha \le \beta$$
$$\kappa(T) = \frac{\beta}{\beta-\alpha}\left[e^{\left[(\beta-\alpha)\left(\Delta V^{\neq}-V\right)\right]} - 1\right]$$

Avec $\alpha = \frac{2\pi}{h\,\mathrm{Im}(\nu^{\neq})}$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et $\nu^{\neq}$ est la fréquence imaginaire associée à la coordonnée de réaction. $\Delta V^{\neq}$ 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 réactifs et produits.

Dans ce travail, pour toutes les réactions impliquant un atome d'hydrogène, le coefficient de transmission $\kappa(T)$ a été systématiquement calculé, soit avec l'approximation de Wigner, soit avec l'approximation de Skodje et Truhlar.

3.3.4 Constantes de vitesse : loi d'Arrhenius modifiée

Jusqu'ici nous avons vu comment calculer une constante de vitesse pour un processus élémentaire à une température donnée :

a) Optimisation du réactif, du produit et de l'état de transition.
b) Calcul de fréquence (multipliée par un facteur d'échelle, et traitement des rotors) pour obtenir $\Delta H^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$.
c) Calcul de enthalpies de formation du réactif et du produit à l'aide de réactions isodesmiques pour obtenir l'enthalpie de réaction.
d) Modification de $\Delta H^{\neq}$, prenant en compte l'enthalpie de réaction isodesmique.
e) Calcul du coefficient $\kappa(T)$ pour prendre en compte l'effet tunnel dans les réactions impliquant H.
f) Enfin, calcul de la constante de vitesse dans le cadre de la TST.

Les données cinétiques ont été obtenues en considérant une loi Arrhenius modifiée de la forme :

$$k = A\,T^{n} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (2.42)$$

Il convient de noter que les réactions étudiées dans ce manuscrit sont des processus unimoléculaires et que de tels processus dépendent de la pression. La TST ne permet pas de prendre en compte les effets de pression sur les constantes de vitesse. Cependant, les molécules mises en jeu dans les réactions étudiées sont des molécules possédant entre 4 et 8 atomes lourds qui sont moins sensibles que les plus petites molécules aux effets de pression. De plus, les paramètres cinétiques obtenus sont utilisés pour des procédés de combustion (moteurs à combustion interne) dont les domaines de pressions sont supérieurs à la pression atmosphérique (> 10 bars). L'utilisation de constantes de vitesse haute pression constitue donc une approximation acceptable pour ce travail.

Références Chapitre 2

Ayala et Schlegel (1998)
P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **108**, 2314 (1998)

Bauschlicher et Partridge (1995)
C.W. Bauschlicher, H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, **103**, 1788 (1995)

Benson (1976)
S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics : Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*. 2nd Edition, Wiley & Sons (1976) New York

Cartensen et al. (2005)
H. Cartensen, C.V. Naik, A.M. Dean, *J. Phys. Chem. A,* **109**, 2264 (2005)

Coote *et al.* (2002)
M.L. Coote, G.P.F. Wood, L. Radom, *J. Phys. Chem. A,* **106**, 12124 (2002)

Cramer (2004)
C.J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2nd edition, Wiley & Sons Ltd (2003), Chichester

Cramer *et al.* (1995)
C.J. Cramer, F.J. Dulles,D.J. Giesen, J. Almlof, *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 165 (1995)

Curtiss et *al.* (1991)
L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **94**, 7221 (1991)

Curtiss *et al.* (1998)
L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7764 (1998)

Da Silva et Bozzelli (2007)
G. Da Silva et J.W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A,* **111**, 7987 (2007)

El Nahas et al. (2006)
A.M. El Nahas, J.W. Bozzelli, J.M. Simmie, M.V. Navarro, G. Black, H.J. Curran, *J. Phys. Chem. A,* **110**, 13618 (2006)

El Nahas et al. (2007)
A.M. El Nahas, M.V. Navarro, J.M. Simmie, J.W. Bozzelli, H.J. Curran, S. Dooley, W. Metcalfe, *J. Phys. Chem. A,* **111**, 3727 (2007)

Frisch *et al.* (2003)
Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O.

Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, et J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

Grafenstein et al. (2000)
J. Gräfenstein, A.M. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, *J. Phys. Chem. A*, **104,** 1748 (2000)

Grafenstein et al. (2002)
J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov, D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.*, **3,** p. 360, (2002)

Grafenstein et Cremer (2001)
J. Grafenstein, D. Cremer, *Mol. Phys.*, **99**, 981 (2001)

Kee et al. (1993)
R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, CHEMKIN II. *A Fortran Chemical Kinetics Pakage for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*. Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B (1993)

Laidler (1981)
K.J. Laidler, *Chemical Kinetics***,** 3rd edition, Harper International Edition, New York (1981)

Luo (2003)
Y.R. Luo, *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*, CRC Press: Boca Raton (2003)

Montgomery et *al.* (1999)
J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski and G.A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **110**, 2822 (1999)

Muller *et al.* (1995)
C. Muller, V. Michel, G. Schacchi, G.M. Côme, J. Chim. Phys., **92**, 1154 (1995)

NIST (2005)
*NIST Chemistry WebBook***:** http://webbook.nist.gov/chemistry

Ochterski *et al.* (1996)
J.W. Ochterski, G.A. Petersson, J.A Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.*, **104**, 2598 (1996)

Pedersen et al. (1994)
S. Pedersen, J.L. Herek and A.H. Zewail. *Science* **266**, 1359 (1994)

Petersson (2001)
G.A. Petersson, Complete Basis Set models for chemical reactivity: from the helium atom to enzyme kinetics, Chapter 4, *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data*, Understanding chemical reactivity Vol. 22, (J. Cioslowski, ed.) Kluwer Academic Publishers (2001), Dordrecht

Pieniazek et Houk (2006)
S.N. Pieniazek, K.N. Houk, *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 1442 (2006)

Pitzer et Gwin (1942)
K.S. Pitzer, W .D. Gwin, *J. Chem. Phys.*, **10**, 428 (1942)

Randolph et Dean (2007)
K.L. Randolph et A.M. Dean, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 4245 (2007)

Ritter et Bozzelli (1991)
Ritter, E. R. and Bozzelli, J. W. THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules. Int. J. Chem. Kinet. **23**, 767 (1991)

Sabbe et al. (2007)
M. K. Sabbe, A.G. Vandeputte, M. Reyniers, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, G.B. Marin, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8416 (2007)

Saeys et al. (2006)
M. Saeys, M. Reyniers, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, G.B. Marin, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 188 (2006)

Scacchi *et al.* (1996)
G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucault, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, Génie des procédés de l'Ecole de Nancy, Technique et documentation, Lavoisier (1996)

Schreiner et Prall (1999)
P.R. Schreiner, M. Prall, *J. Am. Chem. Soc*., **121**, 8615 (1999)

Scott et Radom (1996)
A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem*., **100**, 16502 (1998)

Sirjean *et al.* (2007)
B. Sirjean, R. Fournet, P.A. Glaude, M.F. Ruiz-Lopez, *Chem. Phys. Lett.*, **435**, 152 (2007)

Skodje et Truhlar (1981)
R.T. Skodje, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.*, **85**, 624 (1981)

Wigner (1932)
Wigner, E, Z. *Phys. Chem. B.*, **19,** 203 (1932)

Wijaya *et al.* (2003)
C.D. Wijaya, R. Sumathi, W.H.Jr Green, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 4908 (2003)

Wood *et al.* (2006)
G.P.F. Wood, L. Radom, G.A. Petersson, E.C. Barnes, M.J. Frisch, J.A.Montgomery, Jr. *J. Chem. Phys.*, **125**, 94106 (2006).

Zhu et al. (2007)
L. Zhu, J.W. Bozzelli, L.M. Kardos, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 6361 (2007)

Ziegler *et al.* (1977)
T. Ziegler, A. Rank, E.J. Baerends, *Theoret. Chim. Acta*, **43**, 261 (1977)

CHAPITRE -3-

Amorçages unimoléculaires

Ce chapitre est consacré aux réactions d'amorçage unimoléculaire des cycloalkanes. Plusieurs processus élémentaires sont impliqués dans ces réactions : ouverture du cycle produisant un biradical, décomposition du biradical par recombinaison, dismutation interne ou β-scission. L'ensemble de ces processus est étudié de façon systématique au niveau de calcul CBS-QB3. Les molécules et radicaux sont décrits avec la méthode CBS-QB3 standard tandis que les espèces biradicalaires sont calculées au niveau CBS-QB3 que nous avons modifié pour les biradicaux (cf. **Chapitre 2**). Les grandeurs thermodynamiques et cinétiques sont calculées selon la méthodologie exposée dans le chapitre précédent. Ces valeurs sont comparées aux données expérimentales disponibles dans la littérature ou estimées par des méthodes semi-empiriques.

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux amorçages unimoléculaires d'alcanes monocycliques, du cyclobutane au cyclohexane. Les réactions d'amorçage d'un cyclane polycyclique, le norbornane, sont ensuite envisagées. Après une discussion sur les amorçages unimoléculaires d'alcanes mono et poly cycliques, les réactions d'amorçage unimoléculaire de cycloalcènes sont étudiées, ainsi que leurs réactions concurrentes de décomposition moléculaire.

1. Cyclanes monocycliques

Le cyclopropane et le cyclobutane sont des molécules relativement instables à cause de leur tension de cycle élevée (respectivement 27,7 et 26,8 kcal/mol [*Cohen (1996)*]). Cette instabilité fait qu'il est pratique de travailler avec ces composés dans des études cinétiques expérimentales. De plus, la petite taille de ces molécules favorise l'étude de leurs réactions de décomposition à l'aide des méthodes de la chimie théorique. On dénombre ainsi un grand nombre de travaux consacrés à la décomposition de cyclanes en C_3 et C_4. Par exemple, dans la base de donnée NIST [*NIST (2000)*], pas moins de 37 estimations de constantes de vitesse sont disponibles pour la réaction de décomposition du cyclopropane en propène. Comme nous allons le détailler plus loin, la décomposition thermique du cyclobutane, menant à deux molécules d'éthylène, a également été largement étudiée expérimentalement et théoriquement. Les études théoriques se sont intéressées essentiellement à la réaction inverse, c'est-à-dire l'addition de deux molécules d'éthylène car elle représente une réaction typique pour illustrer les règles de Woodward-Hoffmann [*Rivail (1999)*] qui peuvent prédire la stéréochimie de réactions concertées suivant des considérations de symétrie des orbitales. Les réactions d'ouverture du cyclopropane et du cyclobutane sont d'autant mieux connues que Pedersen et al. (1994) ont caractérisé expérimentalement les biradicaux impliqués dans leurs réactions de décomposition.

En revanche, il existe peu d'études sur les réactions d'amorçage unimoléculaires de cyclanes plus grands comme le cyclopentane et le cyclohexane. Les cyclanes constitués de cycles en C_5 et C_6 sont pourtant présents en grande quantité dans les composés organiques et les carburants usuels du fait de leur stabilité plus importante.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux amorçages unimoléculaires du cyclobutane, du cyclopentane et du cyclohexane. La réaction de décomposition du cyclopropane en propène n'est pas envisagée ici car le biradical trimethylène $\bullet CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet$, issus de l'ouverture du cycle, n'est pas un intermédiaire stable au niveau UB3LYP/cbsb7. Cette instabilité est probablement due à une interaction trop importante entre les deux centres radicalaires qui ne peut être décrite correctement dans le cadre d'une approche monodéterminantale (cf. Chapitre 2).

Dans tous les schémas de décomposition présentés dans cette partie, les énergies libres ($\Delta G°(T)$) sont données en kcal/mol par rapport au cyclane de référence. Ces $\Delta G°(T)$ sont calculées à une pression P = 1 atm et pour des températures de 298 K (en gras) et 1000 K (en italique).

1.1. Cyclobutane

1.1.1. Etude bibliographique sur la décomposition thermique du cyclobutane

Il existe un grand nombre d'études expérimentales de la réaction de décomposition thermique du cyclobutane. Le **Tableau 1** résume l'ensemble de ces travaux ainsi que les conditions expérimentales associées.

Tableau 1 : Résumé des études expérimentales de la décomposition du cyclobutane.

Références	Conditions expérimentales : Pression / Température	Constantes de vitesse k(T)[a] **k(1000 K)**	Commentaires
Lewis et al. (1984)	2133-306641 Pa / 644-1089 K	$3{,}98.10^{15}\ e^{-62{,}60/RT}$ **82,70**	Valeur absolue mesurée directement
Barnard et al. (1974)	17998-109857 Pa / 891-1080 K	$1{,}52.10^{14}\ e^{-54{,}85/RT}$ **156,1**	Valeur absolue mesurée directement
Beadle et al. (1972)	26,66 Pa / 969-1280 K	$3{,}16.10^{16}\ e^{-65{,}58/RT}$ **146,56**	Valeur expérimentale et revue limitée
Beadle et al. (1972)	26,66 Pa / 969-1280 K	$2{,}63.10^{15}\ e^{-62{,}00/RT}$ **73,92**	Valeur absolue mesurée directement
Vreeland et Swinehart (1963)	13,33-2666 Pa / 683-773 K	$7{,}01.10^{15}\ e^{-63{,}19/RT}$ **108,25**	Valeur absolue mesurée directement
Carr et Walters (1963)	86659-199983 Pa / 690-733 K	$4{,}2.10^{15}\ e^{-62{,}60/RT}$ **87,28**	Valeur absolue mesurée directement
Butler et Ogawa (1963)	13,33-5733 Pa / 671-723 K	$2{,}0.10^{15}\ e^{-61{,}60/RT}$ **68.75**	Valeur absolue mesurée directement
Genaux et al. (1953)	133-132789 Pa / 693-741 K	$4{,}0.10^{15}\ e^{-62{,}60/RT}$ **83,12**	Valeur absolue mesurée directement
Pritchard et al. (1953)	267-1333 Pa / 721 K	Différentes valeurs en fonctions des gaz ajoutés (He, CH_4, C_2H_4, H_2O, H_2, C_9H_{12}, N_2, C_7H_8, Ar, $C_7H_5F_3$, Ne)	Mesures relatives

[a] Les énergies d'activation sont données en kcal/mol et les facteurs préexponentiels en s^{-1}.

Malgré des conditions expérimentales sensiblement différentes, il apparaît que les constantes de vitesse proposées dans la littérature possèdent des valeurs assez proches. Par exemple, à 1000 K, on observe un facteur d'environ 2,3 entre la valeur de constante de vitesse la plus élevée [*Barnard et al. (1974)*] et la plus faible [*Butler et Ogawa (1963)*].

Il existe également un grand nombre d'études théoriques s'intéressant principalement à la réaction inverse d'addition de deux molécules d'éthylène menant au cyclobutane.

Cependant, la plupart de ces travaux décrivent uniquement le chemin réactionnel (en énergie électronique) et ne fournissent pas de grandeurs thermodynamiques et cinétiques. En conséquence, seules quelques estimations des barrières d'activation sont disponibles, les travaux théoriques cherchant plutôt à élucider le(s) mécanisme(s) réactionnel(s). Le **Tableau 2** résume ces travaux et les méthodes de calculs associées.

Tableau 2 : Résumé des études théoriques de l'addition de deux molécules d'éthylène.

Références	Méthodes
Dou et al. (2007)	Simulations dynamiques (SERID) et CASSCF/MRPT2
Ventura et al. (2003)	MR-AQCC
Sakai (2002)	MP2//CASSCF/6-311+G(d,p)
Moriarty et al. (1998)	CASSCF - CASPT2 - MRCI
Doubleday et al. (1996)	Simulations dynamiques AM1-SRP
Doubleday (1996)	CASSCF - MRCI - RRKM
Doubleday (1995)	CASSCF - RRKM
Doubleday (1993)	CASSCF/6-31G*
Bernardi et al. (1992)	CASSCF/4-21G et STO-3G
Bernardi et al. (1985)	CASSCF/4-21G et STO-3G
Kassab et al. (1980)	CASSCF - UHF - CNDO

L'augmentation régulière des ressources informatiques a permis d'améliorer le niveau de calcul en augmentant d'abord la taille des bases utilisées dans les calculs. Ainsi, dans les premiers calculs de Doubleday, un grand nombre d'intermédiaires et d'états de transition furent identifiés sur la surface d'énergie potentielle de la réaction d'addition. L'utilisation de bases étendues et la mise en œuvre de calculs multiréférenciels hautement corrélés ont permis de déterminer que certains de ces intermédiaires réactionnels ou TS étaient des artefacts disparaissant lors de l'amélioration du niveau de calcul. Cette réaction est donc bien connue et il est désormais établi qu'elle s'effectue selon un mécanisme biradicalaire.

1.1.2. Amorçage unimoléculaire du cyclobutane

1.1.2.1. Schéma simplifié

La **Figure 1** présente le schéma global d'ouverture du cyclobutane. Dans ce schéma, les énergies libres présentées correspondent aux conformations dont les énergies libres sont les plus basses. Cette approximation est traditionnellement utilisée dans ce type de travail,

mais nous verrons plus loin qu'il peut être important de considérer les différentes conformations de certaines espèces du schéma réactionnel.

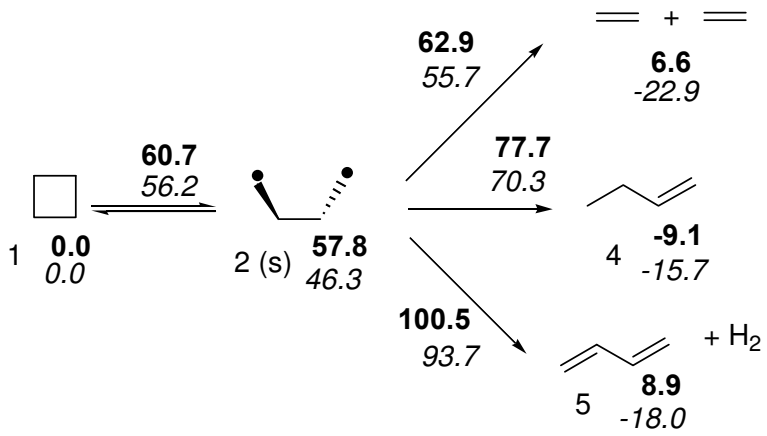


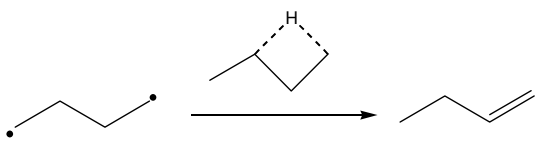
Figure 1 : Schéma de décomposition du cyclobutane. Conformations de plus basses énergies libres au niveau CBS-QB3.

La réaction d'ouverture du cyclobutane implique une faible énergie libre d'activation $\Delta G^{\ddagger}$ = 60,7 kcal/mol à 298 K qui correspond à une enthalpie d'activation $\Delta H^{\ddagger}$ = 62,7 kcal/mol. Cette valeur est proche des énergies d'activation expérimentales présentées dans le **Tableau 1** et inférieure à celle mise en jeu pour l'amorçage unimoléculaire de l'alcane linéaire correspondant : pour le butane, $\Delta H^{\ddagger}$ = 86,3 kcal/mol [*Buda et al. (2005)*]. La raison de cette différence, que nous discuterons en détail plus loin dans le texte, est attribuable à la présence d'une tension de cycle dans le cyclobutane.

L'ouverture du cycle mène au biradical tetraméthylène **(2)** dont l'état singulet est plus stable que l'état triplet. A partir du tetraméthylène, trois voies de décomposition ont été envisagées :

(i) la réaction de coupure de la liaison C-C en position β par rapport aux deux centres radicalaires à la fois (donc très fragilisée) et menant à deux molécules d'éthylène. Cette voie est la plus favorable, conformément aux précédentes études de la littérature.

(ii) La réaction de dismutation interne menant au 1-butène. Ce processus implique une enthalpie d'activation importante ($\Delta H^{\ddagger}$ = 17,6 kcal/mol) par rapport à la réaction de β-scission menant à deux éthylènes ($\Delta H^{\ddagger}$ = 2,6 kcal/mol). Cette valeur élevée est due à une tension de cycle importante dans l'état de transition qui implique un cycle à 4 membres pour transférer l'atome d'hydrogène :



Cependant, la voie de décomposition du cyclobutane en 1-butène constitue une voie non négligeable de consommation du cyclobutane par rapport à la réaction de β-scission menant à l'éthylène. En effet, certains auteurs [*Buttler et Ogawa (1963)*] ont identifié le 1-butène comme un produit mineur dans leurs études expérimentales.

(iii) La troisième voie de décomposition consiste en l'arrachage de deux atomes d'hydrogène en β des points radicalaires pour former le 1,3-butadiène et H_2. Ce processus élémentaire possède une énergie d'activation élevée ($\Delta H^{\ddagger}$ = 40,0 kcal/mol) par rapport aux autres voies de décomposition et reste négligeable.

Dans ce schéma réactionnel, nous avons également essayé de caractériser un état de transition pour la réaction concertée d'addition de deux molécules d'éthylène. Cependant, aucun état de transition correct n'a pu être optimisé à notre niveau de calcul. D'autres auteurs [*Bernardi et al. (1985) et (1992) ; Sakai (2002)*] ont également tenté de comparer le processus concerté (un processus élémentaire) et biradicalaire (deux étapes élémentaires). Il apparaît que le processus biradicalaire est favorisé par rapport au processus concerté. Sakai (2002) a estimé les énergies d'activation pour la réaction concertée et pour la réaction biradicalaire, respectivement, à 77,6 kcal/mol et 58,8 kcal/mol au niveau de calcul MP2//CAS/6-311+G(d,p). Cependant, cet auteur considère des points selles d'ordre 2 pour estimer les énergies d'activation, qui ne correspondent donc pas à des états de transition. L'enthalpie d'activation, issue de nos calculs, pour la réaction d'addition de deux molécules d'éthylène menant au biradical tetraméthylène est de 47,7 kcal/mol. Sa valeur est inférieure d'environ 11 kcal/mol à celle proposée par Sakai, mais est proche de l'énergie d'activation de 43,72 kcal/mol mesurée expérimentalement pour la réaction (globale) $C_2H_4 + C_2H_4 \rightarrow$ cyclobutane [*Quick et al. (1972)*].

Le **Tableau 3** présente les paramètres cinétiques obtenus pour une loi d'Arrhénius modifiée, pour tous les processus élémentaires impliqués dans la **Figure 1**. Les amorçages unimoléculaires ne jouant pas un rôle important à basse température, les paramètres cinétiques sont donnés pour 600 K ≤ T ≤ 2000 K.

Tableau 3 : Paramètres cinétiques de l'amorçage du cyclobutane conformément au mécanisme de la Figure 1. Pour P = 1 atm et 600 K ≤ T ≤ 2000 K.

	$k_{1\text{-}2}$	$k_{2\text{-}1}$	$k_{2\text{-}C2H4}$	$k_{2\text{-}4}$	$k_{2\text{-}5}$
log A (s^{-1})	18,53	12,21	7,32	5,57	2,23
N	-0,797	-0,305	1,443	2,171	2,995
E[1] (kcal.mol^{-1})	64,85	1,98	3,03	16,44	37,61

Aucune étude utilisant des calculs de chimie quantique pour estimer les constantes de vitesse élémentaires mises en jeu dans la décomposition thermique du cyclobutane n'est disponible dans la littérature. Beadle et al. (1972) ont étudié expérimentalement la pyrolyse du cyclobutane et ont proposé des estimations des constantes de vitesse pour l'ouverture du cycle

[1]Il faut noter que l'énergie E des paramètres cinétiques selon l'expression d'Arrhenius modifiée (à 3 paramètres) est différente de l'énergie d'activation E_a « vraie » issue de la théorie de l'état de transition qui est utilisée dans la discussion

($k_{1\text{-}2}$), la recombinaison du biradical ($k_{2\text{-}1}$) et la β-scission du biradical menant à l'éthylène ($k_{2\text{-}C2H4}$). Les valeurs des constantes de vitesse proposées par ces auteurs sont estimées à partir de données thermodynamiques tabulées et de méthodes d'additivité de groupe. Le **Tableau 4** présente une comparaison entre les valeurs des constantes de vitesse proposées par ces auteurs et celles obtenues dans ce travail pour une température donnée de 800 K.

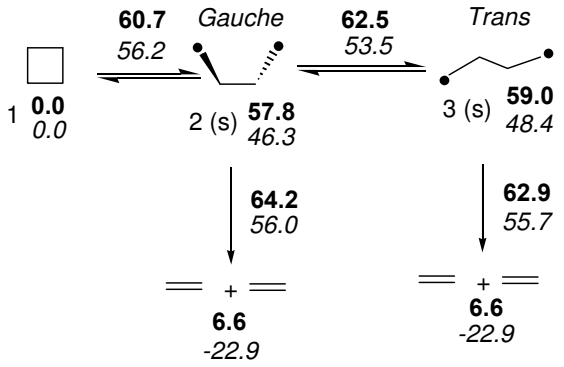
Tableau 4 : Comparaison entre les constantes de vitesse proposées par Beadle et al. (1972) et celles issues de ce travail (Tableau 3), calculées à 800 K.

	$k_{1\text{-}2}$	$k_{2\text{-}1}$	$k_{2\text{-}C2H4}$
Beadle et al. (1972)	$1{,}80.10^{-2}$	$3{,}15.10^{10}$	$6{,}52.10^{10}$
Ce travail	$3{,}15.10^{-2}$	$6{,}07.10^{10}$	$4{,}80.10^{10}$

Malgré une incertitude importante sur les constantes de vitesse de Beadle et al. (comme le souligne les auteurs) nos résultats sont en bon accord avec les leurs. En effet, à 800 K, le rapport entre nos valeurs et celles proposées par Beadle et al. (1972) est de respectivement 1,7 ; 1,9 et 0,7 pour $k_{1\text{-}2}$, $k_{2\text{-}1}$ et $k_{2\text{-}C2H4}$.

1.1.2.2. Prise en compte des différentes conformations du biradical

Comme nous l'avons vu précédemment, dans la **Figure 1**, nous n'avons considéré que les conformations d'énergie libre les plus basses. Or le biradical tetraméthylène possède deux conformations stables : la conformation *gauche* (la plus stable en ΔG°(T)) et la conformation *trans*. Comme la réaction de β-scission met en jeu une énergie libre d'activation basse ($\Delta G^{\ddagger}$ = 5,1 kcal/mol à 298 K), la réaction d'interconversion *gauche*/*trans* peut devenir importante cinétiquement car on peut s'attendre à ce que la barrière de rotation autour de la liaison C-C centrale soit du même ordre de grandeur que la barrière de β-scission. La **Figure 2** présente le mécanisme réactionnel détaillé de décomposition du cyclobutane prenant en compte l'interconversion *gauche*/*trans* du tetraméthylène.



(s) singulet

*ΔG°(T) in kcal.mol⁻¹ (gras : **T= 298K**, italique : T=1000K)*

Figure 2 : Schéma détaillé de décomposition du cyclobutane prenant en compte les conformations *gauche* et *trans* du biradical tetraméthylène.

L'ouverture de cycle mène au biradical dans la conformation *gauche*. Celui-ci peut se décomposer en deux molécules d'éthylène ou passer dans la conformation *trans* par rotation autour de la liaison C-C centrale avec une barrière $\Delta G^{\ddagger}$ = 4,7 kcal/mol à 298 K . Le tetraméthylène *trans* peut à son tour se décomposer en deux molécules d'éthylène. Les paramètres cinétiques des réactions élémentaires de la Figure 2 sont donnés dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Paramètres cinétiques de l'amorçage du cyclobutane conformément au mécanisme de la Figure 2. Pour P = 1 atm et 600 K ≤ T ≤ 2000 K.

	$k_{1\text{-}2}$	$k_{2\text{-}1}$	$k_{2\text{-}3}$	$k_{3\text{-}2}$	$k_{2\text{-}C2H4}$	$k_{3\text{-}C2H4}$
log A (s^{-1})	18,53	12,21	11,30	11,27	7,63	7,32
n	-0,797	-0,305	0,461	0,545	1,453	1,521
E (kcal/mol)	64,85	1,98	4,29	3,26	4,79	2,07

1.1.2.3. Comparaison entre les constantes de vitesse calculées et expérimentales pour la réaction c-C_4H_8 → 2 C_2H_4

Afin de valider nos résultats, les constantes de vitesse obtenues dans ce travail, regroupées dans les **Tableaux 3** et **5**, ont été comparées aux résultats expérimentaux publiés dans la littérature. Cependant, pour comparer les valeurs théoriques et expérimentales, il est nécessaire d'exprimer une constante de vitesse globale pour la réaction c-C_4H_8 → 2 C_2H_4 à partir des constantes élémentaires calculées. Pour cela nous appliquons l'Approximation de l'Etat Quasi Stationnaire (AEQS) sur les biradicaux. Pour la **Figure 1**, l'AEQS appliquée au biradical *gauche* mène à l'expression suivante :

$$k_g^{Figure\ 1} = \frac{k_{1-2}\ k_{2-C_2H_4}}{k_{2-1} + k_{2-C_2H_4}} \tag{3.1}$$

pour la **Figure 2**, l'AEQS mène à une expression plus complexe :

$$k_g^{Figure\ 2} = \mathrm{k}_{3-C_2H_4} + k_{2-C_2H_4}\left(\frac{k_{3-2} + k_{3-C_2H_4}}{k_{2-3}}\right) \mathrm{A}\,, \tag{3.2}$$

avec

$$\mathrm{A} = \frac{k_{1-2}\ k_{2-3}}{k_{2-1}\ k_{3-2} + k_{2-1}\ k_{3-C_2H_4} + k_{2-3}\ k_{3-C_2H_4} + k_{2-C_2H_4}\ k_{3-2} + k_{2-C_2H_4}\ k_{3-C_2H_4}}$$

Les paramètres cinétiques globaux, pour la réaction cyclobutane → C_2H_4 + C_2H_4, obtenus avec les équations (3.1) et (3.2) sont présentés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : Paramètres cinétiques de la réaction globale $cC_4H_8 \rightarrow 2\ C_2H_4$ conformément aux mécanismes des Figures 1 et 2. Pour P = 1 atm et 600 K ≤ T ≤ 2000 K.

	$k_g^{Figure\ 1}$	$k_g^{Figure\ 2}$
log A (s^{-1})	20,29	21,52
n	-1,259	-1,606
E (kcal/mol)	67,69	68,16

Les constantes cinétiques présentées dans le **Tableau 6** sont comparées aux constantes de vitesse issues des études expérimentales de Barnard et al. (1974) et de Lewis et al. (1984) sur la **Figure 3**.

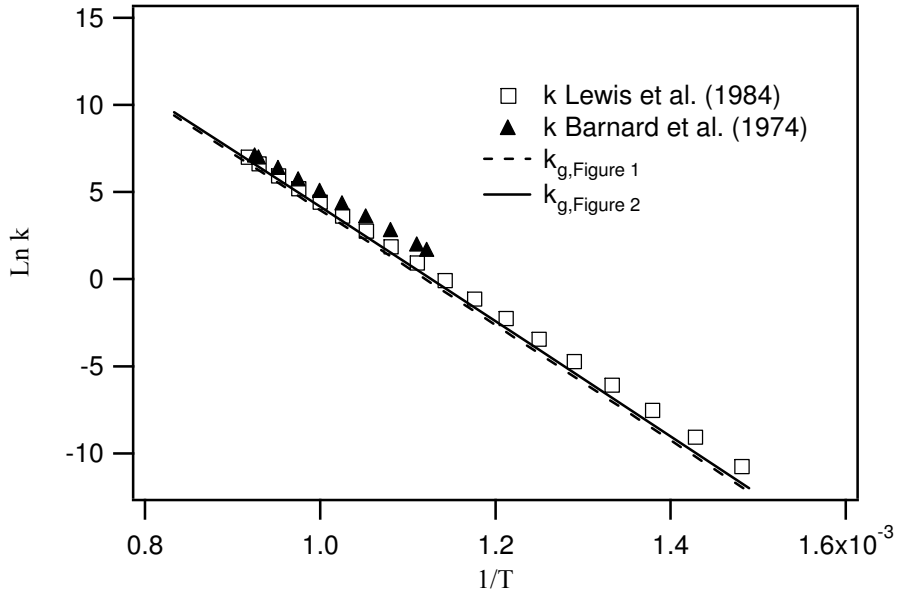


Figure 3 : Comparaison entre les constantes de vitesse calculées et les données expérimentales pour la réaction $c\text{-}C_4H_8 \rightarrow 2C_2H_4$.

Comme le montre la **Figure 3**, nos résultats sont proches des valeurs expérimentales. Notre approche théorique, et notamment la modification empirique de CBS-QB3 pour les biradicaux singulets, peut être validée a posteriori. Les constantes de vitesse calculées sont sensiblement inférieures à celles obtenues par Lewis et al. (1984) (d'un facteur maximum de 2,4) et Barnard et al. (1974) (d'un facteur maximum de 4,3). Il est intéressant de noter que la différence entre $k_g^{Figure\ 2}$ et $k_g^{Figure\ 1}$ devient moins importante lorsque la température augmente (20% à 600 K et 8% à 2000 K) ce qui est cohérent avec la diminution de l'effet des contraintes de rotation interne à haute température. Bien que la différence entre les constantes cinétiques des schémas réactionnels des **Figures 1** et **2** soit faible, la prise en compte explicite des deux conformations *gauche* et *trans* dans le schéma de décomposition du cyclobutane permet d'obtenir des constantes de vitesse plus proches des valeurs expérimentales.

1.2. Cyclopentane

1.2.1. Etude bibliographique sur la décomposition thermique du cyclopentane

Dans la littérature, la seule étude consacrée à l'amorçage unimoléculaire du cyclopentane est celle de Tsang (1978a). Ses expériences en tube à onde de choc lui ont permis de déterminer les voies réactionnelles mises en jeu lors de la décomposition thermique du cyclopentane ainsi que les paramètres cinétiques associés. Tsang a proposé le schéma réactionnel présenté sur la **Figure 4** à partir de ses résultats sur la réaction globale : cyclopentane → 1-pentène.

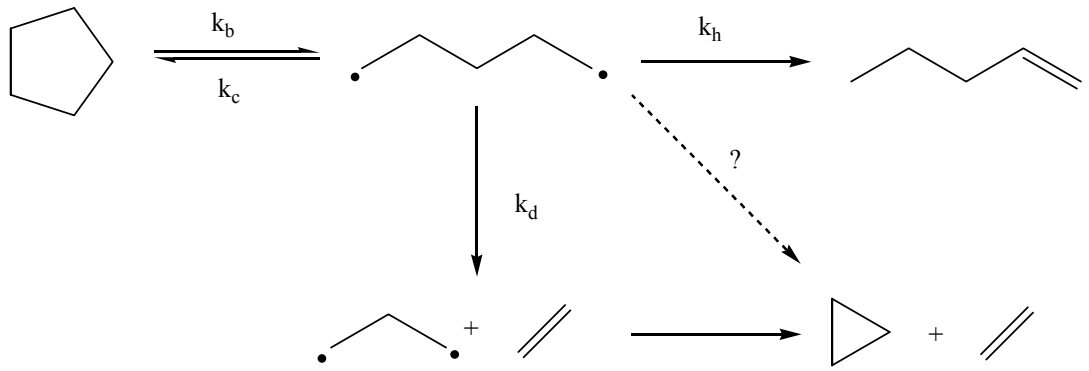


Figure 4 : Schéma de décomposition thermique du cyclopentane proposé par Tsang (1978a).

Kalra et al. (1979) ont obtenu des résultats sur la pyrolyse du cyclopentane en tube à onde de choc qui confortent ce mécanisme de décomposition thermique. Brown et al. (1986) ont également mis en œuvre des expériences de pyrolyse du cyclopentane à très basse pression et expliqués leurs résultats en s'appuyant sur l'hypothèse mécanistique proposé par Tsang.

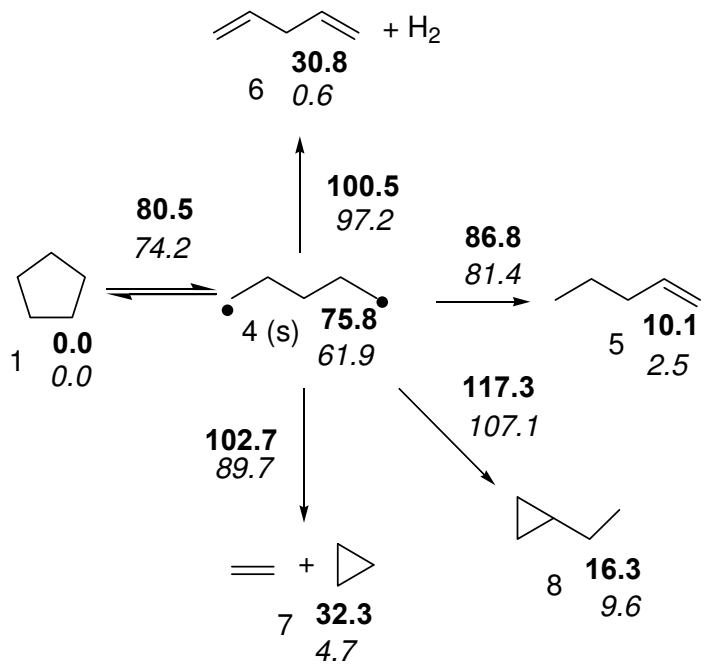
La constante d'équilibre $K_{eq}=k_b/k_c$ a été estimée par des méthodes d'additivité de groupes associées à des analogies avec les réactions similaires d'alcanes linéaires. A partir de ces méthodes, Tsang a déduit les constantes de vitesse des réactions élémentaires de son schéma réactionnel. Même si les constantes cinétiques obtenues par Tsang sont cohérentes avec la formation d'un biradical, aucun état de transition n'a été défini et les constantes de vitesse restent mal connues. De plus, la voie réactionnelle menant au triméthylène et à l'éthylène via la β-scission d'une liaison C-C du biradical en C_5 est plutôt ambiguë car Tsang considère d'autres chemins possibles comme par exemple la décomposition directe du biradical *n*-pentyle en cyclopropane et éthylène.

1.2.2. Amorçage unimoléculaire du cyclopentane

1.2.2.1. Schéma simplifié

Comme dans le cas du cyclobutane, la **Figure 5** présente le schéma global de décomposition du cyclopentane pour les conformations de plus basses énergies libres. La

conformation *all-trans* du biradical *n*-pentyle est calculée comme la conformation la plus stable en ΔG°(T).



(s) singulet

*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : T= **298K**, italique : T=1000K)*

Figure 5 : Schéma de décomposition du cyclopentane. Conformations de plus basses énergies libres.

L'enthalpie libre d'activation pour l'ouverture du cyclopentane ($\Delta G^{\ddagger}$ = 80,5 kcal/mol à 298 K) est supérieure à celle du cyclobutane ($\Delta G^{\ddagger}$ = 60,7 kcal/mol à 298 K). Cette écart est dû à une différence entre les tensions de cycle du cyclopentane et du cyclobutane qui sont respectivement de 7,1 kcal/mol et de 26,8 kcal/mol [*Cohen (1996)*]. Nous discuterons plus loin l'effet de la tension de cycle sur l'énergie d'activation de la réaction d'ouverture du cycle.

A partir du biradical *n*-pentyle (**4**), quatre voies de décomposition ont été envisagées correspondant à des réactions de dismutation interne, de β-scission, de deshydrogénation et d'isomérisation :

(i) Comme le suggère Tsang (1978a), la réaction de dismutation interne menant au 1-pentène constitue la voie de décomposition la plus favorable. Le transfert de l'atome d'hydrogène implique une enthalpie d'activation de 6,0 kcal/mol. Cette barrière d'activation est inférieure à celle mise en jeu pour la réaction de dismutation du biradical tetraméthylène en 1-butène ($\Delta H^{\ddagger}$ = 17,6 kcal/mol). Cette différence notable est due au fait que le processus de dismutation du biradical *n*-pentyle s'effectue via un état de transition cyclique à 5 membres, moins tendu que l'état de transition à 4 atomes mis en jeu pour le tetraméthylène.

(ii) La réaction de β-scission du biradical *n*-pentyle menant au cyclopropane et à l'éthylène a également été envisagée. Ce processus met en jeu une énergie libre d'activation de 26,9 kcal/mol à 298 K ce qui rend cette réaction plus difficile que dans

le cas de la β-scission du tetraméthylène menant à deux éthylènes. Comme il a déjà été souligné, la présence de deux centres radicalaires en β de la liaison C-C du biradical $\bullet C_4H_8\bullet$ diminue l'énergie d'activation nécessaire pour couper la liaison σ.

(iii) La voie de deshydrogénation du biradical menant au 1,4-pentadiène et H_2 constitue un chemin réactionnel intéressant. Cette voie qui n'a jamais été envisagée, à notre connaissance, dans la littérature, est compétitive avec la réaction de β-scission (4 → 7) à 298 K. Cependant à haute température cette réaction devient plus difficile que la réaction menant au cyclopropane et à l'éthylène à cause d'une variation peu importante d'entropie entre l'état de transition (TS) et le biradical se traduisant par un faible facteur préexponentiel.

(iv) Finalement, la réaction menant à l'éthylcyclopropane (**8**) est défavorisée à la fois à température ambiante et à haute température car elle implique un état de transition à 4 membres. En conséquence, l'énergie d'activation est élevée, rendant cette réaction négligeable.

Comme nous l'avons déjà signalé, notre niveau de calcul ne nous permet pas d'optimiser le biradical triméthylène $\bullet CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet$. La voie de formation de ce biradical à partir du biradical tetraméthylène (**4**) n'a donc pas pu être explorée. Cependant, il a été montré que la réaction de cyclisation du triméthylène en cyclopropane est très facile [*Bettinger et al. (1999)*].

Le **Tableau 7** présente les paramètres cinétiques obtenus sous la forme d'une loi d'Arrhénius modifiée, pour tous les processus élémentaires impliqués dans la **Figure 5**.

Tableau 7 : Paramètres cinétiques de l'amorçage du cyclopentane conformément au mécanisme de la Figure 5. Pour P = 1 atm et 600 K ≤ T ≤ 2000 K.

	$k_{1\text{-}4}$	$k_{4\text{-}1}$	$k_{4\text{-}5}$	$k_{4\text{-}6}$	$k_{4\text{-}7}$	$k_{4\text{-}8}$
log A (s^{-1})	18,11	9,89	6,77	0,51	9,78	-3,07
n	-0,466	0,311	1,480	3,015	1,1	4,157
E (kcal/mol)	85,18	1,7	7,76	17,78	26,16	32,43

Seule l'étude de Tsang (1978a), en tube à onde de choc, propose des constantes de vitesse pour les processus élémentaires mis en jeu dans la décomposition thermique du cyclopentane. Les constantes de vitesse pour les réactions 1→ 4, 4 → 1, 4 → 5 et 4 → 7 (**Figure 5**) sont estimées dans ses travaux à partir de résultats expérimentaux (1000 K ≤ T ≤ 1200 K) et de méthodes decorrélation entre structure et réactivité. Ainsi, Tsang utilise une valeur constante pour le rapport $k_{4\rightarrow5}$ / $k_{4\rightarrow1}$ = 0,16 conformément au ratio observé entre dismutation et recombinaison dans le cas du radical *n*-propyle. A 1100 K, les rapports obtenus entre nos constantes de vitesse et celles proposées par Tsang sont respectivement de 0,5 ; 1,5 ; 1,6 et 1,7 pour $k_{1\text{-}4}$, $k_{4\text{-}1}$, $k_{4\text{-}5}$ et $k_{4\text{-}7}$. Bien qu'il existe des incertitudes à la fois sur les estimations basées sur l'expérience de Tsang et sur nos calculs théoriques, l'accord entre ces constantes cinétiques est plutôt satisfaisant.

Il est également possible de comparer la valeur de certains paramètres cinétiques issus de nos calculs à celle calculée par des relations semi-empiriques [*Brocard et al. (1983)*].

Ainsi, l'énergie d'activation mise en jeu dans la réaction 4 → 5 et correspondant à une dismutation interne peut être estimée par la relation suivante :

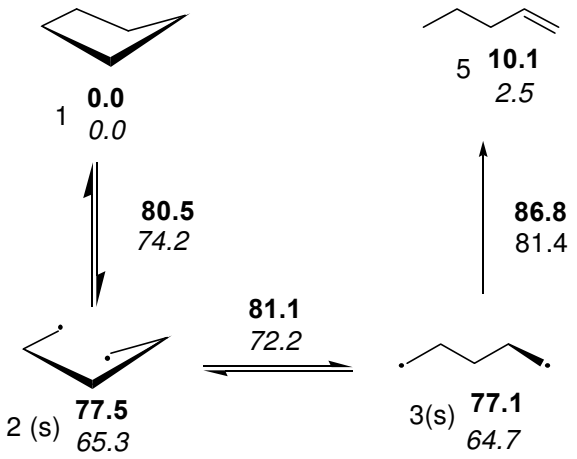
$$E_a = E_D + E_{TC} \quad (3.3)$$

où E_D représente l'énergie d'activation mise en jeu dans un processus de dismutation entre deux radicaux alkyles et E_{TC} représente l'énergie de tension de cycle de l'état de transition cyclique. Dans le cas de la réaction 4 → 5, via un TS cyclique à 5 membres, Benson (1976) propose une valeur de E_{TC} égale à 6,3 kcal/mol. Une énergie d'activation de 1 kcal/mol constitue une approximation raisonnable pour E_D [*Buda et al. (2005)*]. L'équation (3.3) donne donc E_a = 7,3 kcal/mol pour la dismutation 4 → 5. Selon nos calculs, l'enthalpie d'activation pour la même réaction est de 6 kcal/mol ce qui reste en bon accord avec l'estimation précédente.

Nos calculs permettent également d'estimer à 26,6 kcal/mol l'énergie d'activation impliquée dans la réaction de β-scission du biradical *n*-pentyle menant au cyclopropane et à l'éthylène (4 → 7). Cette valeur est comparable à la valeur moyenne d'énergie d'activation tabulée pour une β-scission de liaison C-C dans le cas de radicaux alkyles (28,7 kcal/mol) [*Buda et al. (2005)*].

1.2.2.2. Prise en compte des différentes conformations du biradical sur la réaction c-C_5H_{10} → 1-C_5H_{10}

Les différentes conformations du biradical *n*-pentyle (**4**) peuvent jouer un rôle important étant donné la faible valeur de la barrière pour la réaction de dismutation du biradical **4** ($\Delta H^{\ddagger}$ = 6 kcal/mol). Le rôle cinétique des barrières de rotation internes du biradical *n*-pentyle a donc été pris en compte dans le schéma de décomposition du cyclopentane. La **Figure 6** présente le mécanisme réactionnel détaillé obtenu pour la réaction menant au 1-pentène à partir du cyclopentane.

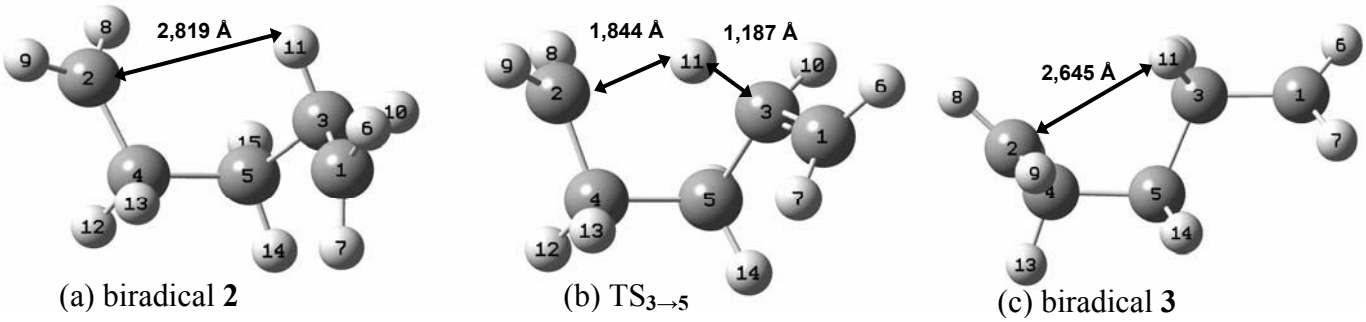


(s) singulet

*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : **T= 298K**, italique : T=1000K)*

Figure 6 : Schéma détaillé de formation du 1-pentène à partir du cyclopentane prenant en compte les différentes conformations du biradical *n*-pentyle.

Deux conformations différentes du biradical *n*-pentyle sont mises en jeu dans la voie de formation du 1-pentène (**Figure 6**). Un calcul IRC permet de montrer que le 1-pentène ne peut être formé qu'à partir du biradical **3** (à notre niveau de calcul). Les géométries des biradicaux **2** et **3** et du TS **3** → **5** issues de nos calculs (UB3LYP/cbsb7) sont présentées sur la **Figure 7**.



(a) biradical **2** (b) $TS_{3\rightarrow5}$ (c) biradical **3**

Figure 7 : Géométries UB3LYP/cbsb7 des biradicaux 2 (a), 3 (c) et du $TS_{3\rightarrow5}$ (b) de la Figure 6.

Comme le montre la **Figure 7**, la distance entre l'atome de carbone n° 2 et l'atome d'hydrogène n° 11 est plus importante dans le biradical **2** que dans le biradical **3** (2,819 Å contre 2,645 Å). Le transfert de l'atome d'hydrogène apparaît donc comme plus favorable dans le cas du biradical **3**. Cette différence s'explique par une interaction gauche entre les atomes de carbone n° 1 et 4 dans le biradical **2** qui n'existe pas dans le cas du biradical **3** où les atomes de carbone n° 1, 3, 5 et 4 sont dans un même plan.

Il est intéressant de comparer le rôle des rotations internes dans le cas du cyclobutane et dans celui du cyclopentane. Pour le cyclobutane (**Figure 2**), la barrière de rotation de la réaction d'inter-conversion *trans* / *gauche* du biradical tetraméthylène est du même ordre de grandeur que la barrière d'activation de la réaction de β-scission menant à l'éthylène (respectivement $\Delta H^{\ddagger}$ = 3,5 kcal/mol et $\Delta H^{\ddagger}$ = 2,8 kcal/mol). Par ailleurs, chacun des deux conformères *gauche* et *trans* peut mener à la formation de deux molécules d'éthylène. Concernant le cyclopentane, la barrière de rotation interne est inférieure à la barrière d'activation menant au 1-pentène (respectivement $\Delta H^{\ddagger}$ = 2,4 kcal/mol et $\Delta H^{\ddagger}$ = 6 kcal/mol). Mais la rotation est nécessaire car une seule conformation (biradical **3**) peut mener à la formation du 1-pentène. Le **Tableau 8** résume les paramètres cinétiques obtenus pour le schéma de formation détaillé du 1-pentène (**Figure 6**).

Tableau 8 : Paramètres cinétiques de l'amorçage unimoléculaire du cyclopentane conformément au mécanisme de la Figure 6. Pour P = 1 atm et 600 K ≤ T ≤ 2000 K.

	k_{1-2}	k_{2-1}	k_{2-3}	k_{3-2}	k_{3-5}
log A (s^{-1})	18,11	10,74	10,97	10,54	6,89
n	-0,466	0,207	0,569	0,602	1,494
E (kcal/mol)	84,76	1,7	2,68	2,97	7,45

1.2.2.3. Comparaison entre les constantes de vitesse calculées et expérimentales pour les réactions c-C_5H_{10} → 1-C_5H_{10} et c-C_5H_{10} → C_2H_4 + c-C_3H_6

Afin de quantifier l'effet des rotations internes de l'intermédiaire biradicalaire dans la cinétique de décomposition thermique du cyclopentane, les paramètres cinétiques des schémas réactionnels des Figures **5** et **6** peuvent être comparés aux constantes de vitesse globales expérimentales mesurées par Tsang (1978a) pour les réactions suivantes :

cyclopentane → 1-pentène, $k_1 = 10^{16.,1}$ exp(-84840 (cal.mol^{-1})/RT),

cyclopentane → cyclopropane + éthylène, $k_2 = 10^{16,25}$ exp(-95060 (cal.mol^{-1})/RT).

Pour obtenir des constantes globales comparables à celles de Tsang, l'AEQS est appliqué sur le biradical **4** de **la Figure 5** et sur les biradicaux **2** et **3** de la F**igure 6**. Les expressions des constantes de vitesse globales obtenues sont les suivantes :

$$k_{g,1-5}^{Figure\ 5} = \frac{k_{1-4}\, k_{4-5}}{k_{4-1} + k_{4-5}} \tag{3.4}$$

$$k_{g,1-5}^{Figure\ 6} = \frac{k_{1-2}\, k_{2-3}\, k_{3-5}}{k_{2-1}\, k_{3-2} + k_{2-1}\, k_{3-5} + k_{2-3}\, k_{3-5}} \tag{3.5}$$

$$k_{g,1-7}^{Figure\ 5} = \frac{k_{1-4}\, k_{4-7}}{k_{4-1} + k_{4-7}} \tag{3.6}$$

et les paramètres cinétiques correspondants sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres cinétiques des réactions globales cC_5H_{10} → 1-pentène et cC_5H_{10} → cC_3H_6+ C_2H_4 conformément aux mécanismes des Figures 5 et 6. Pour P = 1 atm et 600 K ≤ T ≤ 2000 K

	$k_{g(1-5)}^{Figure\ 5}$	$k_{g(1-7)}^{Figure\ 5}$	$k_{g(1-5)}^{Figure\ 6}$
log A (s^{-1})	20,39	24,33	20,06
n	-0,970	-1,542	-0,878
E (kcal/mol)	92,86	112,49	92,23

La **Figure 8** compare les constantes globales calculées dans ce travail et celles proposées par Tsang. Dans les conditions de température de Tsang (1000 – 1200 K), nos constantes de vitesse pour la réaction cyclopentane → 1-pentène sont en bon accord avec l'expérience, nos valeurs étant sensiblement plus basses d'un facteur allant d'environ 1,2 à 2. Un résultat similaire est observé pour la réaction cyclopentane → cyclopropane et éthylène

pour laquelle notre valeur est inférieure à celle proposée par Tsang d'un facteur variant de 0,7 à 2,5.

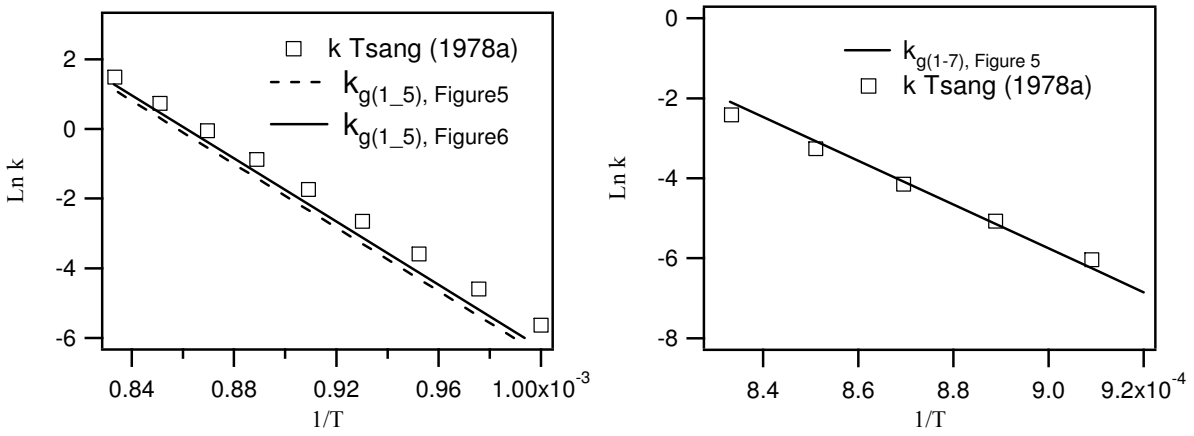


Figure 8 : Comparaison entre les constantes calculées et les données expérimentales pour les réactions globales cyclopentane → 1-pentène et cyclopentane → cyclopropane et éthylène.

Il apparaît que la constante cinétique globale de formation du 1-pentène, prenant en compte les deux conformations différentes du biradical *n*-pentyle ($k_{g(1-5)}^{Figure\ 6}$), est plus élevée que celle ne prenant pas en compte cette rotation interne ($k_{g(1-5)}^{Figure\ 5}$), sur tout le domaine de température. La différence observée entre ces deux constantes de vitesse est de 28% à 600 K et de 8% à 2000 K. Comme dans le cas du cyclobutane, les calculs considérant les différentes conformations du biradical $\bullet C_5H_{10}\bullet$ permettent d'obtenir des résultats plus proches des valeurs expérimentales. Ceci peut être expliqué par le fait que le biradical $\bullet C_5H_{10}\bullet$, issu de l'ouverture du cycle doit nécessairement changer de conformation par rotation interne pour former le 1-pentène. Cependant, il convient de souligner que cette différence reste faible entre les deux constantes de vitesse comme cela a déjà été observé dans le cas du cyclobutane.

1.3. Cyclohexane

1.3.1. Etude bibliographique sur la décomposition thermique du cyclohexane

Il existe peu d'études portant sur l'amorçage unimoléculaire du cyclohexane. En utilisant de nouveau la méthode du tube à onde de choc, Tsang (1978b) a étudié la décomposition thermique du cyclohexane et a proposé un mécanisme biradicalaire pour l'amorçage unimoléculaire. A partir de cette étude expérimentale, il en a déduit les constantes de vitesse associées (**Figure 9**). Ce mécanisme a été confirmé par les expériences de pyrolyse à très basse pression de Brown et al. (1986) sur le cyclohexane.

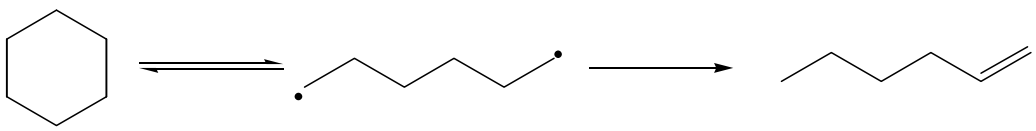


Figure 9 : Schéma de décomposition thermique du cyclohexane proposé par Tsang (1978b)

Dans cette étude, Tsang n'envisage pas d'autre réactions de décomposition du biradical *n*-hexyle car, d'après ses estimations, la réaction de dismutation du biradical en 1-hexène est très facile.

1.3.2. Amorçage unimoléculaire du cyclohexane

1.3.2.1. Schéma simplifié

Le schéma global de décomposition du cyclohexane pour les conformations de plus basses énergies libres est présenté sur la **Figure 9**. La conformation *all-trans* du biradical *n*-hexyle est trouvée comme la conformation la plus stable en ΔG°(T) à notre niveau de calcul.

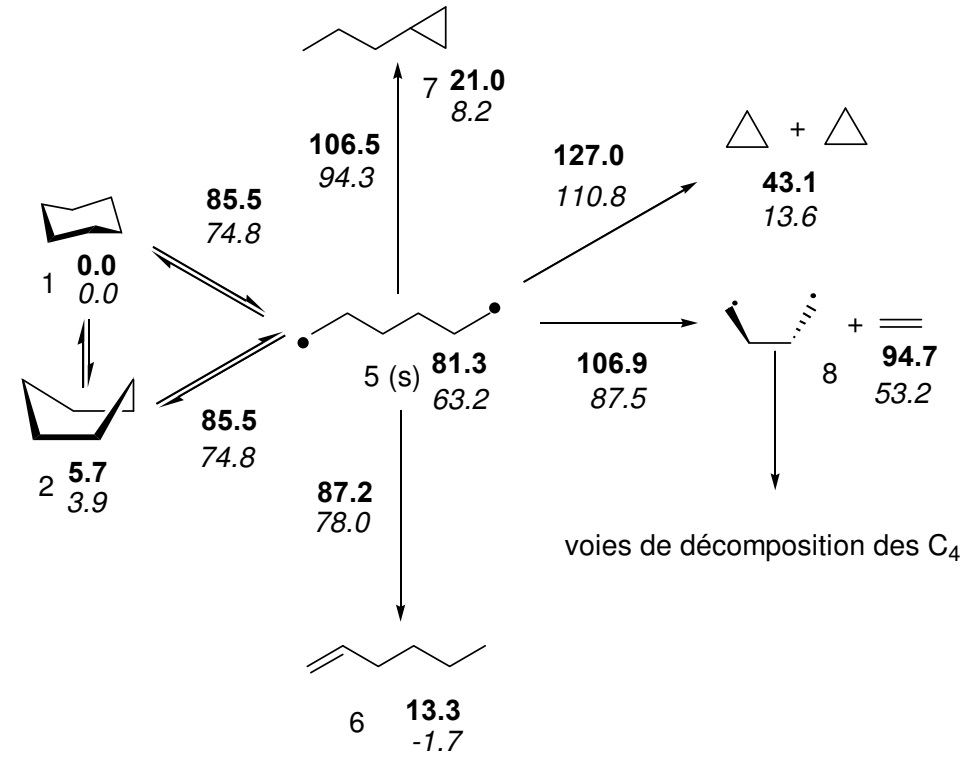


Figure 10 : Schéma de décomposition du cyclohexane. Conformations de plus basses énergies libres.

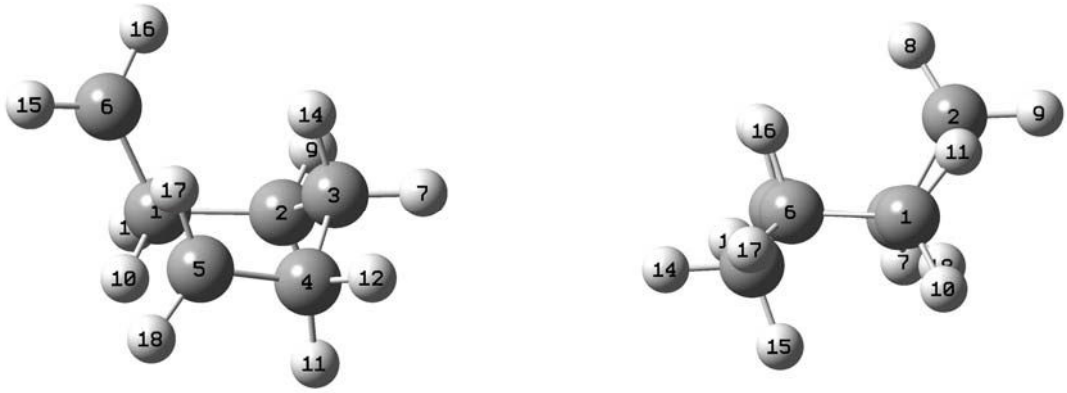
Dans notre étude, les conformations *chaise* et *bateau* du cyclohexane ont été prises en compte. Dans la littérature, il a été montré que la structure *bateau* du cyclohexane, possédant une symétrie C_{2v}, est un état de transition connectant des conformations *bateau « twist »* (symétrie D_2) [*Dixon et Komornicki (1990)*]. Dans notre travail, nous avons également identifié les formes *bateau « twist »* avec une symétrie D_2 et *chaise* avec une symétrie D_{3d} comme des minima de la surface d'énergie potentielle. En revanche, aucun état de transition connectant ces minima n'a pu être optimisé. Dans la suite du texte, la conformation *bateau « twist »* sera plus simplement appelée conformation *bateau*. A haute température la concentration de cyclohexane *bateau* ne peut plus être négligée et la constante d'équilibre K_{eq},

correspondant à la réaction : $cC_6H_{12}(chaise) \rightleftharpoons cC_6H_{12}(bateau)$ a été calculée entre 600 et 2000 K à partir de la relation suivante :

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}\right) = \exp\left(-\frac{3265}{T} + 1.271\right) \qquad (3.7)$$

où $\Delta H_r°$ et $\Delta S_r°$ proviennent de nos calculs. Les valeurs moyennes de $\Delta H_r°$ et $\Delta S_r°$ sont respectivement de 6,5 kcal/mol et 2,5 cal.mol^{-1}.K^{-1}. A partir de l'équation (3.7), on trouve que K_{eq} est égal à 0,047 à 753 K ce qui correspond à 95,5% de cyclohexane dans la conformation *chaise*. Ce résultat est en accord avec les travaux de Walker et Gulati (1989) qui proposent une valeur de 99,5 %. Eliel et Wilen (1994) ont également estimé la constante d'équilibre K_{eq} à partir de résultats expérimentaux obtenus à 1073 K. A cette température ils estiment que 25% du cyclohexane est dans la conformation *bateau*. Nos calculs mènent à une proportion de 14,5 % de cyclohexane *bateau* dans les mêmes conditions, ce qui est assez cohérent.

Nos calculs ont mis en évidence que deux états de transition différents peuvent être obtenus pour la réaction d'ouverture du cyclohexane selon la conformation initiale de celui-ci. En effet, pour une conformation *chaise* initiale, l'état de transition impliqué dans l'ouverture du cycle possède également une conformation proche de *chaise*. En revanche, pour une conformation *bateau*, la géométrie du TS mis en jeu pour l'ouverture du cycle est assimilable à la conformation *bateau*. La **Figure 11** présente les géométries des états de transition « *chaise* » et « *bateau* » obtenus au niveau UB3LYP/cbsb7.



(a) (b)

Figure 11 : Etats de transition obtenus pour la réaction d'ouverture du cyclohexane dans la conformation *bateau* (a) et dans la conformation *chaise* (b).

D'un point de vue énergétique, l'état de transition issu de l'ouverture du cyclohexane *chaise* possède une énergie libre inférieure de 2,4 kcal/mol à 298 K. Comme l'énergie d'activation d'ouverture du cyclohexane est largement supérieure à celle d'interconversion *chaise* / *bateau* (respectivement 89,4 kcal/mol [*Tsang (1978b)*] et 12 kcal/mol [*Dixon et Komornicki (1990)*]), nous prenons en compte, dans notre schéma réactionnel, uniquement le TS de plus basse énergie.

L'énergie libre d'activation obtenue pour l'ouverture du cyclohexane ($\Delta G^\ddagger$ = 85,5 kcal/mol à 298 K) est supérieure à celle mise en jeu pour le cyclopentane ($\Delta G^\ddagger$ = 80,5 kcal/mol à 298 K) et pour le cyclobutane ($\Delta G^\ddagger$ = 60,7 kcal/mol à 298 K) et proche de celle

impliquée dans l'amorçage unimoléculaire d'un alcane linéaire. Ce point sera discuté en détail plus loin dans le texte mais on peut souligner ici que ce résultat est cohérent avec une tension de cycle quasi nulle pour le cyclohexane.

La voie principale de décomposition du biradical *n*-hexyle (biradical **5** sur la **Figure 10**) est la réaction de dismutation formant le 1-hexène. Cette voie est favorisée car le transfert de l'atome d'hydrogène s'effectue au travers d'un état de transition cyclique à 6 atomes possédant une tension de cycle très faible (0,7 kcal/mol [*Cohen (1996)*]). L'enthalpie d'activation associée à cette réaction est égale à 1,8 kcal/mol. Cette valeur est inférieure aux enthalpies d'activation impliquées dans les isomérisations des biradicaux issus du cyclobutane ($\Delta H^{\ddagger}$ = 17,6 kcal/mol) et du cyclopentane (6 kcal/mol).

La valeur d'enthalpie d'activation obtenue ($\Delta H^{\ddagger}$ = 1,8 kcal/mol) peut être comparée à celle estimée avec la relation semi-empirique de l'équation (3.3) avec E_D = 1 kcal/mol et E_{TC} = 0,7 kcal/mol (tension de cycle d'une structure cyclique à 6 atomes). Dans ce cas, E_a = 1,7 kcal/mol en très bon accord avec notre calcul. Etant donné l'énergie d'activation très basse de la réaction de dismutation menant au 1-hexène, les autres voies de décomposition du biradical *n*-hexyle sont défavorisées.

Une remarque intéressante peut être formulée sur la réaction de décomposition du biradical (**5**) par β-scission, menant à la formation du biradical tetraméthylène et de l'éthylène (réaction 5 → 8). Experimentalement, Tsang (1978b) ne détecte pas de cyclobutane dans les produits de décomposition, ce qui pourrait être expliqué par une vitesse de formation de $\bullet C_4H_8\bullet$ très faible par rapport à celle du 1-hexène. Une analyse des énergies libres d'activation à 1000 K des réactions de la **Figure 10** montre que le rapport entre la dismutation (réaction 5 → 6) et la β-scission (réaction 5 → 8) est d'environ 120. Une valeur comparable est obtenue dans le cas de la décomposition du biradical *n*-pentyle issu du cyclopentane (**Figure 5**). Cependant, dans le cas du cyclopentane, Tsang détecte du cyclopropane issu de la β-scission du biradical *n*-pentyle, alors que dans le cas du cyclohexane, aucune présence de cyclobutane n'est détectée. Cette différence peut être expliquée par une décomposition du biradical tetraméthylène en éthylène très rapide par rapport à la réaction de cyclisation comme le montre la **Figure 1**. Malheureusement, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car dans les résultats expérimentaux de Tsang, l'éthylène formé par l'amorçage unimoléculaire du cyclohexane constitue une contribution mineure à la concentration totale de C_2H_4 qui est principalement formé dans les réactions de propagation (décomposition du 1-hexène et du cyclohexyle).

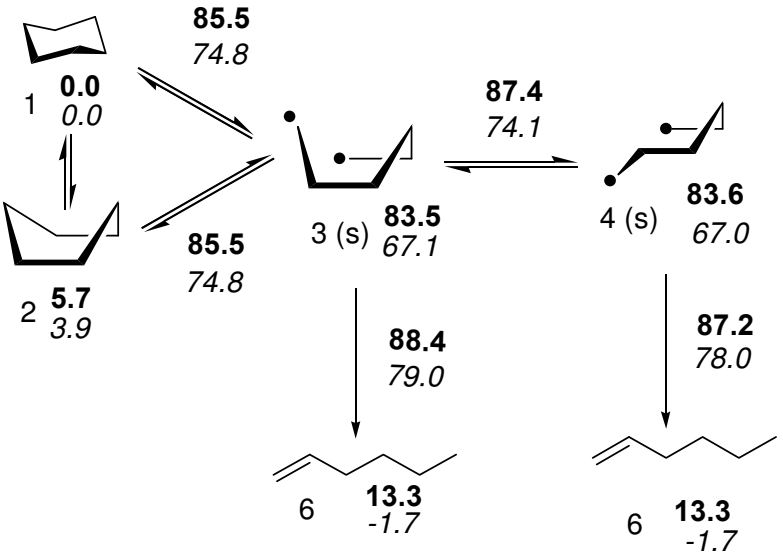
Le **Tableau 10** présente les paramètres cinétiques obtenus sous la forme d'une loi d'Arrhénius modifiée, pour tous les processus élémentaires impliqués dans la **Figure 10**.

Tableau 10 : Paramètres cinétiques de l'amorçage du cyclohexane conformément au mécanisme de la Figure 10, pour P = 1 atm et 600 K ≤ T ≤ 2000 K.

	k_{1-5}	k_{5-1}	k_{2-5}	k_{5-2}	k_{5-6}	k_{5-7}	k_{5-8}	$k_{5-c-C_3H_6}$
Log A (s^{-1})	21,32	9,91	20,11	10,38	2,46	-1,33	10,40	5,23
n	-0,972	0,136	-0,785	0,137	2,569	3,800	0,994	2,185
E (kcal/mol)	92,63	2,09	85,77	2,13	1,42	17,22	25,75	44,25

1.3.2.2. Prise en compte des différentes conformations du biradical sur la réaction c-C_6H_{12} → 1-C_6H_{12}

Comme dans les études des amorçages unimoléculaires du cyclobutane et du cyclopentane, les différentes conformations du biradical *n*-hexyle doivent être prises en compte. En effet, l'énergie d'activation mise en jeu dans la formation du 1-hexène est très basse ($\Delta H^{\ddagger}$ = 1,8 kcal/mol) et du même ordre de grandeur que les barrières de rotations internes qui pourraient ne plus être négligeables. Un schéma réactionnel détaillé de formation du 1-hexène, incluant différents conformères du biradical •C_6H_{12}•, a donc été construit (**Figure 12**).



(s) singulet

*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : **T= 298K**, italique : T=1000K)*

Figure 12 : Schéma détaillé de formation du 1-hexène à partir du cyclohexane obtenu en prenant en compte différentes conformations du biradical •C_6H_{12}•.

Il est utile de noter que le biradical •C_6H_{12}• possède plus de conformations que celles (**3** et **4**) présentées sur la **Figure 12**. Ces conformations supplémentaires ont été optimisées à notre niveau de calcul, mais pour former le 1-hexène à partir d'une de ces autres conformations, des rotations internes sont nécessaires et mènent systématiquement aux

biradicaux **3** et **4** de la **Figure 12**. Par ailleurs, comme les voies de décomposition de ces conformations supplémentaires sont très défavorables par rapport à la dismutation formant le 1-hexène, ces conformations ne sont pas prises en compte dans notre étude.

Les paramètres cinétiques obtenus pour les réactions de la **Figure 12** sont présentés dans le **Tableau 11** sous la forme d'une loi d'Arrhénius modifiée.

Tableau 11 : Paramètres cinétiques de l'amorçage unimoléculaire du cyclohexane relatifs au schéma de décomposition de la Figure 12. Pour P = 1 atm et 600 K ≤ T ≤ 2000 K.

	$k_{1\text{-}3}$	$k_{3\text{-}1}$	$k_{2\text{-}3}$	$k_{3\text{-}2}$	$k_{3\text{-}6}$	$k_{3\text{-}4}$	$k_{4\text{-}3}$	$k_{4\text{-}6}$
log A (s^{-1})	20,68	11,08	20,16	11,23	2,17	10,11	11,40	4,17
n	-0,799	0,117	-0,810	0,073	2,923	0,720	0,359	2,295
E (kcal/mol)	92,44	0,70	85,99	0,81	0,77	2,50	2,98	0,20

1.3.2.3. Comparaison entre les constantes de vitesse calculées et expérimentales pour la réaction c-C_6H_{12} → 1-C_6H_{12}

Afin de comparer nos constantes de vitesses à la constante de vitesse globale mesurée par Tsang (1978b) pour la réaction cyclohexane → 1-hexène, nous appliquons l'AEQS au biradical **5** de la **Figure 10** et aux biradicaux **3** et **4** de la **Figure 12**.

La **Figure 12** mène aux expressions suivantes pour la réaction $cC_6H_{12} \rightarrow 1\text{-}C_6H_{12}$:

$$k_{chaise}^{Figure\ 12} = \frac{k_{3-6}\,k_{1-3}}{C} + \frac{k_{4-6}\,k_{3-4}\,k_{1-3}}{C\left(k_{4-3}+k_{4-6}\right)} \tag{3.8}$$

$$k_{bateau}^{Figure\ 12} = \frac{k_{3-6}\,k_{2-3}}{C} + \frac{k_{4-6}\,k_{3-4}\,k_{2-3}}{C\left(k_{4-3}+k_{4-6}\right)} \tag{3.9}$$

$$\text{avec } C = \frac{k_{3-4}\,k_{4-6}}{k_{4-3}+k_{4-6}} + k_{3-1} + k_{3-2} + k_{3-6} \tag{3.10}$$

Pour une température donnée, la constante globale $k_{g(1-6)}^{Figure\ 12}$ peut être calculée à partir des équations (3.8) et (3.9) et de la constante d'équilibre pour obtenir la proportion de conformations *chaise*/*bateau*. Dès lors, l'expression suivante est obtenue pour la constante de vitesse globale :

$$k_{g(1-6)}^{Figure\ 12} = \frac{k_{chaise}^{Figure\ 12}}{1+K_{eq}} + \frac{K_{eq}\,k_{bateau}^{Figure\ 12}}{1+K_{eq}} \tag{3.11}$$

où K_{eq} est la constante d'équilibre définie dans l'équation (3.7).

Pour le schéma considérant les conformations de plus basses énergies libres (**Figure 10**), l'AEQS appliquée au biradical *n*-hexyle dans la conformation *alltrans* (**5**) mène aux relations suivantes :

$$k_{chaise}^{Figure\ 10} = \frac{k_{1-5}\, k_{5-6}}{k_{5-1} + k_{5-6}} \quad \text{et} \quad k_{bateau}^{Figure\ 10} = \frac{k_{2-5}\, k_{5-6}}{k_{5-2} + k_{5-6}} \tag{3.12}$$

Par analogie avec l'équation (3.11), la constante de vitesse globale peut être calculée en utilisant la constante d'équilibre K_{eq} de l'équation (3.7) :

$$k_{g(1-6)}^{Figure\ 10} = \frac{k_{chaise}^{Figure\ 10}}{1 + K_{eq}} + \frac{K_{eq}\, k_{bateau}^{Figure\ 10}}{1 + K_{eq}} \tag{3.13}$$

Les paramètres cinétiques obtenus pour la réaction globale cyclohexane → 1-hexène suivant les schémas de décomposition des **Figures 10** et **12** sont présentés dans le **Tableau 12**.

Tableau 12 : Paramètres cinétiques de la réaction globale cC_6H_{12} → 1-hexène conformément aux mécanismes des Figures 10 et 12. Pour P = 1 atm et 600 K ≤ T ≤ 2000 K.

	$k_{g(1-6)}^{Figure\ 10}$	$k_{g(1-6)}^{Figure\ 12}$
log A (s^{-1})	20,45	20,29
n	-0,685	-0,639
E (kcal/mol)	93,01	94,52

La **Figure 13** permet de comparer les valeurs de constantes de vitesse globales calculées à partir de $k_{g(1-6)}^{Figure\ 10}$ et $k_{g(1-6)}^{Figure\ 12}$ (**Tableau 12**) à celles proposées par Tsang (1978b) pour un domaine de température compris entre 950 et 1100 K.

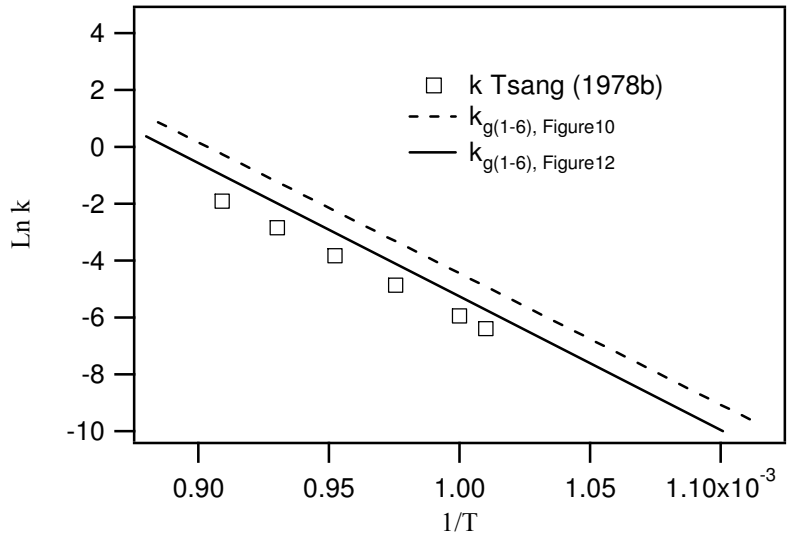


Figure 13 : Comparaison entre les constantes de vitesse globales calculées et les données expérimentales de Tsang (1978b) pour la réaction globale cyclohexane → 1-hexène.

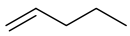
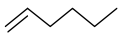
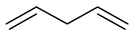
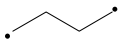
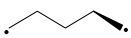
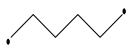
L'accord entre $k_{g(1-6)}^{Figure\ 12}$ et les données de Tsang (1978b) est satisfaisant avec un rapport $k_{g(1-6)}^{Figure\ 12}/k_{Tsang}$ variant de 2 à 2,4 sur la gamme de température considérée. Dans le cas du cyclohexane, il apparaît une différence marquée entre la constante globale prenant en compte les conformations du biradical *n*-hexyle ($k_{g(1-6)}^{Figure\ 12}$) et celle ne considérant que la seule conformation de plus basse énergie libre ($k_{g(1-6)}^{Figure\ 10}$). Le fait de ne pas prendre en compte les barrières de rotation interne du biradical sur la cinétique de la réaction cyclohexane → 1-hexène, et tend à surestimer la constante de vitesse globale. Cette différence est imputable à la très basse énergie d'activation mise en jeu dans la réaction de dismutation du biradical qui est comparable à celles impliquées dans les rotations internes des biradicaux. De plus il existe des effets entropiques non négligeables dus à une différence entre l'entropie du biradical **5** (**Figure 10**) de 98,74 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$et celles des biradicaux **3** et **4** (**Figure 12**) de respectivement 94,29 et 92,96 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$. La valeur plus basse de l'entropie de biradical **5** tend en effet à augmenter l'entropie d'activation et donc à élever la valeur de la constante de vitesse au travers du facteur préexponentiel. Ces résultats montrent que, dans ce cas, le fait de calculer des constantes de vitesse en considérant uniquement la conformation de plus basse énergie pour le biradical entraîne une surestimation de la constante de vitesse globale.

1.4. Discussion sur l'amorçage unimoléculaire de cyclanes monocycliques

1.4.1. Données thermodynamiques

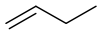
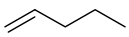
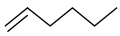
Les données thermodynamiques ($\Delta H_f°$, S° et $C_p°$) de toutes les espèces étudiées dans les schémas de décomposition du cyclobutane, du cyclopentane et du cyclohexane sont présentées dans le **Tableau 13**. Comme nous l'avons exposé dans le chapitre précédent, les fonctions de partitions sont corrigées automatiquement par Gaussian03 selon la méthode d'Alaya et Schlegel (1998) pour prendre en compte les contributions des rotations internes (basses fréquences) des molécules. Nous avons entrepris une vérification systématique des résultats issus de ce traitement. Il s'est avéré que l'algorithme implémenté dans Gaussian03 ne reconnaît pas automatiquement la symétrie interne ($\sigma_{int} = 2$) des rotors impliquant des groupes radicalaires $CH_2(•)$ en bout de chaîne. Les fonctions de partition ont donc été corrigées manuellement dans ces cas précis pour tenir compte de cette symétrie. De plus, nous avons choisi de traiter la partie cyclique des états de transition dans l'approximation de l'oscillateur harmonique (pas de traitement de rotors des « liaisons » impliquées dans la ou les coordonnée(s) de réaction).

Tableau 13 : Propriétés thermodynamiques des espèces considérées dans les schémas de décomposition des alcanes monocycliques. $\Delta_f H°_{298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\,K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}

			$C_p^\circ(T)$							
Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298K}$	S°_{298K}	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1500K	symétrie
	12,74	56,78	13,28	18,03	22,25	25,74	31,04	34,92	40,98	D_{3h}
	6,79	63,19	16,97	23,47	29,37	34,33	41,94	47,48	55,94	D_{2d}
	-18,27	70,21	20,99	29,17	36,67	43,01	52,81	59,92	70,74	D_{5h}
	-29,43	71,55	25,45	35,27	44,28	51,96	63,89	72,55	85,66	D_{3d}
	-22,99	74,09	25,61	35,33	44,30	51,95	63,84	72,49	85,60	D_2
	0,82	78,27	24,52	32,14	38,82	44,39	53,03	59,41	69,39	C_1
	-4,40	84,87	29,11	39,91	47,71	54,90	65,51	73,16	84,94	C_1
	-0,15	71,89	20,67	25,96	30,72	34,82	41,41	46,41	54,34	C_1
	-5,09	79,85	25,99	32,74	38,83	44,05	52,37	56,64	68,53	C_1
	-9,90	91,75	31,26	39,41	46,75	53,05	63,11	70,69	82,62	C_1
	26,42	66,32	18,06	22,98	27,35	31,02	36,58	40,52	46,70	C_{2h}
	25,41	78,56	23,57	29,58	34,92	39,42	46,46	51,70	59,91	C_2
	67,43	79,01	22,95	27,80	32,16	35,90	41,92	46,54	53,94	C_1
	68,13	77,33	23,59	28,36	32,50	36,10	41,93	46,46	53,82	C_{2h}
	62,84	87,11	27,87	34,29	40,04	44,93	52,73	58,64	68,05	C_1
	62,46	87,12	28,37	34,50	40,11	44,95	52,71	58,62	68,03	C_1
	62,79	89,54	28,15	34,26	39,89	44,75	52,52	58,44	67,90	C_1
	58,50	98,74	31,50	39,48	46,76	52,98	62,83	70,22	81,87	C_1
	59,41	94,29	33,61	41,17	48,03	53,96	63,47	70,70	82,15	C_1
	59,08	92,96	34,02	41,97	49,00	54,97	64,47	71,58	82,74	C_1

Toutes les enthalpies de formation présentées dans ce tableau ont été calculées en utilisant des réactions isodesmiques à l'exception des $\Delta_f H°$ des 1-alcènes, du cyclopropane, du cyclobutane et du cyclopentane dont les valeurs sont expérimentales [*NIST (2005)*]. Bien que les valeurs de $\Delta_f H°$ calculées pour ces molécules soient très proches de ces valeurs expérimentales, nous utilisons celles-ci car elles sont bien connues (**Tableau 14**).

Tableau 14 : Comparaison des enthalpies de formation (en kcal/mol) calculées et expérimentales [*NIST (2005)*].

Espèces	ΔH_f° (expérimentale)	$\Delta H_{f,298K}^\circ$ (ce travail)
	12,74	13,02
	6,79	6,50
	-18,27	-17,86
	-0,15	0,21
	-5,09	-5,00
	-9,90	-10,12

La valeur de l'entropie du cyclopentane a également été corrigée pour prendre en compte la symétrie expérimentale D_{5H} de la molécule. En effet, à l'issue de l'optimisation de géométrie, la molécule possède une symétrie C_1 correspondant à une conformation de type « enveloppe ». Une très basse fréquence de 22 cm^{-1} est associée à cette géométrie. Cette fréquence de vibration correspond à un mouvement de déformation du cycle permettant le passage d'une conformation *enveloppe* à une conformation *demi-chaise*. Comme le suggère Benson (1976), cette vibration est si rapide que le cyclopentane peut être considéré comme dynamiquement plan (avec $\sigma = 10$). L'entropie du cyclopentane est donc corrigée par R ln10 selon la relation suivante :

$$S_{c\text{-}C5H10} = S_{c\text{-}C5H10}(\text{CBS-QB3}) - R \ln 10 \qquad (3.14)$$

La valeur obtenue, $S°_{298} = 70.2$ cal.mol^{-1}.K^{-1}, est en bon accord avec la valeur expérimentale de 70,0 cal.mol^{-1}.K^{-1} [*Kilpatrick et al. (1947)*].

Nous avons vu au *chapitre 2* qu'il n'existe pas d'enthalpie de formation de biradicaux mesurée expérimentalement dans la littérature mais que leur enthalpie de formation peut être calculée par la méthode des Energies de Liaison (EdL). Le **Tableau 15** rappelle la comparaison déjà présentée au *chapitre 2* pour les biradicaux (conformations *all trans*), impliqués dans les schémas de décomposition des alcanes monocycliques. Un très bon accord est observé entre nos valeurs calculées et celles estimées par la méthode des EdL.

Tableau 15 : Comparaison entre $\Delta_f H^\circ$ (en kcal/mol à 298 K) estimée avec la méthode des EdL et calculées dans ce travail

Biradical	$\Delta_f H^\circ$ (EdL)	Ce travail
$\bullet C_4H_8\bullet$	67,6	67,8
$\bullet C_5H_{10}\bullet$	62,6	62,3
$\bullet C_6H_{12}\bullet$	57,6	58,3

Il apparaît que le niveau de calcul CBS-QB3 associé à notre méthodologie pour obtenir des grandeurs thermodynamiques (traitement des rotors, réactions isodesmiques, modification de CBS-QB3 pour les système biradicalaire, etc.) est cohérent avec les méthodes semi-empiriques utilisant les EdL.

1.4.2. Energies de tension de cycle

Nos résultats montrent que les valeurs d'enthalpie d'activation mises en jeu pour ouvrir un alcane monocyclique augmentent avec la taille du cycle, du cyclobutane au cyclohexane. Cette évolution de l'enthalpie d'activation est principalement due à une variation de la tension de cycle (TC) lors de la réaction d'ouverture du cycle. Avant de discuter les résultats obtenus plus en détail, nous recalculons les énergies de TC des cyclanes considérés précédemment en utilisant la définition classique de la TC :

$$TC = \Delta H_{TC} = H_{cyclane} - nH_{CH_2} \qquad (3.15)$$

où $H_{cyclane}$ représente l'enthalpie électronique d'un cyclane et H_{CH_2} l'enthalpie électronique d'un groupe CH_2 dans un alcane linéaire non contraint. n représente le nombre de groupe CH_2 qui constitue le cycle et H_{CH_2} a été calculé par différence entre les enthalpies électroniques du *n*-hexane et du *n*-pentane. Le terme enthalpie électronique signifie que H est obtenu en additionnant l'énergie électronique, la ZPE et les corrections thermiques à l'enthalpie au niveau de calcul CBS-QB3.

L'énergie de TC peut également être recalculée avec les enthalpies de formation calculées avec la méthode des réactions isodesmiques. Dans ce cas l'équation (3.15) devient :

$$TC = \Delta H_{TC} = \Delta_f H^\circ_{cyclane} - n\,\Delta_f H^\circ_{CH_2} \qquad (3.16)$$

où $\Delta_f H^\circ_{cyclane}$ et $\Delta_f H^\circ_{CH_2}$ sont respectivement les enthalpies de formation isodesmiques du cyclane considéré et d'un groupe CH_2. $\Delta_f H^\circ_{CH_2}$ est calculée par différence entre l'enthalpie de formation isodesmique du *n*-hexane et celle du *n*-pentane.

Les valeurs de TC obtenues pour le cyclobutane, le cyclopentane et le cyclohexane dans les conformations *chaise* et *bateau* sont présentées dans le **Tableau 16**.

Tableau 16 : Energies de tension de cycle (en kcal/mol) d'alcanes monocycliques calculées au niveau CBS-QB3 (voir texte) et valeurs proposées par Cohen (1996).

Cyclane	Cyclobutane	Cyclopentane	Cyclohexane (*chaise*)	Cyclohexane (*bateau*)
TC (CBS-QB3) Enthalpies électroniques	27,0	7,4	1,1	7,5
TC (CBS-QB3) Enthalpies isodesmiques	26,8	7,5	1,0	7,5
TC tabulées [Cohen (1996)]	26,8	7,1	0,7	/

Un très bon accord est observé entre les TC recalculées au niveau CBS-QB3 à la fois avec les enthalpies électroniques et les enthalpies isodesmiques avec les valeurs de Cohen (1996) basées sur des méthodes d'additivité de groupe. De plus, notre travail permet d'obtenir une estimation de la TC du cyclohexane dans la conformation *bateau* de 7,5 kcal/mol. Aucune valeur de TC du cyclohexane *bateau* n'a été trouvée dans la littérature, nous verrons pourtant que cette grandeur est intéressante pour estimer les énergies d'activation des amorçages unimoléculaire de certains polycyclanes.

Le rôle de la tension de cycle sur les amorçages de cyclanes monocycliques peut être mieux connu en comparant les enthalpies d'activation obtenues pour les ouvertures de cycles avec celles mises en jeu pour l'amorçage unimoléculaire d'alcanes linéaires (sans contrainte de TC) correspondants. En première approximation, on peut considérer que la seule différence entre ces deux cas est due à la tension de cycle.

Dans le cas de l'amorçage unimoléculaire d'un alcane linéaire, l'énergie de dissociation de la liaison (EdL) peut être assimilée à l'enthalpie d'activation car la réaction inverse de recombinaison de deux radicaux libres est un processus considéré comme possédant une énergie d'activation nulle. L'EdL mise en jeu pour la dissociation d'une liaison entre deux atomes de carbone secondaires est calculée au niveau CBS-QB3 pour le *n*-butane, le *n*-pentane et le *n*-hexane selon la réaction suivante :

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow x\ {}^{\bullet}C_3H_7 + y\ {}^{\bullet}C_2H_5 \qquad (3.17)$$

où C_nH_{2n+2} représente l'alcane linéaire considéré et x et y, les coefficients stoechiométriques, dépendant de la valeur de n. L'EdL, correspondant à l'enthalpie de réaction de la réaction (3.17), s'exprime alors comme :

$$EdL = \Delta_r H° = x\ H_{C3H7} + y\ H_{C2H5} - H_{CnH2n+2} \qquad (3.18)$$

où H_{C3H7} et H_{C2H5} représentent les enthalpies électroniques des radicaux n-C_3H_7• et •C_2H_5 et $H_{CnH2n+2}$ l'enthalpie électronique de l'alcane linéaire considéré. Une équation équivalente peut être obtenue en remplaçant les enthalpies électroniques par des enthalpies de formation isodesmiques. Les EdL obtenues par les approches enthalpies électroniques et enthalpies isodesmiques sont présentées dans le **Tableau 17** et comparées aux valeurs expérimentales proposées par Luo (2003).

Tableau 17 : EdL (en kcal/mol) mises en jeu entre deux carbones secondaires pour des alcanes linéaires, à 298 K.

EdL (C-C)	CBS-QB3 Enthalpies électroniques	CBS-QB3 Enthalpies isodesmiques	EdL expérimentales de Luo (2003)
n-Butane	88,8	87,0	86,8
n-Pentane	89,6	87,9	87,3
n-Hexane	90,5	88,9	87,5

Les EdL calculées directement à partir des enthalpies électroniques sont systématiquement plus élevées que les valeurs recommandées par Luo (2003). En revanche les valeurs obtenues à partir des enthalpies isodesmiques sont en bon accord avec celles proposées par Luo. Ceci montre la meilleure précision obtenue avec des réactions isodesmiques notamment dans les réactions impliquant des radicaux libres.

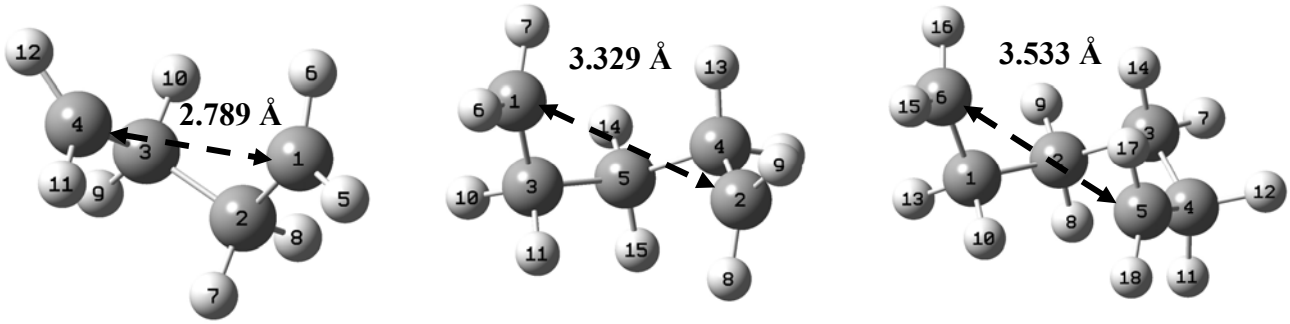
Si l'on considère que l'EdL peut être assimilée à l'énergie d'activation pour l'amorçage unimoléculaire d'un alcane linéaire, on peut alors comparer les énergies d'activation obtenues pour l'ouverture des cyclanes à celles obtenues en soustrayant les tensions de cycle aux EdL des alcanes linéaires. En effet, en première approximation, on peut considérer que lorsque le cycle est ouvert, les contraintes de tension de cycle tendent à disparaître. Le **Tableau 18** présente cette comparaison en utilisant les enthalpies et tensions de cycles isodesmiques.

Tableau 18 : Comparaison des enthalpies d'activation d'ouverture des cyclanes calculées et celles estimées à partir des alcanes linéaires non contraints à partir des EdL et TC isodesmiques. Valeurs en kcal/mol à 298 K.

Cyclanes	$\Delta H^{\ddagger}$ (CBS-QB3)	Tension de Cycle (TC)	$\Delta H^{\ddagger}$ à partir de l'alcane linéaire correspondant : EdL -TC	TC restant dans l'état de transition
Cyclobutane	61,7	26,8	87 – 26,8 = 60,2	1,5
Cyclopentane	82,4	7,5	87,9– 7,5 = 80,4	2,0
Cyclohexane (*chaise*)	89,5	1,0	88,9 – 1,0 = 87,9	1,6
Cyclohexane (*bateau*)	83,0	7,5	88,9 – 7,5 = 81,4	1,6

La différence entre le $\Delta H^{\ddagger}$ d'ouverture de cycle calculé et le $\Delta H^{\ddagger}$ calculé à partir de l'alcane linéaire correspondant, où toute la tension de cycle disparaît, permet d'estimer la tension de cycle subsistant dans l'état de transition. Le **Tableau 18** montre que la quasi totalité de la tension de cycle est récupérée dans l'état de transition de tous les cyclanes excepté pour le cyclohexane *chaise* où l'on observe une légère augmentation de la TC.

Les états de transition impliqués dans l'ouverture des cyclanes sont présentés sur la **Figure 14**.



a) b) c)

Figure 14 : TS mis en jeu dans les réactions d'ouverture du cyclobutane (a), du cyclopentane (b) et du cyclohexane (c).

Dudev et Lim (1998) ont montré, à partir de calculs ab initio au niveau MP2/6-31+G(d), que la TC des cyclanes peut se décomposer en contributions dues aux longueurs de liaisons, aux angles de liaisons et aux angles dihèdres, ce dernier paramètre traduisant les interactions non liantes. Dès lors, on peut penser que la tension de cycle restant dans les TS est la conséquence d'interactions assimilables à des interactions *gauche*. Dans le cas du TS d'ouverture du cyclohexane, ces interactions sont sensiblement plus importantes que dans le cas de la molécule de cyclohexane où aucune interaction de type *gauche* n'existe.

Ainsi, la contribution des angles des liaisons du cycle à la TC diminue lorsque la taille du cycle augmente alors qu'une tendance inverse est constatée pour les interactions non-liantes. Dans notre étude, la formation de l'état de transition d'ouverture du cycle du cyclobutane implique une augmentation des angles du cycle se traduisant par une diminution importante de la TC. La variation d'angle est effectivement importante entre le TS (**Figure 14 (a)**) possédant des angles $\angle C_1C_2C_3 = \angle C_2C_3C_4 = 108{,}4°$ et la valeur initiale de 88,6° dans le cyclobutane. Pour le TS mis en jeu dans l'ouverture du cyclopentane (**Figure 14 (b)**), on observe une augmentation importante de la longueur de la liaison se cassant entre les atomes de carbone n°1 et n°2 (3,329 Å par rapport à 1,545 Å dans le cyclopentane) associée à une augmentation des angles des liaisons du cycle ($\angle C_1C_3C_5 = \angle C_2C_4C_5 = 114.8°$ dans le TS contre 104,8° dans le cyclopentane). Ces deux effets expliquent en partie la forte diminution de la tension de cycle. Dans le TS impliqué dans l'ouverture du cyclohexane, il existe une faible valeur de tension de cycle due principalement à des interactions de type *gauche*.

1.4.3. Résumé des résultats obtenus pour l'amorçage de cyclanes monocycliques

Ce travail sur les alcanes monocycliques permet de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'amorçage unimoléculaire de ces espèces. L'utilisation de la chimie quantique permet d'atteindre des grandeurs thermodynamiques et cinétiques conformes aux données expérimentales pour les molécules connues, mais également pour des processus

impliquant des espèces biradicalaires, pour lesquelles aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature. Les constantes de vitesse élémentaires, calculées pour les réactions des schémas de décomposition des cyclanes, ont pu être comparées aux constantes de vitesse globales expérimentales disponibles dans la littérature.

Il apparaît que les voies de décomposition principales des alcanes monocycliques sont :

- la formation de deux molécules d'éthylène pour le cyclobutane,
- la réaction de dismutation menant au 1-pentène pour le cyclopentane,
- et la réaction de dismutation menant au 1-hexène pour le cyclohexane.

Notre travail met également en évidence l'importance de la prise en compte des rotations internes dans les réactions de décomposition des biradicaux. Alors qu'habituellement les barrières de rotation sont très basses par rapport aux autres barrières de réaction, dans ce cas toutes les énergies sont proches. Le fait de considérer les rotations internes, et donc les changements de conformations, modifie les constantes globales finales. Cet effet est d'autant plus important que le biradical est de grande taille.

L'analyse de la variation de la tension de cycle montre que la quasi-totalité de la tension de cycle disparaît lors de la formation de l'état de transition à partir du cyclane initial. Les états de transition sont donc proches de structures sans contrainte (tension de cycle) où subsiste une interaction *gauche* se traduisant par une déstabilisation de 1 ou 2 kcal/mol. La méthode semi-empirique de calcul de l'énergie d'activation soustrayant la TC à l'EdL apparaît donc comme un moyen efficace d'estimation de l'énergie d'activation de l'amorçage unimoléculaire d'alcanes monocycliques.

2. Cyclane polycyclique

Comme nous l'avons déjà souligné, les cyclanes ne se limitent pas aux alcanes monocycliques. Cette famille d'alcanes comprend également des alcanes polycycliques qui constituent des composés importants notamment dans certains carburants. Par exemple, le tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]décane (**Figure 15**) est un alcane tricyclique présent dans les carburants synthétiques utilisés dans l'aéronautique.

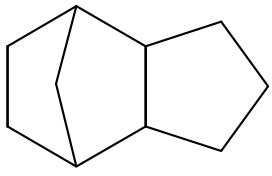


Figure 15 : Structure du tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]décane.

Il existe très peu d'études sur la décomposition thermique de ces polycyclanes. Les réactions mises en jeu dans la décomposition de ces espèces ainsi que les paramètres cinétiques associés sont très mal connus. Herbinet et al. (2006b) ont étudié la pyrolyse du tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]décane en réacteur auto-agité par jet gazeux et ont proposé un modèle cinétique détaillé, validé (construit en collaboration avec ce travail) à partir de leurs expériences. Dans ce modèle, un mécanisme biradicalaire similaire à celui proposé par Tsang (1978a) et (1978b) pour le cyclopentane et le cyclohexane est postulé pour l'amorçage

unimoléculaire et les paramètres thermodynamiques et cinétiques sont estimés à partir des méthodes d'additivité de groupe [*Benson (1976)*].

Dans notre travail, nous avons entrepris de mieux comprendre l'amorçage unimoléculaire d'alcanes polycycliques en suivant la même méthodologie que pour l'étude des alcanes monocycliques. Pour cela nous avons choisi d'étudier le bicyclo[2.2.1]heptane (**Figure 16**) également appelé norbornane car il constitue une molécule modèle intéressante des polycyclanes.

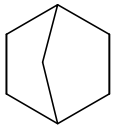


Figure 16 : Structure du norbornane bicyclo[2.2.1]heptane

2.1. Norbornane

2.1.1. Etude bibliographique

Il existe très peu d'études portant sur la décomposition thermique de polyclanes en général et sur le norbornane en particulier.

Récemment, Herbinet et al. (2007) ont étudié la décomposition du norbornane dissous dans du benzène en réacteur auto-agité par jets gazeux pour des températures comprises entre 873 et 973 K, à pression atmosphérique, pour des temps de passages compris entre 1 et 4 s. Dans cette étude, réalisée en collaboration avec ce travail de thèse, les différentes réactions d'amorçages unimoléculaires sont passées en revue et les énergies d'activation associées sont estimées à partir de méthodes semi-empiriques pour déterminer les voies de décomposition les plus favorables.

Baldwin et al. (2002) ont étudié expérimentalement l'isomérisation thermique du 3-butènyle-cyclopropane en norbornane. Il a été observé par ces auteurs que le 3-butènyle-cyclopropane mène au norbornane et à plusieurs autres espèces hydrocarbonées à partir de 688 K. Un schéma réactionnel de formation du norbornane a été proposé via la coupure d'une liaison C-C de la structure cyclopropane de cette molécule menant à un biradical qui conduit à son tour au norbornane (**Figure 17**).

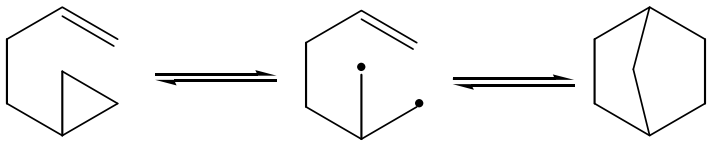


Figure 17 : Isomérisation du 3-butènyle-cyclopropane en norbornane via un mécanisme biradicalaire [Baldwin et al. (2002)]

La géométrie et l'enthalpie de formation du norbornane en phase gazeuse ont été déterminées par Doms et al. (1983) et Verevkin et Emel'yaneko (2004) à la fois expérimentalement et à partir de calculs ab initio. Cependant, ces études s'intéressent uniquement à la structure du norbornane et non à ses réactions de décomposition thermique.

2.1.2. Amorçage unimoléculaire du norbornane

Le norbornane possède trois liaisons de natures différentes. L'amorçage unimoléculaire de cette molécule conduit donc à trois biradicaux différents. Si dans le cas des monocyclanes, l'amorçage unimoléculaire conduit à un biradical alkyle linéaire, pour les polycyclanes l'ouverture d'un cycle conduit à un biradical où subsiste une structure cyclique. Dès lors les paramètres cinétiques associés aux réactions de décomposition de ces biradicaux sont difficiles à estimer car les dismutations internes impliquent des TS polycycliques, et les β-scissions, des ouvertures de cycle pouvant conduire à de nouveaux biradicaux. L'étude des polycyclanes induit donc une difficulté supplémentaire par rapport aux monocyclanes. La **Figure 18** présente le mécanisme biradicalaire d'amorçage unimoléculaire du norbornane menant à la formation de 3 biradicaux noté BR1, BR2 et BR3 correspondant respectivement aux coupures des liaisons numérotées *1*, *2* et *3*.

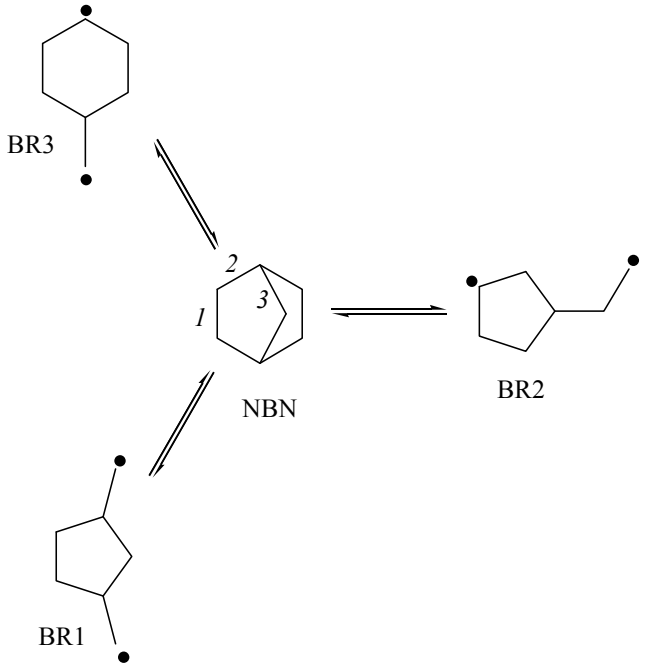


Figure 18 : Amorçages unimoléculaires du norbornane

Chacun des biradicaux formés peut réagir soit par recombinaison, reformant le norbornane, soit par dismutation interne ou β-scission de la liaison C-C (**Figure 19**). Notons que les réactions de β-scission d'une liaison C-H et l'isomérisation menant à un autre biradical ne sont pas envisagées ici car les barrières d'activation de ces processus sont élevées, rendant ces réactions moins favorables que la coupure C-C et la dismutation [*Herbinet (2006a)*].

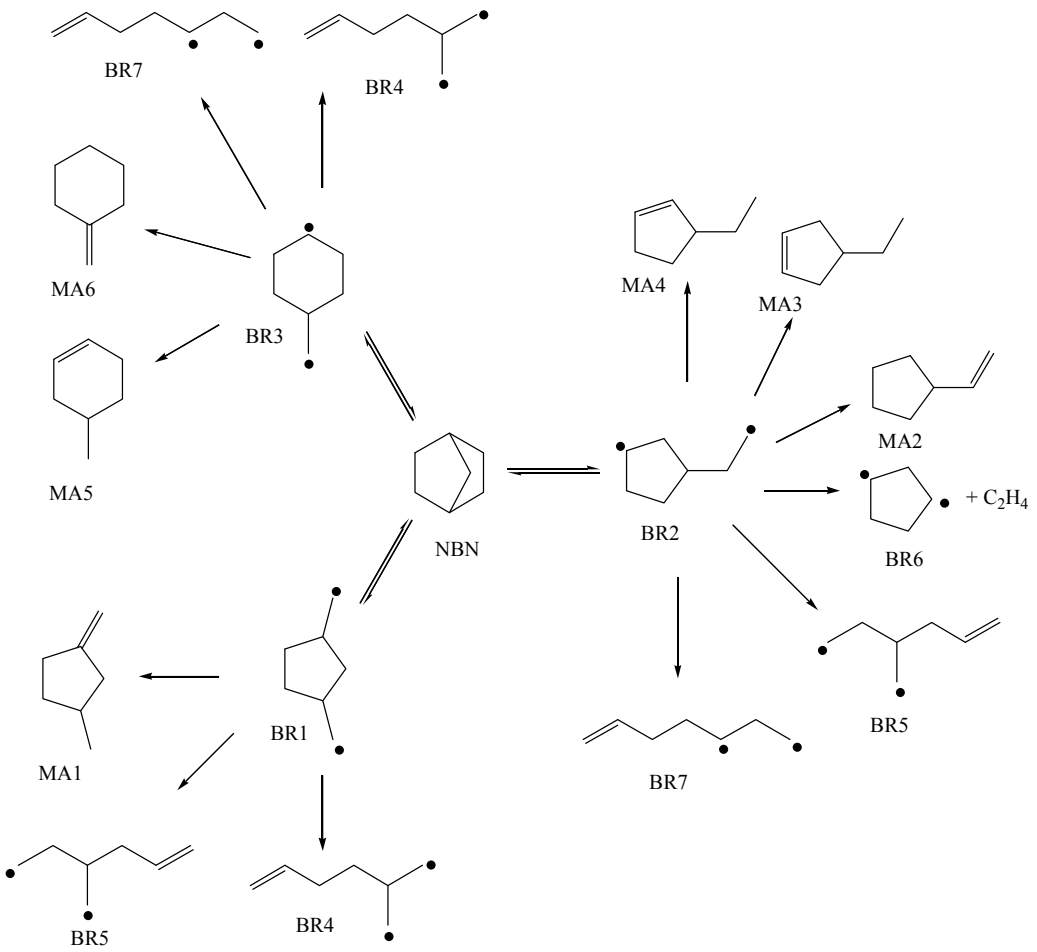


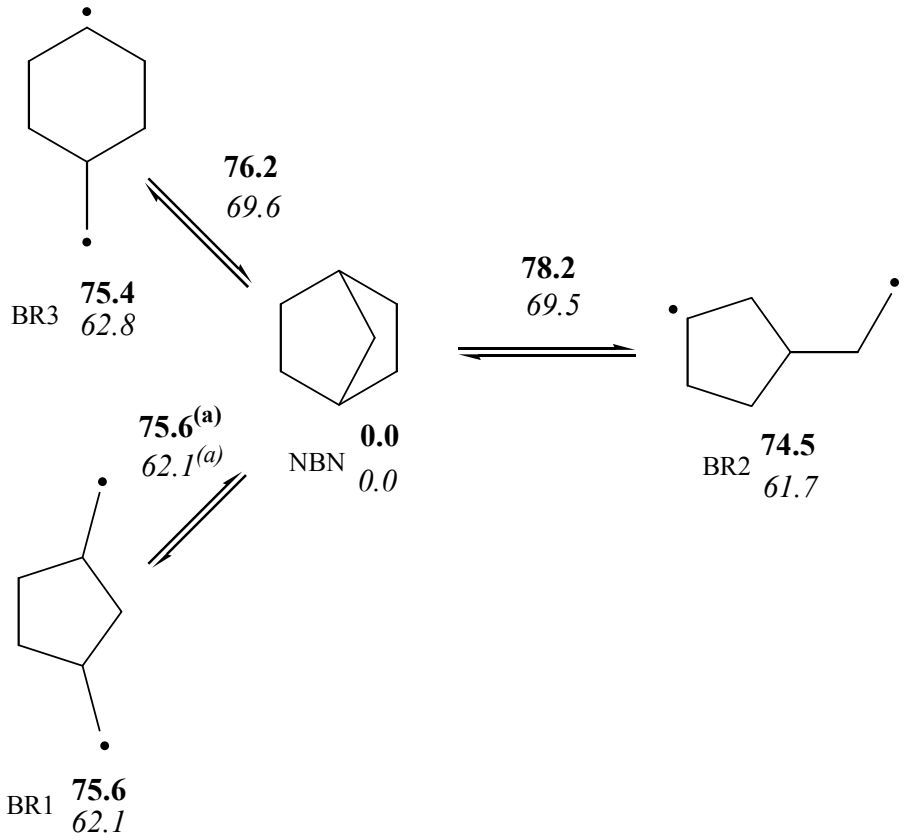
Figure 19 : Schéma de décomposition thermique du norbornane, envisagé selon un mécanisme biradicalaire.

A partir des trois biradicaux issus de l'amorçage unimoléculaire du norbornane, six molécules peuvent être formées par dismutation (MA1 à MA6) et quatre biradicaux par β-scission (BR4 à BR7). Il est intéressant de noter que les biradicaux BR4 et BR7, possédant des centres radicalaires séparés par un seul groupe CH_2, vont probablement mener rapidement à la molécule de 3-butènyle-cyclopropane (**Figure 17**) en raisonnant par analogie avec la réaction très rapide $\bullet CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet \rightarrow$ cyclopropane [*Bettinger et al. (1999)*]. Dès lors, on peut penser que le mécanisme d'isomérisation du 3-butènyle-cyclopropane en norbornane (**Figure 17**) est plus complexe que celui proposé par Baldwin et al. (2002) car BR4 et/ou BR7 peuvent être formés par β-scission des trois biradicaux BR1, BR2 et BR3.

Le mécanisme de décomposition du norbornane par amorçage unimoléculaire met en évidence la multiplicité des chemins réactionnels possibles. Toutes ces voies de décomposition n'ont pas pu être explorées dans notre travail. Nous nous sommes principalement intéressés à l'amorçage unimoléculaire du norbornane et aux réactions de dismutation des biradicaux créés qui constituent les voies les plus favorables de décomposition selon les estimations basées sur des méthodes semi-empiriques [*Herbinet et al. (2007)*].

La **Figure 20** présente le schéma d'amorçage du norbornane en énergie libre par rapport au norbornane. Comme l'amorçage unimoléculaire d'un polycyclane mène à un

biradical possédant une structure cyclique, aucune rotation interne, changeant de façon décisive la conformation du biradical, ne peut être envisagée. Les ΔG°(T) de la **Figure 20** se réfèrent donc aux conformations les plus stables. De plus, tous les biradicaux présentés possèdent un état de spin singulet plus stable que l'état triplet à notre niveau de calcul.



*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : **T= 298K**, italique : T=1000K)*

Figure 20 : Amorçage unimoléculaire du norbornane en ΔG°(T). [(a)] Estimation pour une recombinaison BR1 → NBN sans barrière d'activation, cf. texte.

Deux états de transition ont été identifiés, à notre niveau de calcul, pour les réactions NBN ⇌ BR2 et NBN ⇌ BR3. En revanche, aucun état de transition n'a pu être obtenu pour l'ouverture de cycle NBN → BR1 au niveau UB3LYP/cbsb7. Nous avons entrepris d'utiliser d'autres niveaux de calcul pour caractériser cet état de transition. Une optimisation de la géométrie au niveau UHF/6-31G(d) permet d'obtenir un TS connectant NBN à BR1 mais celui-ci disparaît lors d'une optimisation au niveau MP2/6-31G(d) indiquant que le TS obtenu au niveau HF n'est probablement pas correct. La recherche du TS de la réaction NBN ⇌ BR1 a été effectuée en faisant varier la taille de la base en DFT et au niveau MP2 et en utilisant différentes fonctionnelles de la DFT. Cependant, aucun état de transition correct, c'est-à-dire connectant de façon certaine le norbornane à BR1 n'a été identifié. Il semble donc que ce TS se situe dans une région de la surface d'énergie potentielle particulièrement plate, ne permettant pas de le localiser facilement.

Afin de vérifier la topologie de la surface d'énergie potentielle (SEP), nous avons effectué un *scan* relaxé de cette SEP. Cette opération consiste à incrémenter pas à pas, sur un

intervalle donné, une coordonnée interne choisie, dont la variation peut être considérée comme la coordonnée de réaction (ici une longueur de liaison C-C). A chaque pas, cette coordonnée interne est gelée et tous les autres paramètres géométriques sont optimisés permettant d'obtenir une énergie électronique en fonction de la coordonnée de réaction. L'utilisation d'une seule coordonnée interne pour représenter la coordonnée de réaction constitue une approximation mais permet d'obtenir des résultats qualitatifs. Les coordonnées de réaction des réactions NBN ⇌ BR1, NBN ⇌ BR2, NBN ⇌ BR3 sont représentées respectivement par l'élongation des liaisons *1*,*2* et *3* (**Figure 18**). La **Figure 21** présente le résultat du *scan* au niveau UB3LYP/6-31G(d,p) obtenu pour la réaction d'ouverture du norbornane menant au biradical BR1. A titre de comparaison, le résultat du *scan*, au même niveau de calcul, pour la réaction d'amorçage unimoléculaire menant à BR3 est présenté sur la **Figure 22**.

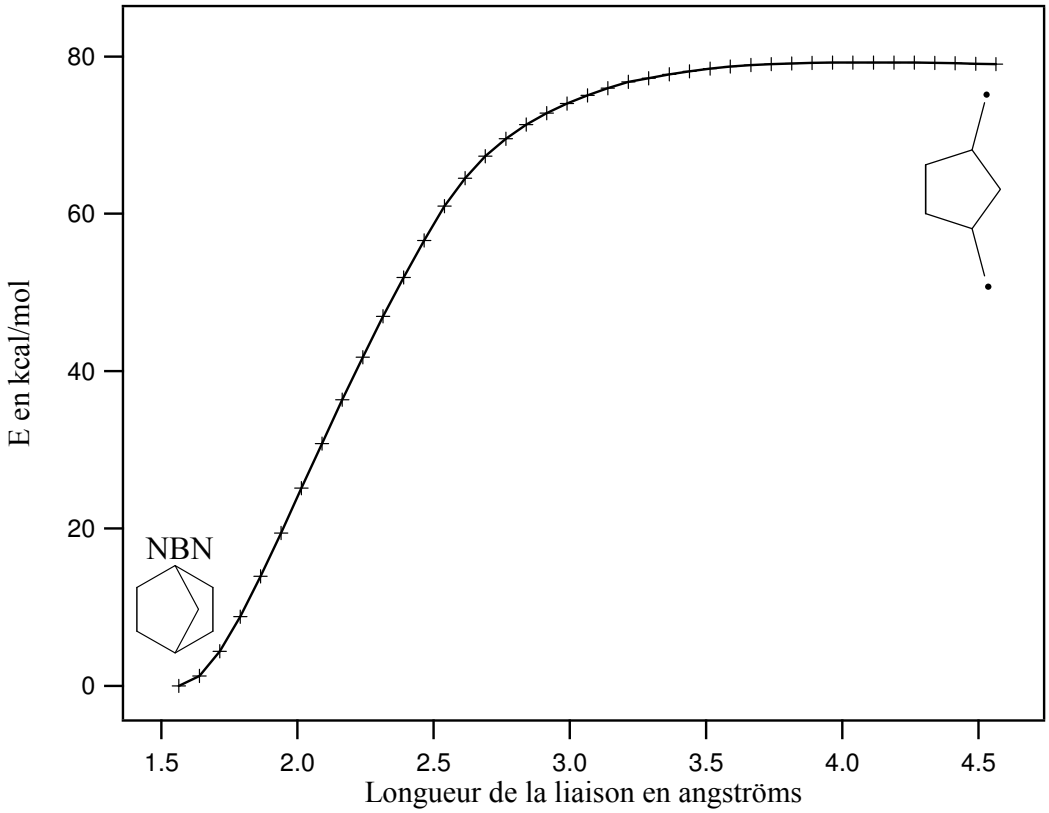


Figure 21 : Variation de l'énergie électronique en fonction de l'élongation de la liaison *1* (Figure 18) représentant la coordonnée de réaction du processus d'amorçage unimoléculaire du norbornane menant au biradical BR1. L'énergie électronique du norbornane au niveau UB3LYP/ 6-31G(d,p) est choisie comme le zéro en énergie.

D'après la **Figure 21**, il apparaît que la région considérée de la SEP est plate au niveau de calcul UB3LYP/6-31G(d,p). Aucune barrière d'activation pour la réaction de recombinaison de BR1 conduisant au norbornane n'est mise en évidence. Dans ce cas, il est donc très difficile de localiser un état de transition en utilisant notre méthodologie d'optimisation. En revanche, pour la réaction NBN ⇌ BR3 (**Figure 22**), le chemin réactionnel passe bien par un maximum (ΔE = 73,6 kcal/mol) caractérisant la présence d'une barrière d'activation pour la réaction de recombinaison BR3 ⇌ NBN. Ceci est cohérent avec la localisation d'un TS pour cette dernière réaction au niveau UB3LYP/cbsb7.

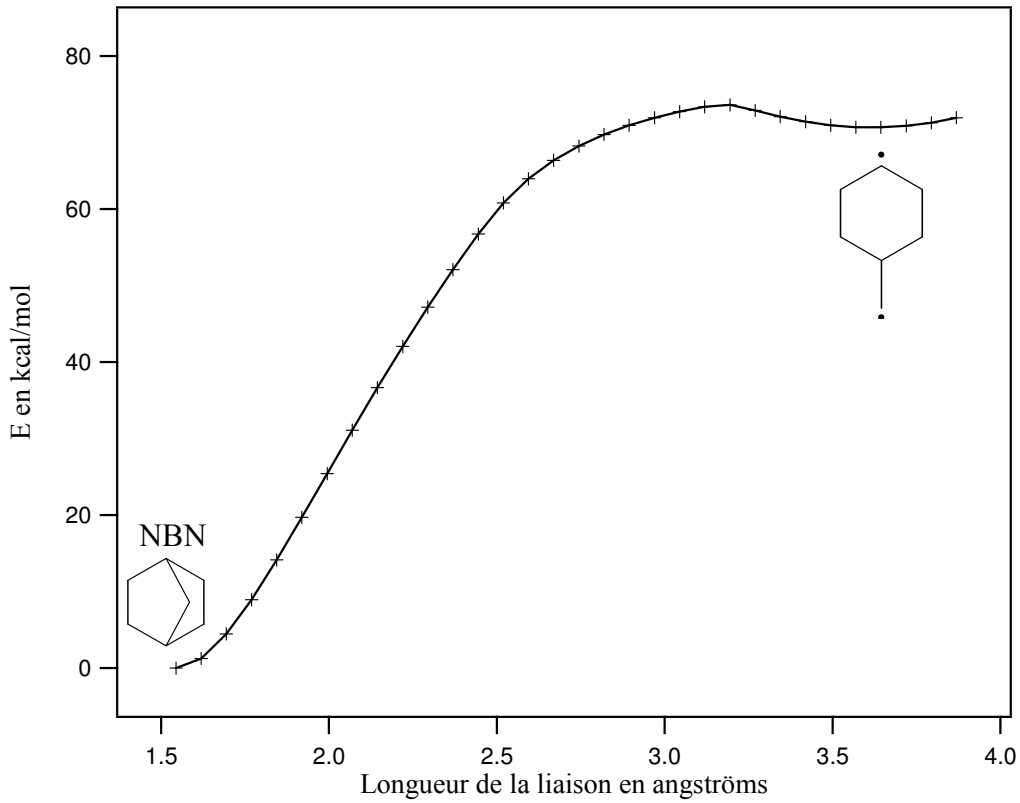


Figure 22 : Variation de l'énergie électronique en fonction de l'élongation de la liaison *3* (Figure 18) représentant la coordonnée de réaction du processus d'amorçage unimoléculaire du norbornane menant au biradical BR3. L'énergie électronique du norbornane au niveau UB3LYP/ 6-31G(d,p) est choisie comme le zéro en énergie.

D'après la **Figure 21**, il apparaît que pour la réaction d'amorçage unimoléculaire NBN ⇌ BR1, l'énergie d'activation mise en jeu peut être estimée comme étant égale à l'enthalpie de réaction. Selon nos calculs au niveau CBS-QB3, la barrière d'activation de cette réaction est donc prise comme égale à 80,8 kcal/mol. L'énergie d'activation impliquée dans la réaction NBN ⇌ BR2 est du même ordre de grandeur ($\Delta H^{\ddagger}$ = 81,4 kcal/mol). Ce résultat est cohérent avec le fait que ces deux réactions impliquent la coupure des liaisons *1* et *2* (**Figure 18**) faisant partie de la structure cyclique à 6 atomes de carbone du norbornane et mènent toutes les deux à des biradicaux cycliques en C_5. La réaction NBN ↔ BR3 possède quant à elle une énergie d'activation légèrement inférieure ($\Delta H^{\ddagger}$ = 78,5 kcal/mol) correspondant à la coupure du cycle en C_5 du norbornane, menant à un biradical en C_6. Les barrières d'activation de ces trois voies d'amorçages unimoléculaires sont toutes inférieures à la valeur moyenne d'énergie d'activation utilisées pour les réactions correspondantes d'alcanes linéaires d'environ 86,3 kcal/mol [*Buda et al. (2005)*]. Comme dans le cas des monocyclanes, cette différence est due à la tension de cycle du norbornane dont la valeur tabulée est de 16 kcal/mol [*Cohen (1996)*]. Le rôle de la tension de cycle sera détaillé plus loin dans le texte.

Les constantes de vitesse issues de nos calculs sont présentées dans le **Tableau 19**. Aucun état de transition n'ayant pu être identifié pour la réaction NBN ⇌ BR1, la constante de vitesse associée a été estimée à l'aide des relations thermocinétiques et de la relation proposée par O'Neal [*Brocard et al. (1983)*] :

$$A = e^{1}\frac{k_B T}{h} \times rpd \times \exp\left[\frac{3{,}5 \times \Delta n^{\ddagger}}{R}\right] \qquad (3.19)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T la température, R la constante des gaz parfait, rpd le nombre de chemins réactionnels équivalent et $\Delta n^{\ddagger}$ la variation du nombre de rotations internes entre le réactif et l'état de transition. Le facteur 3,5 représente la contribution d'entropie moyenne à l'entropie d'activation (en $cal.mol^{-1}.K^{-1}$) pour une rotation interne ajoutée ou suprimée.

L'équation (3.19) est utilisée pour calculer le facteur préexponentiel entre 500 K et 2000 K de la constante de vitesse associée à la réaction de recombinaison BR1 → NBN avec rpd = 2 (2 liaisons équivalentes par symétrie) et $\Delta n^{\ddagger}$ = -2 (perte de deux rotors). L'enthalpie d'activation électronique de cette réaction est prise comme nulle dans le calcul de $\Delta H^{\ddagger}$(BR1→NBN) (cf. **Chapitre 1**, **§ 2.4.4**). La constante de vitesse pour l'amorçage unimoléculaire (k(NBN→BR1)) est finalement obtenue à partir de la relation :

$$K_{eq}(NBN = BR1) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right) = \frac{k(NBN \rightarrow BR1)}{k(BR1 \rightarrow NBN)} \qquad (3.20)$$

où K_{eq} et $\Delta_r G$ sont respectivement la constante d'équilibre et l'enthalpie libre de réaction associées à la réaction NBN ⇌ BR1.

Tableau 19 : Paramètres cinétiques associés à l'amorçage unimoléculaire du norbornane. Pour P = 1 atm et 500 K ≤ T ≤ 2000 K.

	$k_{NBN-BR1}$	$k_{NBN-BR2}$	$k_{NBN-BR3}$
Log A (s^{-1})	13,86	14,29	13,64
n	0,947	0,835	0,754
E (kcal/mol)	81,29	81,79	78,97

Aucune valeur de constante de vitesse n'est disponible dans la littérature pour comparer nos résultats. Nous avons estimé les énergies d'activation pour ces amorçages unimoléculaires à l'aide de méthodes semi-empiriques [*Herbinet et al. (2007)*]. Des énergies d'activation de 76,1 kcal/mol pour les réactions NBN → BR1 et NBN → BR2 et de 69,8 kcal/mol pour NBN → BR3 sont calculées. Nous détaillerons plus loin dans ce chapitre le calcul semi empirique de ces énergies d'activation mais on peut déjà constater que les valeurs obtenues sont inférieures à celles issues de nos calculs (respectivement 80,8 ; 81,4 et 78,5 kcal/mol). Cette différence importante, d'environ 9 kcal/mol, dans le cas de l'énergie d'activation de la réaction NBN → BR3 sera expliquée plus loin dans le texte.

A partir des trois biradicaux BR1, BR2 et BR3 issus de l'amorçage unimoléculaire, nous avons envisagé toutes les réactions de dismutation possibles. Par manque de temps nous n'avons pas pu aller jusqu'au calcul des constantes de vitesse pour ces processus et nous avons uniquement calculé leur énergie d'activation. Les barrières d'activation de ces réactions

sont difficiles à estimer à l'aide de méthodes semi-empiriques car elles impliquent des états de transition polycycliques. Quant aux facteurs préexponentiels de ces réactions, ils sont en général mieux connus et peuvent être estimés à l'aide de la formule de O'Neal [*équation (3.19)*]. La **Figure 23** présente le schéma de décomposition du norbornane par amorçage unimoléculaire et dismutation des biradicaux en enthalpies (ΔH) au niveau de calcul CBS-QB3 à 298 K.

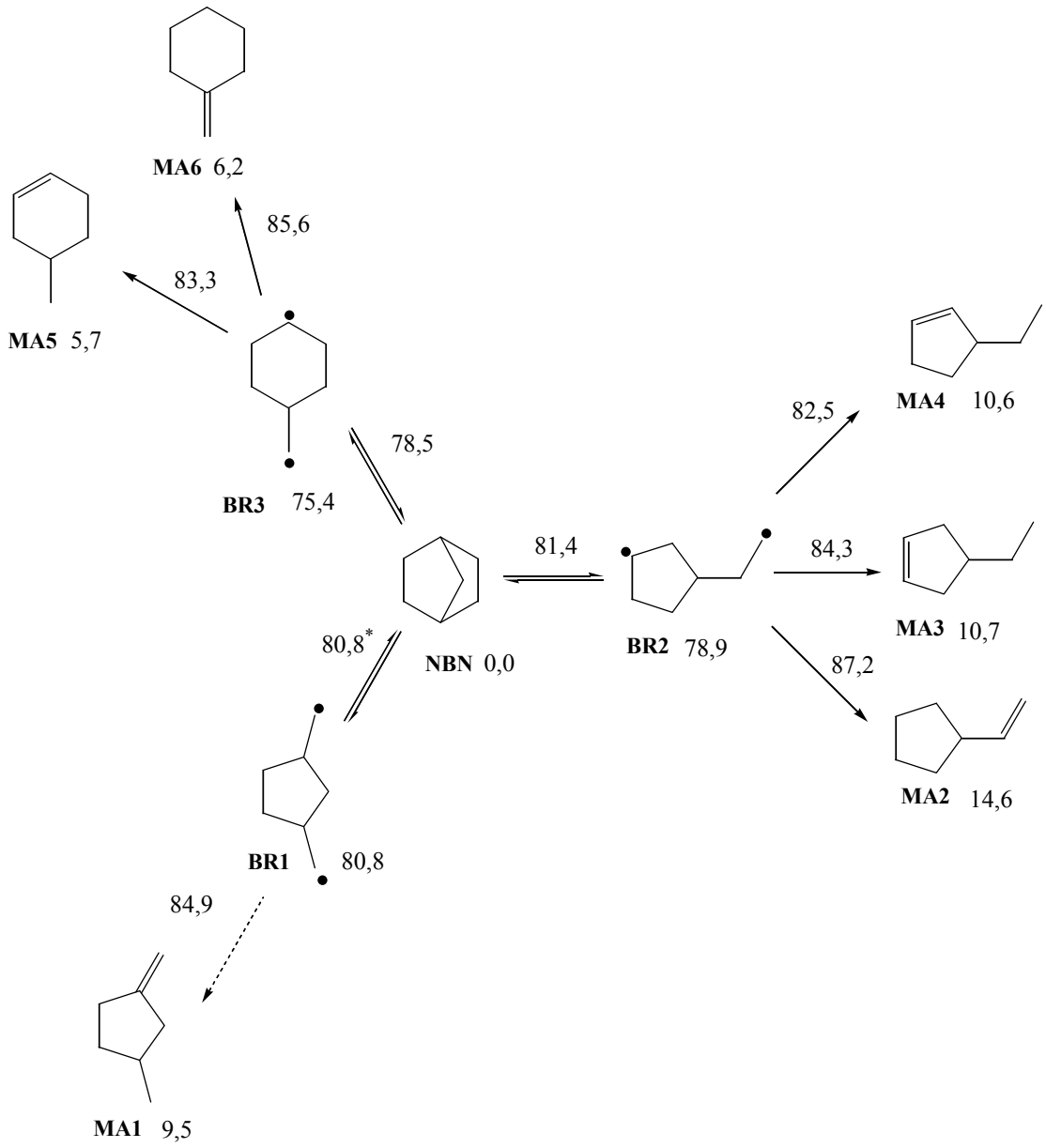


Figure 23 : Schéma de décomposition du norbornane par amorçage unimoléculaire. ΔH en kcal/mol à 298 K, prenant pour référence le norbornane.* Estimation pour une recombinaison BR1 → NBN sans barrière d'activation. La flèche en pointillé indique que cette réaction est correcte uniquement pour une configuration *trans* de BR1 (voir texte)

D'après la **Figure 23**, il apparaît que la barrière d'activation de dismutation la plus élevée du schéma réactionnel est de 10,1 kcal/mol pour la réaction BR3 → MA6 qui est très inférieure à l'énergie d'activation moyenne pour une β-scission C-C d'un radical alkyle linéaire (environ 28,7 kcal/mol [*Buda et al. (2005)*]).

On constate que le chemin réactionnel le plus bas en énergie pour les dismutations concerne la formation de la molécule MA4 à partir de BR2 via un état de transition bicyclique impliquant une faible enthalpie d'activation de 3,6 kcal/mol.

- ***Comparaison avec les valeurs semi-empiriques***

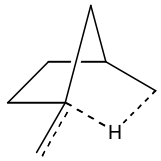
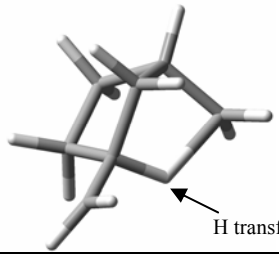
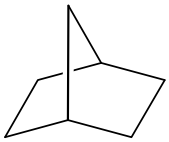
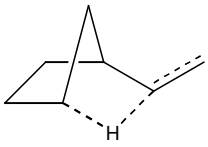
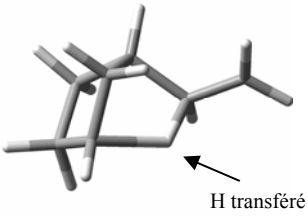
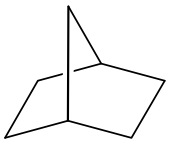
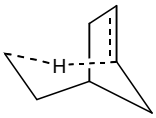
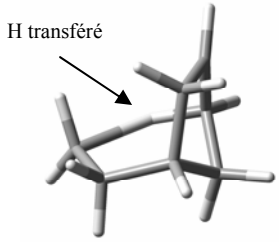
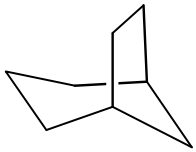
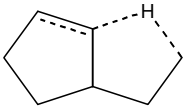
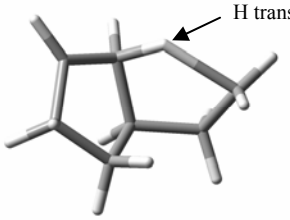
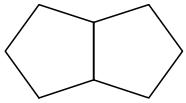
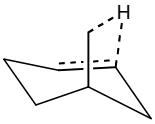
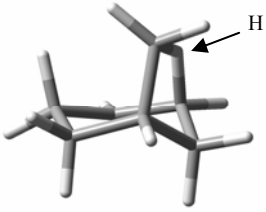
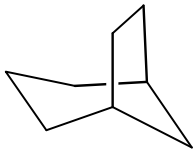
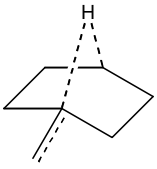
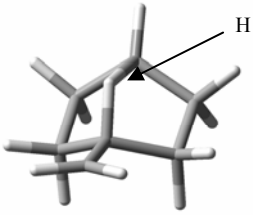
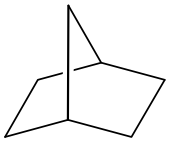
Dans la littérature, aucune donnée cinétique concernant la dismutation de biradicaux cycliques n'est disponible. Cependant il est possible d'estimer les énergies d'activation à partir de l'équation (3.3) [*Brocard et al. (1983)*], adaptée aux états de transition bicycliques. En effet, dans le cas de biradicaux linéaires réagissant par dismutation via un état de transition cyclique, cette relation permet d'estimer l'énergie d'activation mise en jeu en additionnant l'énergie d'activation d'un processus de dismutation entre deux radicaux alkyles (E_D) et la tension de cycle créée dans le TS monocyclique. Dans le cas de biradicaux cycliques, il existe déjà une tension de cycle dans le réactif initial, il faut donc ajouter à E_D la tension de cycle créée dans le TS bicyclique caractérisée par la différence entre la TC du TS bicyclique et la TC du biradical initial :

$$E_a = E_D + \Delta E_{TC} \qquad (3.21)$$

où E_D est l'énergie d'activation mise en jeu dans un processus de dismutation entre deux radicaux alkyles que l'on peut raisonnablement approximer à 1 kcal/mol [*Buda et al. (2005)*]. ΔE_{TC} représente la différence entre l'énergie de tension de cycle de l'état de transition bicyclique et celle du biradical cyclique initial.

Le **Tableau 20** présente les structures bicycliques schématiques et les géométries correspondantes issues de nos calculs, pour les états de transition mis en jeu dans les dismutations de BR1, BR2 et BR3. La structure bicyclique modèle prise en compte pour estimer la tension de cycle dans l'état de transition est également présentée ainsi que les tensions de cycle associées.

Tableau 20 : Structures bicycliques des états de transition de dismutation des biradicaux BR1, BR2 et BR3.

Structure bicyclique du TS	Géométrie du TS au niveau B3LYP/cbsb7	Structure bicyclique modèle et tension de cycle associée, tirées de Cohen (1996)
 TS(BR1→MA1)	 H transféré	 Norbornane, TC = 16 kcal/mol
 TS(BR2→MA2)	 H transféré	 Norbornane, TC = 16 kcal/mol
 TS(BR2→MA3)	 H transféré	 Bicyclo[3.2.1]octane, TC = 10,6 kcal/mol[a]
 TS(BR2→MA4)	 H transféré	 Z-Bicyclo[3.3.0]octane, TC = 10,2 kcal/mol
 TS(BR3→MA5)	 H transféré	 Bicyclo[3.2.1]octane, TC = 10,6 kcal/mol[a]
 TS(BR3→MA6)	 H transféré	 Norbornane, TC = 16 kcal/mol

[a] TC calculée à partir des enthalpies isodesmiques (voir § 1.4.2), TC = $\Delta H_f°(C8H14) - 6E(CH2) - 2E(CH)$ avec $E(CH) = \Delta_f H°(i\text{-butane}) - 3E(CH_3)$.

On constate dans le **Tableau 20**, que les 6 réactions de dismutation s'effectuent via trois structures bicycliques modèles différentes : le norbornane, le bicyclo[3.2.1]octane et le Z-bicyclo[3.3.0]octane possédant des énergies de tension de cycle respectivement de : 16 ; 10,6 et 10,2 kcal/mol. Une comparaison entre les enthalpies d'activation issues de nos calculs et celles données par l'équation (3.21) est présentée dans le **Tableau 21**.

Tableau 21 : Comparaison entre les $\Delta H^{\ddagger}$ calculées dans ce travail et celles estimées par l'équation (3.21). Les énergies de tension de cycle des bicycles modèles et celles des biradicaux initiaux sont toutes tirées de Cohen (1996) sauf E_{TC} pour le bicyclo[3.2.1]octane[a]

Dismutation	$\Delta H^{\ddagger}_{CBS-QB3}$ (kcal/mol)	E_{TC} du bicycle modèle du TS (kcal/mol)	E_{TC} du biradical initial (kcal/mol)	ΔE_{TC} (kcal/mol)	$E_a = E_D + \Delta E_{TC}$ (kcal/mol)
BR1→MA1	**4,1**	16	7,1	16 - 7,1= 8,9	**9,9**
BR2→MA2	**8,2**	16	7,1	16 – 7,1 = 8,9	**9,9**
BR2→MA3	**5,4**	10,6[a]	7,1	10,6 – 7,1 = 3,5	**4,5**
BR2→MA4	**3,6**	10,2	7,1	10,2 – 7,1 = 3,1	**4,1**
BR3→MA5	**7,8**	10,6[a]	0,7	10,6 – 0,7 = 9.9	**10,9**
BR3→MA6	**10,1**	16	0,7	16 – 0,7 = 15,3	**16,3**

[a] TC calculée à partir des enthalpies isodesmiques, TC = $\Delta H_f°(C_8H_{14}) - 6E(CH_2) - 2E(CH)$.

Un accord satisfaisant est observé pour les réactions BR2 → MA2, BR2 → MA3 et BR2 → MA4 avec des écarts absolus entre les valeurs estimées selon la méthode semi-empirique et les valeurs calculées selon notre méthode de respectivement 1,7 ; 0,9 et 0,5 kcal/mol. En revanche les résultats obtenus avec l'équation (3.21) s'accordent moins bien avec nos calculs dans le cas des réactions BR1 → MA1, BR3 → MA5 et BR3 → MA6 avec des écarts absolus de respectivement : 5,8 ; 3,1 et 6,2 kcal/mol. On peut penser que dans ces trois derniers cas la tension de cycle du bicycle modèle est éloignée de la tension de cycle réelle de l'état de transition.

- ***Dismutation interne de BR1***

Un point intéressant soulevé dans notre étude concerne l'état de transition impliqué dans la réaction BR1 → MA1. Dans la construction a priori du mécanisme de décomposition thermique du norbornane, nous avons postulé que le biradical BR1 peut réagir par dismutation interne pour former la molécule MA1 via le TS présenté dans le **Tableau 20**. Cependant, si l'on examine la géométrie du biradical BR1, dans la seule configuration possible issue de l'amorçage unimoléculaire du norbornane, il apparaît que la dismutation interne ne peut s'effectuer via le TS bicyclique initialement envisagé. En effet, le biradical BR1 (**Figure 24**) issu de l'ouverture du norbornane possède les deux substituants méthyles (les centres radicalaires (atomes n°14 et 17)) du même coté du « plan » défini par le cycle en C_5. Il est donc extrêmement difficile, dans cette configuration de transférer les hydrogènes n°6 ou 11 vers respectivement les atomes de carbone 17 ou 14. Le biradical BR1 est dans une configuration *cis* et seule une configuration *trans* permettrait d'obtenir le TS envisagé dans le **Tableau 20**. L'interconversion *cis-trans* n'est possible que par plusieurs réactions

élémentaires impliquant au minimum la rupture d'une liaison C-C. Cette voie de dismutation interne ne peut donc être incluse en l'état dans notre schéma de décomposition thermique du norbornane

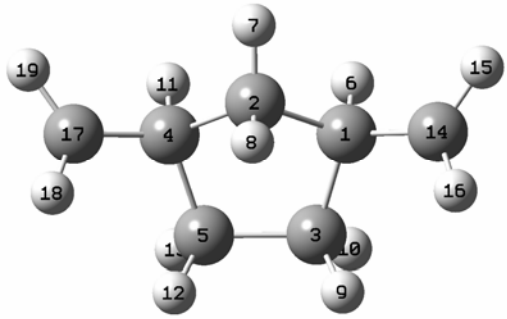


Figure 24 : Géométrie trans du biradical BR1 obtenue au niveau UB3LYP/cbsb7.

Nous avons donc envisagé une voie alternative de décomposition de BR1 via une réaction d'isomérisation menant à un second biradical BR15 (**Figure 25**). Ce biradical, où les centres radicalaires sont séparés par un groupe CH_2, peut réagir par recombinaison pour former le bicycle MA25, ou par dismutation interne menant à MA1.

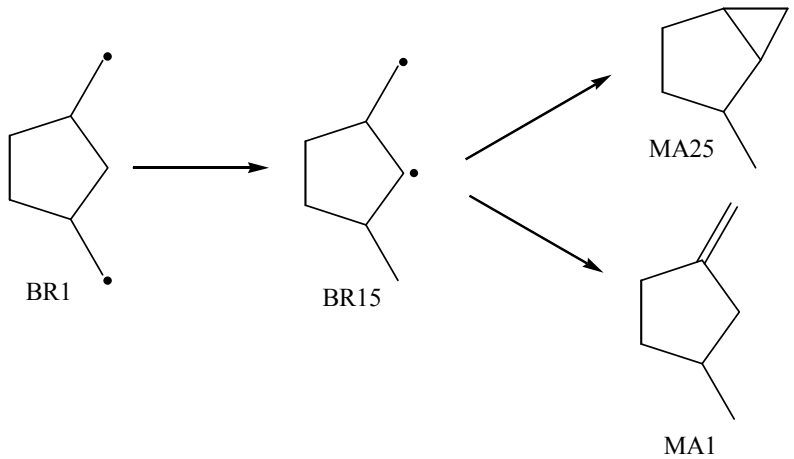


Figure 25 : Schéma de décomposition du biradical BR1 par isomérisation puis recombinaison ou dismutation interne.

Au niveau de calcul CBS-QB3, une enthalpie d'activation de 36,3 kcal/mol est mise en évidence pour la réaction d'isomérisation BR1 → BR15 via un TS bicyclique formé d'un cycle à 5 atomes de carbone et d'un cycle concomitant à 4 centres. A partir de BR15 deux réactions peuvent être envisagées : cyclisation du biradical ou dismutation interne. Nous avons déjà signalé qu'avec notre méthode de calcul il n'est pas possible de caractériser des biradicaux où les centres radicalaires sont séparés par un seul groupe CH_2. Comme dans le cas du triméthylène, le radical n'est pas identifié comme un intermédiaire stable de la surface d'énergie potentielle et nos calculs prévoient uniquement une réaction directe BR1 → MA25. Cependant par analogie avec les réactions de recombinaison (constante de vitesse notée k_{rec}) et de dismutation interne (constante de vitesse notée k_{dis}) du triméthylène, on peut estimer que le rapport des constantes de vitesse k(BR15→MA1) sur k(BR15→MA25) peut être considéré comme proche du rapport $k_{dis} / k_{rec} = 0,16$ utilisé par Tsang (1978a).

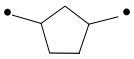
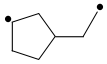
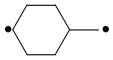
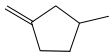
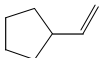
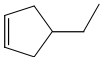
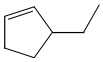
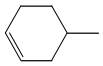
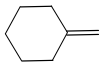
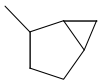
Il apparaît donc ici qu'il peut être important de tenir compte des configurations initiales des espèces formées car si l'on considère le biradical BR1 comme pouvant être dans une configuration *trans*, alors la réaction de dismutation interne BR1 → MA1 est très facile avec une énergie d'activation de 4,1 kcal/mol. En revanche, si l'on considère BR1 dans une configuration *cis*, dans laquelle sa formation par amorçage unimoléculaire l'oblige à être, alors l'étape limitante pour la dismutation interne possède une énergie d'activation de 36,3 kcal/mol. On peut donc conclure que dans le cas de BR1, la dismutation interne sera défavorisée au profit des β-scissions C-C. Malgré l'importance de la différenciation des isomères dans ce cas, il est en général difficile d'en tenir compte dans les mécanismes détaillés de pyrolyse ou de combustion à cause du nombre très élevé d'espèces impliquées.

2.2. Discussion sur l'amorçage unimoléculaire du norbornane

2.2.1. Données thermodynamiques

Les données thermodynamiques ($\Delta_fH°$, S° et $C_p°$) de toutes les espèces étudiées dans les schémas de décomposition du norbornane sont présentées dans le **Tableau 22**. A nouveau, les fonctions de partition ont été corrigées manuellement pour tenir compte de la symétrie interne ($\sigma_{int} = 2$) des rotors impliquant des groupes radicalaires $CH_2(•)$ en bout de chaîne. La partie cyclique des états de transition est traitée dans l'approximation de l'oscillateur harmonique (pas de traitement de rotors des « liaisons » impliquées dans la (ou les) coordonnée(s) de réaction).

Tableau 22 : Propriétés thermodynamiques des espèces considérées dans le schéma de décomposition du norbornane. $\Delta_f H°_{298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\,K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}

			$C_p^\circ(T)$							
Espèces	$\Delta_f H°_{298K}$	$S°_{298K}$	*300 K*	*400 K*	*500 K*	*600 K*	*800 K*	*1000K*	*1500K*	$\Delta_f H°_{298}$ littérature
	-14,4	74,02	26,30	37,74	47,87	56,24	68,85	77,81	91,23	*-12,8*[(a)]
	64.8	91,51	33,60	43,11	51,60	58,71	69,68	77,69	90,08	*65,7*[(b)]
	62,9	88,87	33,09	43,26	52,24	59,74	69,18	77,47	90,09	*61,9*[(b)]
	59,5	85,4	32,13	42,15	51,08	58,55	70,04	78,37	91,04	*59,4*[(b)]
	-5,1	83,87	31,05	41,30	50,28	57,78	69,36	77,80	90,68	*-2,8*[(c)]
	-0,03	85.62	30,03	40,20	49,34	57,03	68,85	77,42	90,47	*1,05*[(c)]
	-3,9	83,92	30,73	41,06	50,08	57,61	69,18	77,52	90,15	*-2,14*[(c)]
	-4,0	84,04	30,77	41,07	50,07	57,60	69,14	77,47	90,10	*-2,97*[(d)]
	-8,9	81,18	30,09	40,32	49,41	57,06	68,90	77,51	90,59	*-7,18*[(c)]
	-8,4	79,81	29,13	39,65	49,07	56,99	69,18	77,98	91,30	*-8,4*[(c)]
	0,8	79,25	31,00	41,83	51,45	59,43	71,56	80,26	93,43	*0,36*[(e)]

[(a)] Valeur tirée de Vervekin et Emel'yaneko (2004). [(b)] Valeurs obtenues à partir de la méthode des EdL.
[(c)] Valeurs calculées avec THERGAS [*Muller et al. (1995)*]. [(d)] Valeur tirée de *NIST chemistry webbook* [*NIST (2005)*]. [(e)] Valeur tabulée [*NIST (2005)*], mais pour l'isomère possédant le groupe méthyle sur un atome de carbone tertiaire.

Un accord satisfaisant est observé entre les enthalpies de formation calculées selon notre méthodologie et celles disponibles dans la littérature ou estimées par THERGAS. Les enthalpies de formation des biradicaux calculées avec la méthode des énergies de liaison sont en très bon accord avec celles données par nos calculs. Ceci montre à nouveau la cohérence de notre méthode CBS-QB3 modifiée appliquée aux systèmes biradicalaires. Toutes les molécules ou biradicaux calculés ne possèdent pas de symétrie externe à l'exception du norbornane qui appartient au groupe de symétrie C_{2V}.

A partir de ces données thermodynamiques, il est intéressant de quantifier les effets de la tension de cycle sur les réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane.

2.2.2. Energies de tension de cycle

Comme dans le cas des monocyclanes, nous pouvons recalculer la tension de cycle du norbornane selon des équations analogues aux équations (3.15) et (3.16) :

$$TC = \Delta H_{TC} = H_{norbornane} - 5H_{CH_2} - 2H_{CH} \quad (3.22)$$

et

$$TC = \Delta H_{TC} = \Delta_f H°_{norbornane} - 5\Delta_f H°_{CH_2} - 2\Delta_f H°_{CH} \quad (3.23)$$

avec H et $\Delta_f H°$ respectivement les enthalpies électroniques et isodesmiques comme définies au § 1.4.2. La contribution à l'enthalpie de formation d'un groupe composé d'un carbone tertiaire H_{CH} a été calculée selon l'équation suivante :

$$H_{CH} = H_{iso\text{-}butane} - 3H_{CH3} \quad (3.24)$$

où $H_{iso\text{-}butane}$ est l'enthalpie électronique calculée au niveau CBS-QB3 de l'iso-butane et H_{CH3} est calculée à partir de la relation suivante :

$$H_{CH3} = (H_{n\text{-}pentane} - 3H_{CH_2}) / 2 \quad (3.25)$$

avec $H_{n\text{-}pentane}$ l'enthalpie électronique du n-pentane, et H_{CH2} l'enthalpie électronique d'un groupe CH_2 calculée au § 1.4.2.

Les enthalpies isodesmiques des groupes CH et CH_3, respectivement $\Delta_f H°_{CH}$, $\Delta_f H°_{CH3}$, sont calculées de la même manière à partir des enthalpies de formation isodesmiques de l'isobutane et du *n*-pentane et de l'enthalpie isodesmique d'un groupe CH_2 ($\Delta H°_{f,CH2}$) calculée précédemment (§ 1.4.2). Les valeurs de tension de cycle recalculées pour le norbornane à partir des enthalpies isodesmiques et des enthalpies électroniques sont comparées à la valeur proposée par Cohen (1996) dans le **Tableau 23**. Les enthalpies isodesmiques des groupes CH, CH_2 et CH_3 sont également comparées à celles proposées par Cohen (1996).

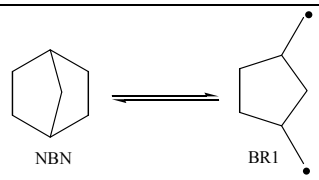
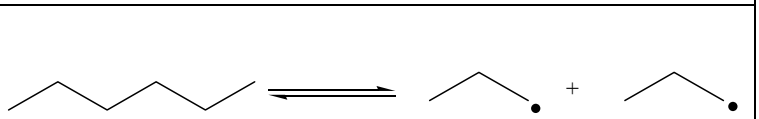
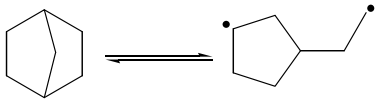
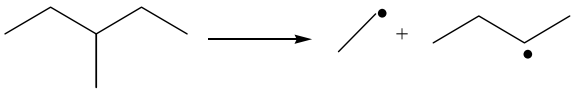
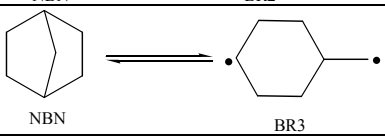
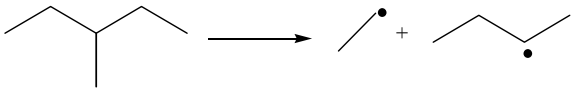
Tableau 23 : Energies de tension de cycle (en kcal/mol) du norbornane calculées au niveau CBS-QB3 (voir texte) et valeurs proposées par Cohen (1996).

	(CBS-QB3) Enthalpies électroniques	*(CBS-QB3) Enthalpies isodesmiques*	*Valeurs proposes [Cohen (1996])*
TC Norbornane	15,7 kcal/mol	16,2 kcal/mol	16 kcal/mol
$\Delta H°_{f,CH}$	-	-2,6 kcal/mol	-2,4 kcal/mol
$\Delta H°_{f,CH2}$	-	-5,1 kcal/mol	-5,0 kcal/mol
$\Delta H°_{f,CH3}$	-	-9,9 kcal/mol	-10 kcal/mol

Les valeurs de tension de cycle calculées, à la fois à partir des grandeurs électroniques et des grandeurs isodesmiques, sont en très bon accord avec la valeur proposée par Cohen (1996). Les contributions des groupes CH, CH_2 et CH_3 à l'enthalpie sont également en bon accord.

Comme pour les monocyclanes, le rôle de la tension de cycle sur les amorçages du norbornane peut être mieux connu en comparant les enthalpies d'activation calculées pour les amorçages unimoléculaires avec celles mises en jeu pour l'amorçage unimoléculaire d'alcanes linéaires. Dans ce dernier cas, l'énergie de dissociation de la liaison (EdL) peut être assimilée à l'enthalpie d'activation, comme nous l'avons vu précédemment. Dans le cas du norbornane, trois types de liaisons peuvent être coupées par amorçage unimoléculaire. Deux réactions coupent des liaisons appartenant au cycle le plus grand composé de 6 atomes de carbone (NBN → BR1 et NBN → BR2) et une réaction coupe une liaison impliquée dans le cycle à 5 atomes de carbone (NBN → BR3). Ces réactions d'ouverture du norbornane peuvent couper des liaisons comprises entre deux carbones secondaires ou un carbone secondaire et un carbone tertiaire. Les réactions d'amorçages unimoléculaires du norbornane sont donc comparées aux amorçages unimoléculaires d'alcanes non-cycliques selon les correspondances présentées dans le **Tableau 24**.

Tableau 24 : Equivalences choisies pour représenter les différentes réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane par des réactions correspondantes d'alcanes non cycliques.

Réaction d'amorçage unimoléculaire du bicycle	Réaction correspondante pour un alcane non cyclique
	
	
	

Les EdL des réactions des alcanes non cycliques sont calculées à partir de l'équation (3.18) à partir des enthalpies électroniques et des enthalpies isodesmiques. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 25** et comparés aux valeurs expérimentales proposées par Luo (2003).

Tableau 25 : EdL (en kcal/mol) mises en jeu pour les amorçages unimoléculaires des alcanes non cycliques présentés dans le Tableau 24, à 298 K.

EdL (C-C)	CBS-QB3 Enthalpies électroniques	CBS-QB3 Enthalpies isodesmiques	EdL expérimentales de Luo (2003)
n-hexane	90,5	88,9	87,5
2-methylpentane	88,4	86,9	86,9

Pour le 2-méthylpentane et le n-hexane, les EdL calculées directement à partir des enthalpies électroniques sont plus élevées que les valeurs recommandées par Luo (2003). En revanche la valeur obtenue à partir des enthalpies isodesmiques est en très bon accord avec celle de la littérature.

Comme précédemment, on peut considèrer que l'EdL est assimilable à l'énergie d'activation pour l'amorçage unimoléculaire d'un alcane linéaire. Les énergies d'activation obtenues pour les ouvertures du norbornane peuvent être comparées à celles obtenues en soustrayant la tension de cycle aux EdL des alcanes linéaires. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné, l'ouverture du norbornane conduit à un biradical cyclique. En conséquence nous devons soustraire à l'EdL uniquement la variation de la tension de cycle $\Delta TC = TC(\text{norbornane}) - TC(\text{biradical})$. La comparaison des résultats du calcul semi-empirique et des calculs d'enthalpies électroniques et isodesmiques est présentée dans le **Tableau 26**.

Tableau 26 : Comparaison des $\Delta H^{\ddagger}$ d'ouverture du norbornane calculées et celles estimées à partir des alcanes non contraints (EdL et ΔTC isodesmiques). Valeurs en kcal/mol à 298 K.

Cyclanes	$\Delta H^{\ddagger}$ (CBS-QB3)	Variation de Tension de Cycle (ΔTC)	$\Delta H^{\ddagger}$ à partir de l'alcane linéaire correspondant : EdL - ΔTC	TC restant dans l'état de transition
NBN → BR1	80,8	16,2 – 7,5 = 8,7	88,9 – 8,7 = 80,2	0,6[(a)]
NBN → BR2	81,4	16,2 – 7,5 = 8,7	86,9 – 8,7 = 78,2	3,2
NBN → BR3	78,5	16,2 – 1,0 = 15,2	86,9 – 15,2 = 71,7	6,8

[(a)] Aucun état de transition n'a été identifié pour cette réaction, cf. § 2.1.2.

Les résultats du **Tableau 26** diffèrent selon les réactions considérées. Pour la réaction NBN → BR1 aucun état de transition n'a été identifié dans nos calculs. Nous avons vu que l'enthalpie d'activation $\Delta H^{\ddagger}$ (CBS-QB3) a été approximée comme étant égale à l'enthalpie de réaction. Il n'est donc pas surprenant d'observer une faible différence de 0,6 kcal/mol entre le $\Delta H^{\ddagger}$ (CBS-QB3) calculé et le $\Delta H^{\ddagger}$ estimé comme l'enthalpie de réaction d'un alcane linéaire correspondant [*équation (3.18)*].

En ce qui concerne la réaction NBN → BR2, une valeur importante de TC de 3,2 kcal/mol reste dans l'état de transition. Cette quantité peut être expliquée par le fait que dans le cas d'un polycyclane, la réaction d'amorçage unimoléculaire conduit à un biradical

possédant une structure cyclique. L'état de transition possède également une structure cyclique carbonée, intermédiaire entre la conformation du bicycle et le cycle final faisant partie du biradical. Dans le cas de la réaction NBN → BR2, la liaison C-C coupée appartient au cycle en C_6 dans le bicycle et la réaction forme un biradical possédant une structure cyclique en C_5. Comme le montre la **Figure 26**, l'état de transition de ce processus est également constitué d'un cycle à 5 atomes de carbone.

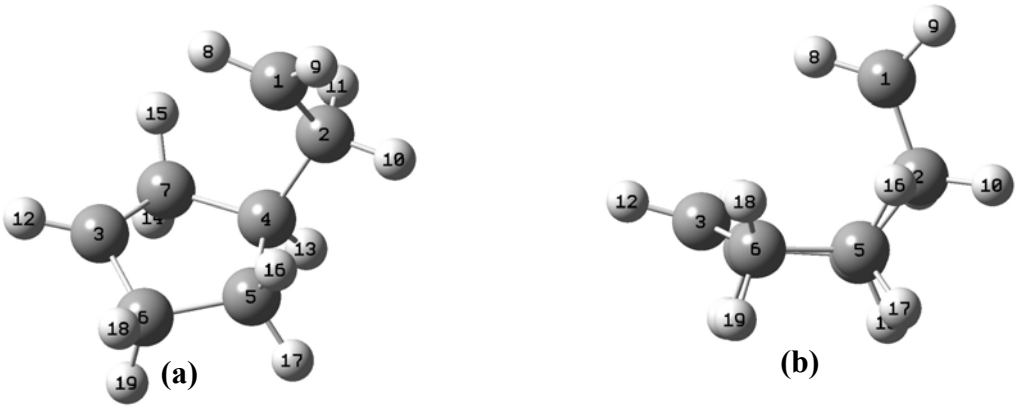


Figure 26 : Géométrie au niveau UB3LYP/cbsb7 de l'état de transition impliqué dans la réaction NBN → BR2. (a) vue de ¾ dessus, (b) vue de coté.

Le cycle en C_5, dans l'état de transition, est dans une conformation quasiment plane (**Figure 26b**) assez éloigneé de la conformation *enveloppe* la plus stable des cycles à 5 atomes de carbone. En effet, la pointe de l'enveloppe dans le TS (atomes n°3 et 12) forme un angle dièdre d'environ 11° par rapport au quatre autres atomes de carbone appartenant au cycle situé dans un même plan (atomes n° 4 ; 5 ; 6 et 7). Dans le cas du cyclopentane, cet angle est d'environ 21°. Il est donc envisageable que la conformation du cycle à 5 atomes de carbone dans le TS soit moins favorable énergétiquement que celle du cyclopentane se traduisant par une tension de cycle plus élevée pour le cycle en C_5 impliqué dans le TS. La valeur importante de TC de 3,2 kcal/mol présente dans le TS peut être en grande partie expliquée par cet effet.

L'estimation de la tension de cycle restante dans le TS de la réaction NBN → BR3 est élevée avec une valeur de 6,8 kcal/mol. Comme dans le cas du TS précédent de la réaction NBN → BR2, cette énergie de tension de cycle importante est due à une conformation défavorable en énergie du cycle à 6 atomes de carbone. En effet le cycle en C_6 du TS est dans une conformation intermédiaire entre les conformations *chaise* et *bateau* comme le montre la **Figure 27**.

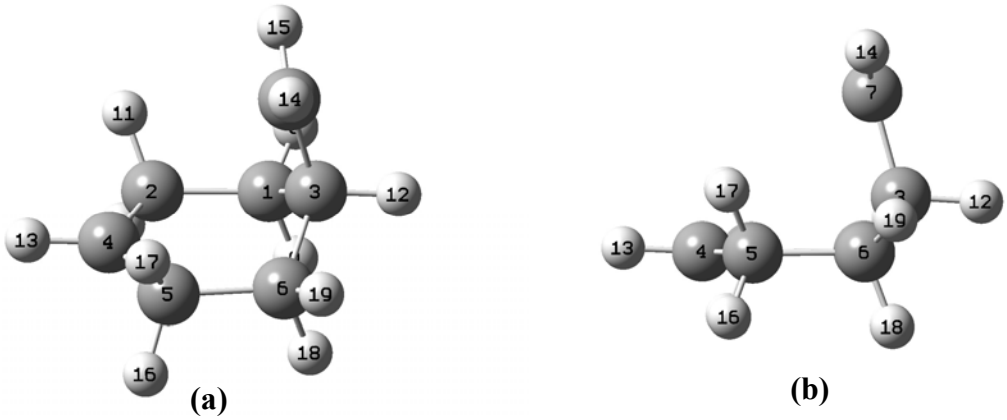


Figure 27 : Géométrie au niveau UB3LYP/cbsb7 de l'état de transition impliqué dans la réaction NBN → BR3. (a) vue de ¾ dessus, (b) vue de coté.

Les atomes de carbone n° 1 ; 2 ; 4 ; 5 et 6 appartiennent à un même plan. Cette conformation est défavorisée énergétiquement et possède probablement une tension de cycle intermédiaire entre celles du cyclohexane *chaise* et du cyclohexane *bateau* (respectivement 1,1 kcal/mol et 7,5 kcal/mol selon nos calculs). La valeur élevée de la tension de cycle restante dans le TS de 6,8 kcal/mol est principalement due à cet effet.

Si dans le cas des monocyclanes nous avons montré que la quasi totalité de la tension de cycle est récupérée lors de l'ouverture du cycle par amorçage unimoléculaire et que seules subsistent des interactions de type *gauche*, le cas du polycyclane étudié ici apparaît comme plus complexe. Plusieurs liaisons de natures différentes peuvent être coupées par amorçage unimoléculaire. L'ouverture du bicycle mène à un biradical cyclique via un état de transition possédant une partie cyclique dont la conformation défavorable se traduit par une tension de cycle importante restante dans l'état de transition. On peut donc considérer que l'intégralité de la variation de l'énergie de tension de cycle entre le norbornane et le bicycle formé (ΔTC) ne disparaît pas dans l'état de transition. En conséquence il est difficile d'estimer les énergies d'activation associées aux amorçages unimoléculaires du norbornane, et probablement aux polycyclanes en général, par la méthode semi-empirique consistant à soustraire ΔTC à l'EdL.

3. Discussion sur l'amorçage unimoléculaire des cyclanes

L'étude de l'amorçage unimoléculaire de cyclanes met en évidence la validité d'un mécanisme biradicalaire à l'aide de la chimie quantique. Malgré le nombre important de travaux théoriques dans la littérature sur la réaction d'isomérisation du cyclopropane en propène et sur l'addition de deux molécules d'éthylène menant au cyclobutane, notre travail constitue la seule étude théorique systématique de l'amorçage unimoléculaire de cyclanes. Notre étude porte non seulement sur des monocyclanes présents en quantité importante dans les carburants usuels tels que le cyclopentane et le cyclohexane, mais également sur une molécule modèle de la famille des polycyclanes. Quelques grandeurs thermodynamiques et cinétiques obtenues ont pu être comparées avec des données disponibles dans la littérature avec généralement un bon accord.

L'étude de l'amorçage unimoléculaire de cyclanes conduit à des résultats différents selon que l'on s'intéresse à un monocycle ou à un polycycle. Dans le cas des monocyclanes,

notre étude montre que lorsque le cycle est ouvert, la quasi totalité de la tension de cycle disparaît dans l'état de transition où subsistent uniquement des interactions assimilables à des interactions de type *gauche* se traduisant par une augmentation de l'énergie d'activation de 1 à 2 kcal/mol. Dans ce cas, l'estimation de cette énergie d'activation par la méthode semi-empirique consistant à soustraire la tension de cycle à l'EdL constitue une approximation raisonnable. Dans le cas du norbornane, nos travaux montrent que lors de l'ouverture du bicycle une tension de cycle importante peut subsister dans l'état de transition à cause d'une conformation défavorable de la partie cyclique du TS qui se traduit par une augmentation importante de l'énergie d'activation. Ce surplus d'énergie rend difficile l'estimation de l'énergie d'activation par une méthode semi-empirique. Une étude de l'amorçage unimoléculaire d'autres polycyclanes serait nécessaire pour déterminer si l'on observe une conformation de la partie cyclique de l'état de transition équivalente quel que soit le polycyclane considéré.

Les réactions de dismutation interne des biradicaux constituent, en général, les voies de décomposition unimoléculaire les plus favorables. Ces processus mettent en jeu des états de transition monocycliques dans le cas des monocyclanes et bicycliques dans le cas du norbornane. Malgré la complexité mise en évidence pour estimer les énergies d'activation des réactions de dismutation interne via des TS polycycliques, l'utilisation de méthodes semi-empiriques [*équation (3.21)*] permet en général de calculer de façon satisfaisante les énergies d'activation mises en jeu dans ces processus.

Les travaux de ce chapitre portant sur l'amorçage unimoléculaire des monocyclanes et publiés dans le *Journal of Physical Chemistry A* [*Sirjean et al. (2006)*] ont été utilisés dans la construction de mécanismes cinétiques détaillés pour l'oxydation à haute température du cyclohexane et du cyclopentane. Les résultats obtenus pour le norbornane ont été inclus dans le mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse du norbornane (Chapitre 5).

Les travaux sur les cyclanes montrent l'importance de la voie biradicalaire dans les réactions d'amorçage unimoléculaire. Dans les réactions de décomposition thermique des cycloalcènes, il existe des voies concurrentes à la voie de décomposition biradicalaire constituées par des réactions moléculaires. Pour mieux comprendre les processus d'amorçage unimoléculaire, nous avons entrepris d'étudier ces réactions pour trois cycloalcènes : le cyclobutène, le cyclopentène et le cyclohexène.

4. Cycloalcènes et réactions moléculaires

L'étude des réactions d'ouverture des cycloalcènes est intéressante non seulement pour mieux comprendre les réactions d'amorçage unimoléculaire, mais également parce que ces molécules constituent des intermédiaires importants dans la décomposition thermique des cyclanes. En pyrolyse ou en oxydation à haute température, une des voies principale de décomposition des alcanes cycliques est la décomposition par β-scission des radicaux cycloalkyles produits par métathèse ou par amorçage bimoléculaire avec O_2. Ces réactions peuvent couper des liaisons C-C, ouvrant le cycle, où des liaisons C-H menant aux cycloalcènes correspondants. La **Figure 28** illustre ces réactions de β-scission dans le cas du radical cyclopentyle.

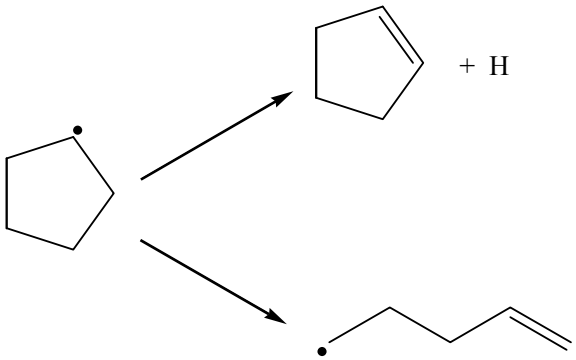


Figure 28 : Voies de décomposition du radical cyclopentyle par β-scission des liaison C-C et C-H menant respectivement au radical 1-pentenyle et au cyclopentène.

Les cycloalcènes formés sont très importants dans le processus de décomposition thermique car ils peuvent se décomposer très rapidement par des réactions moléculaires dont les énergies d'activation sont faibles par rapport à celles mettant en jeu des réactions radicalaires et former rapidement des composés aromatiques par déshydrogénation. Même si pour des alcanes linéaires les coupures de liaisons C-C sont plus favorables que celles des liaisons C-H, nous verrons au chapitre 4 que, dans le cas du cyclopentyle, la réaction de formation du cyclopentène est concurrente avec l'ouverture du cyclopentyle entre 500 et 2000 K. Pour les autres cycloalkyles, comme le cyclohexyle par exemple, ces réactions de coupure C-H deviennent non négligeables aux hautes températures.

Le terme de réaction moléculaire s'applique, dans notre travail, aux réactions péricycliques non-radicalaires définies comme des réactions chimiques dans lesquelles une réorganisation concertée[2] des liaisons s'opère via un arrangement cyclique d'atomes liés. Ces réactions peuvent être considérées comme des processus impliquant un état de transition cyclique entièrement conjugué [*IUPAC (1997)*]. Ce terme inclus une variété de processus comme les réactions électrocycliques et les cycloadditions que nous détaillerons plus loin.

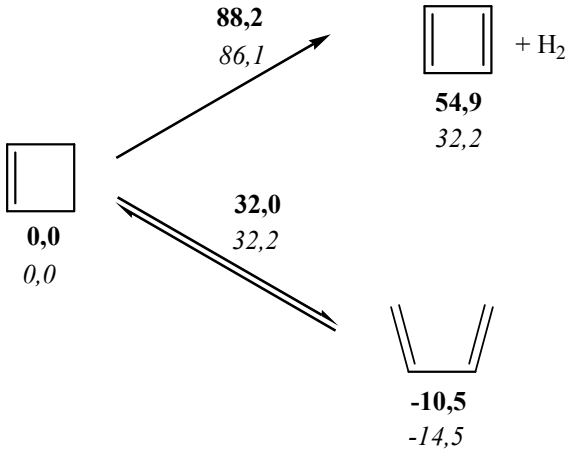
Dans cette partie, nous nous intéressons aux réactions d'ouverture du cyclobutène, du cyclopentène et du cyclohexène par des mécanismes réactionnels biradicalaires ou moléculaires. Nous avons également étudié les réactions concurrentes de déshydrogénation.

Dans tous les schémas de décomposition présentés dans cette partie, les énergies libres ($\Delta G°(T)$) sont données en kcal/mol par rapport au cycloalcène de référence. Ces $\Delta G°(T)$ sont calculées à une pression P = 1 atm et pour des températures de 298 K (en gras) et 1000 K (en italique).

4.1. Cyclobutène

Deux voies de décomposition unimoléculaire du cyclobutène ont été envisagées : la réaction d'ouverture du cycle menant au butadiène et la réaction d'élimination de H_2 menant au cyclobutadiène (**Figure 29**).

[2] Un processus est dit *concerté* si deux changements primitifs (= réaction conceptuelle correspondant à une réaction indivisible) ou plus s'effectuent dans un processus élémentaire.



*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : T= **298K**, italique : T=1000K)*

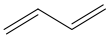
Figure 29 : Schéma de décomposition du cyclobutène en énergie libre au niveau CBS-QB3.

La réaction de cyclisation du 1,3-butadiène en cyclobutène est une réaction électrocyclique. Selon IUPAC [*IUPAC (1997)*] ce type de réaction est défini comme un réarrangement moléculaire qui implique la formation d'une liaison σ entre les deux atomes en bout de chaîne d'un système linéaire d'électron π entièrement conjugué. Par ailleurs, la formation de la liaison σ s'accompagne de la disparition d'une liaison π.

La réaction de formation du 1,3-butadiène à partir du cyclobutène est une réaction non-radicalaire, s'effectuant via un état de transition à couches fermées. Aucun état de transition biradicalaire n'a pu être identifié dans notre travail, ce qui est cohérent avec le fait que la fonction d'onde à couches fermées ne possède aucune instabilité interne selon le test implémenté dans Gaussian03 [*Schlegel et McDouall (1991)*]. L'isomérisation du cyclobutène en 1,3-butadiène s'effectue avec une énergie libre d'activation de 32,0 kcal/mol à 298K correspondant à une enthalpie d'activation de 32,0 kcal/mol. $\Delta G^{\ddagger}$ et $\Delta H^{\ddagger}$ sont équivalents à 298 K à cause d'une très faible entropie d'activation à 298 K ($\Delta S^{\ddagger}$ = -0,03 cal.mol^{-1}.K^{-1}).

La réaction d'élimination de H_2 menant au cyclobutadiène est également une réaction non-radicalaire. Cependant cette réaction pose un problème. En effet la fonction d'onde B3LYP/cbsb7 de l'état de transition est stable selon le test implémenté dans Gaussian03, ce qui indique que la géométrie optimisée à ce niveau de calcul est correct. En revanche, les calculs d'énergie effectués sur cette géométrie utilisent une fonction d'onde HF qui possède une instabilité RHF→UHF. Cela signifie qu'il existe probablement un état de transition plus favorable en énergie en HF dans le formalisme spin non-restreint. Malgré tout, l'énergie obtenue au niveau CBS-QB3 est calculée à partir de la géométrie (correcte) optimisée au niveau B3LYP/cbsb7 et la valeur de l'énergie d'activation obtenue au niveau CBS-QB3 ($\Delta H^{\ddagger}$ = 88,8 kcal/mol) reste proche de celle au niveau B3LYP/cbsb7 ($\Delta H^{\ddagger}$ = 88,2 kcal/mol). Cette énergie d'activation élevée rend cette réaction difficile même à 1000 K. Aucune donnée cinétique concernant cette réaction n'a pu être trouvée dans la littérature, cependant l'enthalpie de formation du cyclobutadiène constitue une grandeur intéressante car elle est difficilement accessible par l'expérimentation à cause de la grande réactivité de ce composé. Les données thermodynamiques ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) des espèces étudiées dans le schéma de décomposition du cyclobutène sont présentées dans le **Tableau 27**.

Tableau 27 : Propriétés thermodynamiques des espèces considérées dans le schéma de décomposition du cyclobutène. $\Delta_f H°_{298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\,K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}

Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298}$	S°_{298}	$C_p^\circ(T)$ 300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1500K	$\Delta_f H^\circ_{298}$ Littérature
	38,80	62,75	15,54	21,04	25,89	29,87	35,88	40,18	46,70	37,50[(a)]
	102,19	60,60	15,37	19,76	23,32	26,12	30,20	33,08	37,48	102,2±3,8[(b)]
	29,40	66,97	18,24	23,22	27,51	31,02	36,39	40,28	46,26	28,93 [(c)]
	26,31	66,32	18,06	22,98	27,35	31,02	36,58	40,52	46,70	26,0[(a)]

[(a)] NIST (2000). [(b)] Tian et al. (2006) [(c)] valeur expérimentale de $\Delta_r H°$(trans→cis)=2.926 kcal/mol [*Satiel et al. (2001)*] ajoutée à $\Delta H_f°$(1,3-butadiène *trans*)

Un très bon accord est observé entre nos valeurs d'enthalpie de formation et les valeurs reportées dans la littérature. En particulier, l'enthalpie de formation du cyclobutadiène calculée est en excellent accord avec la valeur expérimentale proposée par Tian et al. (2006). Il est utile de noter qu'il existe une autre détermination expérimentale de l'enthalpie de formation du cyclobutadiène par Deniz et al. (1999) menant à une valeur de 114±11 kcal/mol également en accord satisfaisant avec nos calculs étant donné l'incertitude donnée par ces auteurs.

Il existe de nombreuses études expérimentales et théoriques de la réaction d'ouverture du cyclobutène menant au 1,3-butadiène. Le groupe de Houk s'est intéressé à de nombreuses réactions péricycliques d'hydrocarbures [*Guner et al. (2003)*] et de composés azotés [*Ess et Houk (2005)*] pour tester l'efficacité de différents niveaux de calculs pour ces processus. Ainsi, l'énergie d'activation et l'enthalpie de réaction de la réaction cyclobutène → 1,3-butadiène ont été estimées aux niveaux HF, MP2, CASSCF, CASSPT2, CBS-QB3 et DFT en utilisant divers fonctionnelles de la littérature (B3LYP, BPW91, MPW1K et KMLYP). Une revue des études expérimentales de la littérature est aussi effectuée par ces auteurs qui finalement conseillent une valeur d'enthalpie d'activation de 31,9 ± 0,2 kcal/mol sur la base de nombreux calculs théoriques. Cette valeur est en très bon accord avec notre valeur $\Delta H^\ddagger$ = 32,0 kcal/mol. Cependant, ces auteurs ne proposent pas de valeurs de constantes de vitesse.

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour le schéma de décomposition unimoléculaire du cyclobutène sont présentés dans le **Tableau 28**.

Tableau 28 : Paramètres cinétiques associés à la décomposition du cyclobutène. Pour P = 1 atm et 300 K ≤ T ≤ 2000 K.

	k(cyclobutène→1,3-butadiène)	k(cyclobutène→cyclobutadiène + H_2)
Log A (s^{-1})	11,91	24,68
n	0,485	-4,005
E (kcal/mol)	32,40	91,11

Dans la littérature, il existe plusieurs valeurs expérimentales ou calculées de constantes de vitesse de la réaction cyclobutène → 1,3-butadiène. Le **Tableau 29** résume ces études et les conditions expérimentales (ou le niveau de calcul le cas échéant).

Tableau 29 : Résumé des études dans la littérature proposant des constantes de vitesse pour la réaction cyclobutène → 1,3-butadiène.

Références	Type de détermination de la constante de vitesse	Conditions
Melius et al. (1992)	BAC-MP4	400 < T < 500 K
Jasinski et al. (1983)	Extrapolation RRKM	410 < T < 430 K ; 13,33 – 93325 Pa
Elliott et Frey (1966)	Extrapolation RRKM	415 < T < 430 K
Carr et Walters (1965)	Valeur expérimentale mesurée directement	403 < T < 448 K ; 13332 – 199983 Pa
Hauser et Walters (1963)	Extrapolation basse ou haute pression	403 < T < 448 K ; 13,33 – 4266 Pa
Cooper et Walters (1958)	Valeur expérimentale mesurée directement	403 < T < 448 K ; 1067 – 1867 Pa

Les valeurs des constantes de vitesse associées aux études du **Tableau 29** sont comparées à la valeur issue de notre travail sur la **Figure 30** entre 400 et 500 K.

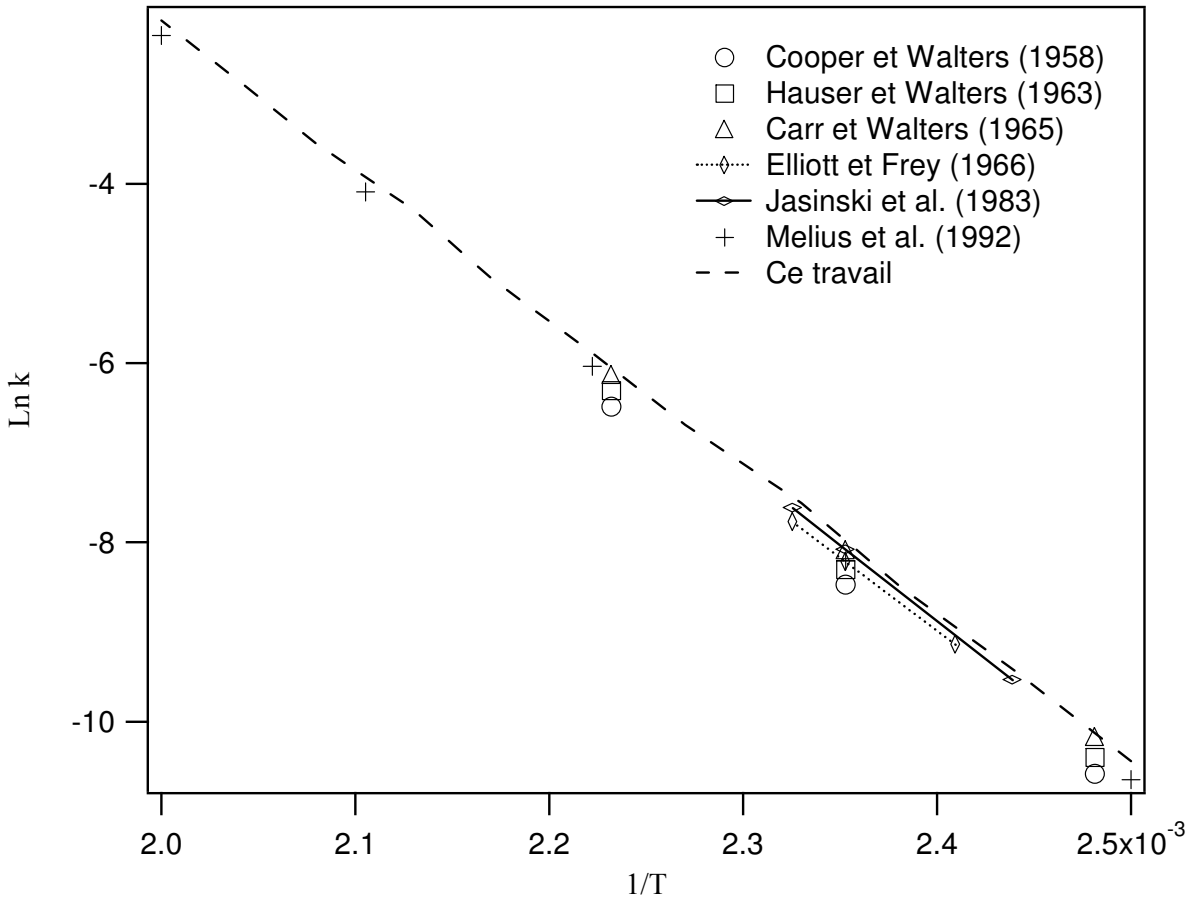
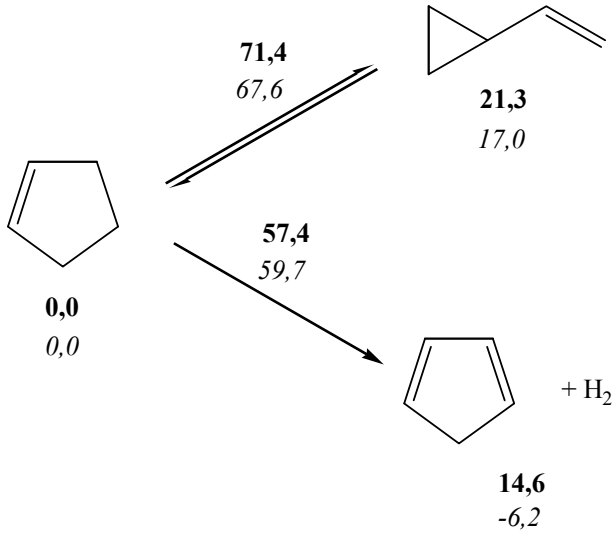


Figure 30 : Comparaison entre la constante calculée et les données expérimentales pour la réaction cyclobutène → 1,3-butadiène.

Un accord satisfaisant est observé entre la constante de vitesse calculée dans ce travail et les données de la littérature. La constante de vitesse calculée dans ce travail est plus élevée d'un facteur 1,0 à 1,2 par rapport aux valeurs de la littérature à l'exception des données de Cooper et Walters (1958) avec lesquelles un facteur de 1,6 est observé.

4.2. Cyclopentène

Nous avons évoqué que, dans le cas du radical cyclopentyle, la réaction de β-scission des liaisons C-H menant au cyclopentène est concurrente de celle par rupture des liaisons C-C. Dès lors ce cycloalcène constitue un intermédiaire réactionnel dont les réactions de décomposition vont jouer un rôle important dans la décomposition thermique du cyclopentane. Deux voies de décomposition unimoléculaire ont été envisagées dans ce travail : l'ouverture de cyclopentène menant au vinylcyclopropane et la déshydrogénation formant le cyclopentadiène et H_2 (**Figure 31**).



*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : T= **298K**, italique : T=1000K)*

Figure 31 : Schéma de décomposition du cyclopentène en énergie libre.

La réaction d'ouverture du cyclopentène formant le vinylcyclopropane possède une énergie libre d'activation de 71,4 kcal/mol à 298 K correspondant à une enthalpie d'activation de 72,5 kcal/mol. Cette réaction s'effectue selon nos calculs suivant un mécanisme biradicalaire mettant en jeu l'état de transition présenté sur la **Figure 32**. Lors du calcul IRC ce TS mène au vinylcyclopropane (VCP) et non pas au biradical stabilisé 2-pentène-1,5-diyle comme nous l'avions d'abord envisagé. A notre niveau de calcul, ce biradical n'est pas stable et l'optimisation de géométrie mène systématiquement à la molécule de vinylcyclopropane. A nouveau, cette instabilité est due à la proximité des centres radicalaires qui sont séparés par un seul groupe CH_2 dans la forme mésomère du biradical, et qui pour être décrit correctement nécessiterait une approche multidéterminantale [*Sirjean et al. (2007)*]. Comme au niveau de calcul UB3LYP l'IRC mène au vinylcyclopropane, la réaction cyclopentène → VCP est considérée comme élémentaire dans notre travail. De plus, à ce niveau de calcul, aucun état de transition correspondant à une réaction non-radicalaire n'a été identifié.

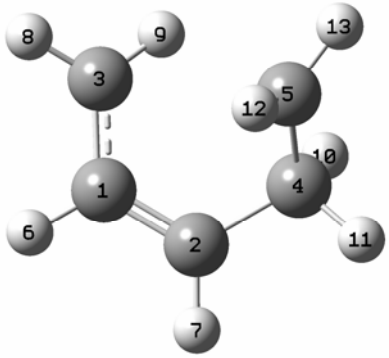


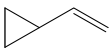
Figure 32 : Géométrie obtenue au niveau UB3LYP/cbsb7 du TS d'ouverture du cyclopentène.

Il existe une littérature abondante sur le réarrangement thermique du vinylcyclopropane en cyclopentène. Il est hors de propos ici de détailler ces nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales. Une revue de ces travaux a été effectuée récemment par Baldwin (2003) où figurent pas moins de 237 références sur ce sujet. En effet, cette réaction à servi d'exemple à Woodward et Hoffmann pour illustrer les réactions de réarrangement dites *sigmatropiques* définies comme un réarrangement moléculaire mettant en jeu la création d'une liaison σ entre deux atomes non liés initialement, accompagnée de la rupture d'une liaison σ existante [*IUPAC (1997)*]. Dès lors, de très nombreuses études ont été consacrées à cette réaction pour déterminer, entre autre, si ce processus s'effectue par un mécanisme concerté ou biradicalaire. La synthèse des travaux, effectué par Baldwin (2003), montre que le mécanisme de cette réaction est biradicalaire. Nos calculs prédisent une enthalpie d'activation de 49,8 kcal/mol pour la réaction VCP → cyclopentène via un TS biradicalaire. Cette valeur est en accord avec l'énergie d'activation expérimentale la plus récente proposée par Lewis et al. (1997) de 51,7 kcal/mol.

La seconde réaction de décomposition moléculaire du cyclopentène envisagée est l'élimination de H_2 menant à la formation du cyclopentadiène (CPD). Cette réaction est favorisée par rapport à l'ouverture du cyclopentène menant au VCP à la fois à 298 K et à 1000 K et possède une enthalpie d'activation de 56,5 kcal/mol à 298 K. Cette enthalpie d'activation est en accord satisfaisant avec celle calculée par Cioslowski et Moncrieff (2005) au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVDZ sur des géométries optimisées au niveau CCSD/aug-cc-pVDZ dont la valeur est 58,4 kcal/mol à 0 K.

Les données thermodynamiques ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) des espèces étudiées dans le schéma de décomposition du cyclopentène sont présentées dans le **Tableau 30**.

Tableau 30 : Propriétés thermodynamiques des espèces considérées dans le schéma de décomposition du cyclopentène. $\Delta_f H°_{298K}$ est exprimé en kcal/mol et $S°_{298\ K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}

			$C_p^\circ(T)$							$\Delta_f H_{298}^\circ$
Espèces	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500K	Littérature
	8,35	69,68	19,42	26,67	33,14	38,53	46,72	52,60	61,48	*8,50*[(a)]
	31,08	74,44	21,74	28,78	34,91	39,94	47,56	53,06	61,55	*31,36*[(a)]
	31,90	65,54	17,94	24,42	29,92	34,33	40,84	45,40	52,24	*31,89*[(a)]

(a) [*NIST (2005)*]

Un bon accord est observé entre les enthalpies de formation calculées et les valeurs expérimentales. Il est intéressant de noter que la tension de cycle du cyclopentène est inférieure à la tension de cycle du cyclopentane, respectivement 5,9 kcal/mol et 7,1 kcal/mol [*Cohen (1996)*]. Comme dans le cas du cyclopentane, le rôle de cette tension de cycle dans la réaction d'ouverture du cyclopentène peut être mis en évidence en soustrayant cette TC à l'énergie de liaison impliquée dans une réaction équivalente d'un alcène linéaire. La réaction

d'amorçage unimoléculaire du pentène menant aux radicaux éthyles et allyles peut être utilisée dans la comparaison. Cette réaction possède un $\Delta_r H°$ de 74,3 kcal/mol [*Luo (2003)*] en accord avec le $\Delta_r H°_{298K}$ électronique de 74,2 kcal/mol au niveau CBS-QB3. Si l'on considère que la tension de cycle disparaît lorsque le cyclopentène est ouvert, alors l'énergie d'activation est estimée à 74,3 – 5,9 = 68,4 kcal/mol. Une différence de 4,1 kcal/mol est observée entre cette estimation et notre calcul ($\Delta H^{\ddagger}$ = 72,5 kcal/mol) ce qui permet de penser qu'il subsiste une interaction stérique défavorable dans l'état de transition associé à cette réaction. Cette énergie défavorable de 4,1 kcal/mol est en bon accord avec l'estimation de Lewis et al. (1997) qui proposent que ce TS est déstabilisé de 4,6 kcal/mol à cause d'une tension de cycle résiduelle et d'une inhibition de rotation. En effet, si l'on observe la géométrie du TS issue de nos calculs (**Figure 32**), on constate que la rotation autour de la liaison formée des atomes de carbone n° 1 et 3 (initialement une liaison σ dans le cyclopentène) va être bloquée par la délocalisation de la liaison π sur le fragment allylique composé des atomes de carbone n° 1 ; 2 et 3.

Cependant, il est difficile de découpler les effets de la tension de cycle résiduelle dans ce TS (probablement due à des interactions assimilables à celles de type *gauche*) et l'inhibition stérique de la rotation de la liaison délocalisée.

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour le schéma de décomposition unimoléculaire du cyclopentène sont présentés dans le **Tableau 31**.

Tableau 31: Paramètres cinétiques associés à la décomposition du cyclopentène. Pour P = 1 atm et 300 K ≤ T ≤ 2000 K.

	k(cyclopentène → VCP)	k(cyclopentène → CPD + H_2)
Log A (s^{-1})	9,79	12,55
n	1,040	0,806
E (kcal/mol)	56,84	73,72

Concernant la réaction de décomposition du cyclopentène en vinylcyclopropane, les études expérimentales fournissent plutôt des constantes de vitesses correspondant à la réaction inverse VCP → cyclopentène. La **Figure 33** compare donc la constante de vitesse calculée pour la réaction VCP → cyclopentène aux valeurs expérimentales mesurées directement et reportées dans la littérature.

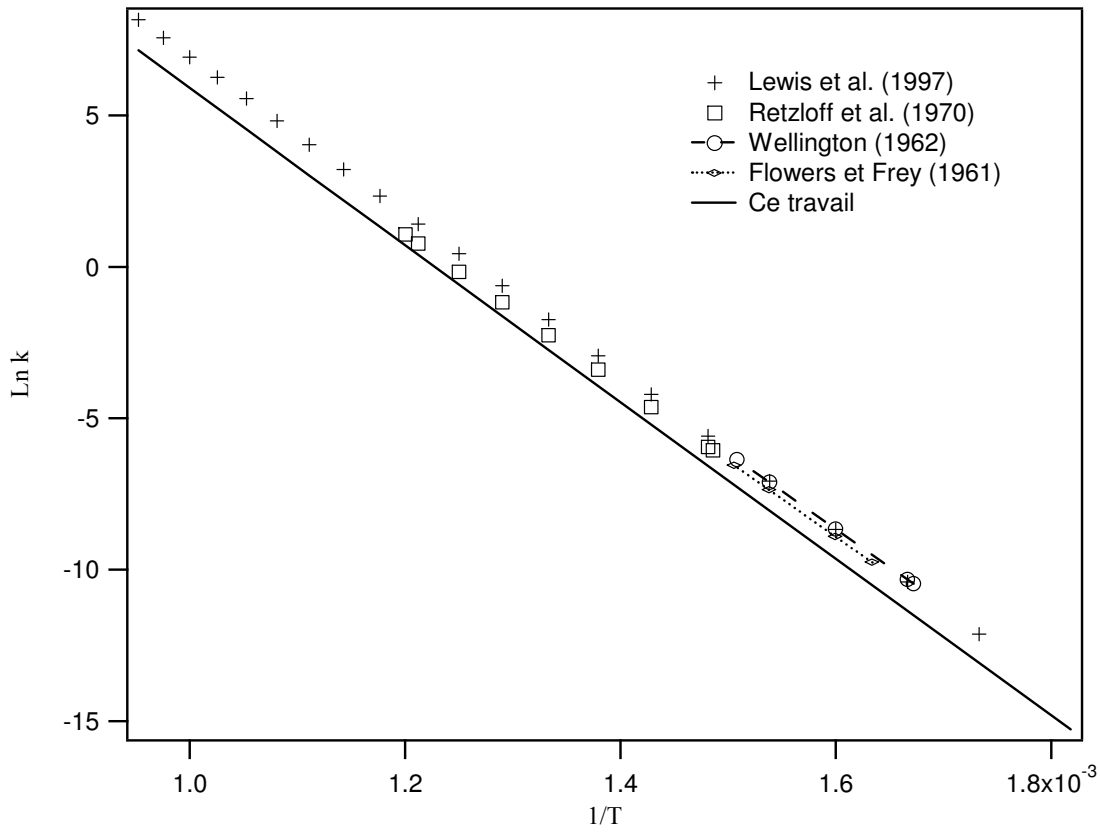


Figure 33 : Comparaison entre la constante calculée et les données expérimentales pour la réaction vinylcyclopropane → cyclopentène.

Les valeurs de constante de vitesse calculées sont sensiblement inférieures à celles proposées dans la littérature. Si un accord satisfaisant est observé entre la constante calculée et les données de Retzloff et al. (1970) avec un facteur de 1,5 à 1,9 entre 673 et 833 K, en revanche une différence plus importante est obtenue par rapport aux données de Lewis et al. (1997) avec un facteur variant de 2,6 à 2,8 entre 577 et 1000 K.

Il existe également de nombreuses études sur la réaction d'élimination de l'hydrogène moléculaire du cyclopentène menant au cyclopentadiène. Le **Tableau 32** recense ces travaux et le type de données associées.

Tableau 32 : Résumé des études dans la littérature proposant des constantes de vitesse pour la réaction cyclopentène → cyclopentadiène + H_2.

Références	Type de détermination de la constante de vitesse	Conditions
Rickborn et al. (1986)	Valeur absolue mesurée directement	802-912 K $9{,}07.10^{-3}$ bar
Lewis et al. (1984)	Valeur absolue mesurée directement	701-1465 K $5{,}13.10^{-2}$ - $9{,}12.10^{-2}$ bar
King (1978)-1	Extrapolation haute ou basse pression	942 – 1150 K
King (1978)-2	Revue de la littérature	690 – 1190 K
Lewis et al. (1974)	Dérivée d'un mécanisme complexe	1020-1190 K 1,01 bar
Knecht (1973)	Valeur absolue mesurée directement	753 - 803 K $5{,}3310^{-3}$ - $4{,}53.10^{-2}$ bar

Les valeurs des constantes de vitesse associées aux études du **Tableau 32** sont comparées à la valeur issue de notre travail pour la réaction cyclopentène → CPD + H_2 entre 650 et 1500 K sur la **Figure 34**.

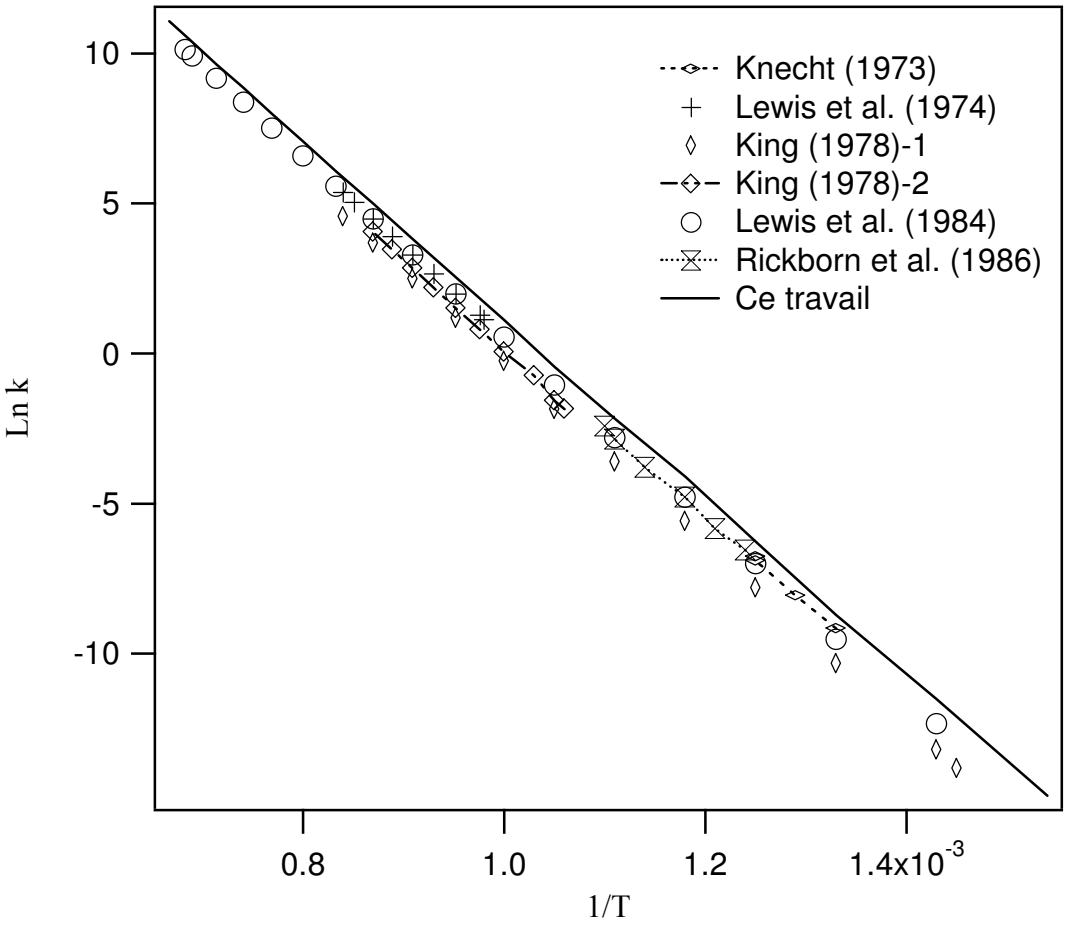


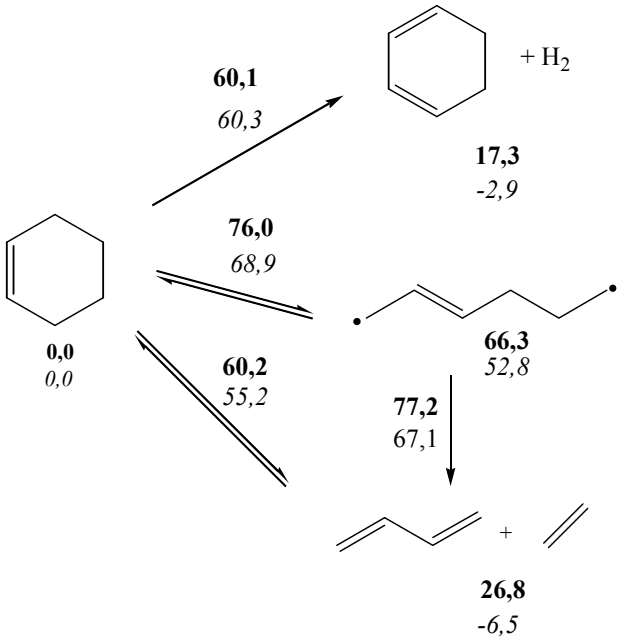
Figure 34 : Comparaison entre la constante calculée et les données de la littérature pour la réaction cyclopentène → CPD + H_2.

La constante calculée dans ce travail est à nouveau en accord avec les constantes proposées dans la littérature. Les paramètres cinétiques calculés mènent à une constante sensiblement plus rapide que les données de la littérature d'un facteur variant de 1,6 à 2,2, à l'exception des données de King (1978a) dont nos valeurs s'éloignent d'un facteur 3,7 à 5,5.

Le fait que la réaction d'élimination de l'hydrogène moléculaire menant au cyclopentadiène soit favorisée par rapport à l'ouverture de cyclopentène a des conséquences importantes sur l'émission de suies lors de la combustion du cyclopentane ou de molécules constituées de cycles en C_5. En effet le cyclopentène donne majoritairement du cyclopentadiène qui dans un milieu riche en radicaux libres va rapidement mener au radical cyclopentadienyle par arrachage d'un atome H allylique. Ce radical va ensuite mener au premier noyau benzénique en réagissant par terminaison et par isomérisation [*Hansen et al. (2007)*]. A partir de ce noyau aromatique, la formation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) va être amorcée et conduire ensuite aux premières particules de suies.

4.3. Cyclohexène

Dans le cas du cyclohexène, deux voies de décomposition unimoléculaire ont été envisagées comme pour le cyclobutène et le cyclopentène : un chemin réactionnel menant au 1,3-cyclohexadiène et un second menant au 1,3-butadiène et à l'éthylène. Pour cette dernière voie de décomposition, un mécanisme biradicalaire et un mécanisme concerté ont pu être mis en évidence (**Figure 35**).



*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : T= **298K**, italique : T=1000K)*

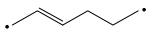
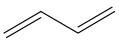
Figure 35 : Schéma de décomposition du cyclohexène en énergie libre. Deux mécanismes de formation du 1,3-butadiène et de l'éthylène sont envisagés : concerté ou biradicalaire.

Le mécanisme concerté de formation du 1,3-butadiène et de l'éthylène (réaction rétro-Diels-Alder) est favorisé par rapport à la voie constituée de deux étapes élémentaires passant par un intermédiaire biradicalaire. Le processus concerté implique une énergie d'activation de 61,8 kcal/mol à 298 K tandis que l'étape d'amorçage unimoléculaire du cyclohexène menant au biradical met en jeu une E_a = 78,3 kcal/mol. Ce biradical se décompose ensuite en 1,3-butadiène et C_2H_4 par β-scission d'une liaison C-C impliquant une faible enthalpie d'activation de 9,0 kcal/mol. Il existe un grand nombre d'études théoriques et expérimentales sur la réaction de cyclisation 1,3-butadiène + ethylène → cyclohexène car elle constitue une réaction typique des processus péricycliques de cycloadditions. Il est hors de propos ici de détailler ces travaux. La plupart des références sur cette réaction peuvent être trouvée dans l'étude de Lischka et al. (2003). Ces auteurs ont étudié l'écart énergétique entre la réaction concertée et la réaction biradicalaire en utilisant une méthode multi-réferentielle hautement corrélée (MRAQCC). Leurs calculs indiquent une barrière d'énergie de 22 kcal/mol pour la cycloaddition de C_4H_6 et C_2H_4 menant au cyclohexène. Ce résultat est en accord avec notre enthalpie d'activation de 21,5 kcal/mol à 298 K. Lishka et al. (2003) montrent également que la voie de décomposition du cyclohexène via un mécanisme concerté est favorisée par rapport au mécanisme biradicalaire. Les résultats de nos calculs sont cohérents avec les conclusions de ces auteurs.

La réaction de déshydrogénation du cyclohexène menant au 1,3-cyclohexadiène apparaît comme concurrente de la réaction de décomposition rétro Diels-Alder à 298 K avec une enthalpie libre d'activation de 60,1 kcal/mol correspondant à une énergie d'activation de 60,0 kcal/mol. Comme pour la réaction similaire du cyclopentène, ce processus est concerté et possède une faible entropie d'activation de -0,31 cal/mol.K à 298 K. C'est également le cas à 1000 K ($\Delta S^{\ddagger}$ = -0,10 cal/mol.K) ce qui tend à défavoriser cette voie de décomposition à plus haute température par rapport à la réaction rétro Diels-Alder. Il existe peu d'études de cette réaction en phase gazeuse, les travaux de la littérature se concentrant surtout sur les processus de déshydrogénation catalytique des cyclanes ou des cycloalcènes menant aux aromatiques, car ces réactions constituent des processus clés durant le reformage des naphta (coupe pétrolière). Smith et Gordon (1961) ont déterminé expérimentalement la constante de vitesse associée à ce processus en phase gazeuse et propose une énergie d'activation de 71,2 kcal/mol. Cette valeur est élevée par rapport à notre calcul ($\Delta H^{\ddagger}$ = 60,0 kcal/mol à 298 K) mais elle est associée à un facteur préexponentiel lui aussi élevé : $A = 1{,}6.10^{16}\ s^{-1}$. Dayma et al. (2003) ont recalculé cette constante de vitesse à 800 K dans le but d'obtenir un facteur préexponentiel plus en accord avec les recommandations de Benson (1976) sur ces réactions d'élimination. Selon leurs calculs, un facteur préexponentiel de $5.10^{13}\ s^{-1}$ est fixé et une énergie d'activation de 61,7 kcal/mol est obtenue. Notre valeur calculée est cohérente avec ces résultats ($\Delta H^{\ddagger}$ = 60,0 kcal/mol à 298 K).

Les données thermodynamiques ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) des espèces étudiées dans le schéma de décomposition du cyclohexène sont présentées dans le **Tableau 33**.

Tableau 33 : Propriétés thermodynamiques des espèces considérées dans le schéma de décomposition du cyclohexène. $\Delta_f H°_{298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\,K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}

			$C_p^\circ(T)$							$\Delta_f H^\circ_{298}$
Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298}$	S°_{298}	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500K	Littérature
	-0,92	72,76	23,91	32,74	40,70	47,40	57,71	65,14	76,33	*-1,03*[(a)]
	69,7	90,79	30,44	37,83	44,39	49,87	58,33	64,59	74,42	*71,4*[(b)]
	25,34	69,11	20,56	28,35	35,22	40,92	49,57	55,74	65,01	*25,00*[(a)]
	26,31	66,32	18,06	22,98	27,35	31,02	36,58	40,52	46,70	*26,0*[(a)]
	12,34	52,40	10,18	12,51	14,74	16,69	19,83	22,23	26,12	*12,54*[(a)]

[(a)] [*NIST (2005)*] ; [(b)] Calcul à partir d'EdL

Les enthalpies de formation obtenues à partir de nos calculs sont en bon accord avec les valeurs de la littérature. Selon Cohen (1996), le cyclohexène possède une tension de cycle de 0,5 kcal/mol proche de celle du cyclohexane (0,7 kcal/mol). Cette molécule peut donc être considérée comme libre de toute énergie de tension de cycle. L'énergie de liaison impliquée dans la réaction équivalente du 1-hexène menant au radical allyle et au *n*-propyle est de 76,0 kcal/mol [*Luo (2003)*]. Si l'on considère que lorsque le cyclohexène est ouvert, la tension de cycle disparaît, alors l'énergie d'activation est estimée à 75,5 kcal/mol. Cette valeur est inférieure de 2,8 kcal/mol par rapport à la valeur calculée au niveau CBS-QB3 ($\Delta H^{\ddagger}_{298}$ = 78,3 kcal/mol) pour le mécanisme biradicalaire. L'énergie d'activation pour l'ouverture du cyclohexène implique donc une énergie supplémentaire par rapport au cas non contraint du 1-hexène, malgré le fait que le cyclohexène possède une tension de cycle quasi nulle. En conséquence, il existe une interaction défavorable dans le TS biradicalaire d'ouverture du cyclohexène. Ce surplus d'énergie peut être attribué dans ce cas à l'inhibition stérique de rotation du fragment allylique composé des atomes de carbone n° 4, 5 et 6 (**Figure 36**). En effet, la stabilisation entraîne une barrière de rotation interne autour des liaisons entre les atomes de carbone n° 4 et 5 et n° 5 et 6 plus difficile que pour une liaison σ ordinaire.

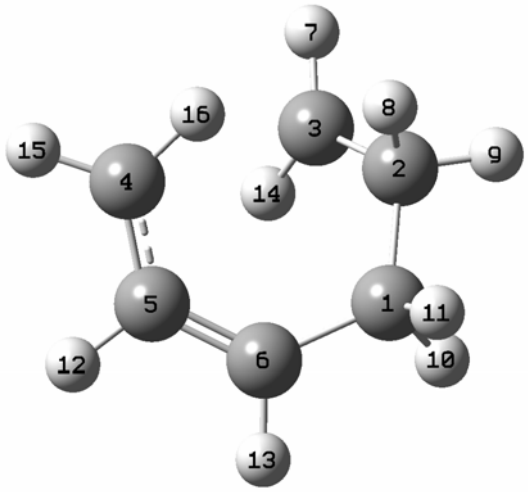


Figure 36 : Géométrie obtenue au niveau UB3LYP/cbsb7 du TS d'ouverture biradicalaire du cyclohexène.

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour le schéma de décomposition unimoléculaire du cyclohexène sont présentés dans le **Tableau 34** où les abbréviations suivantes sont utilisées : CHX = cyclohexène ; CHXD = 1,3-cyclohexadiène.

Tableau 34 : Paramètres cinétiques associés à la décomposition du cyclohexène. Pour P = 1 atm et 300 K ≤ T ≤ 2000 K.

	Log A (s^{-1})	n	E (kcal/mol)
k(CHX → C_4H_6 + C_2H_4)	12,74	0,757	62,45
k(CHX → CHXD + H_2)	9,85	1,197	59,56
k(CHX → biradical)	12,60	1,174	78,98
k(biradical → C_4H_6 + C_2H_4)	7,53	1,459	8,72
k(biradical → CHX)	7,15	1,389	6,85

En appliquant l'AEQS au biradical de la **Figure 35**, il est possible d'obtenir une constante globale pour la réaction cyclohexène → 1,3-butadiène + éthylene s'effectuant via l'intermédiaire biradicalaire ($k^{biradicalaire}_{(CHX \rightarrow C_4H_6+C_2H_4)}$). L'AEQS mène à l'expression suivante :

$$k^{biradicalaire}_{(CHX \rightarrow C_4H_6+C_2H_4)} = \frac{k(CHX \rightarrow biradical)\ k(biradical \rightarrow C_4H_6 + C_2H_4)}{k(biradical \rightarrow CHX) + k(biradical \rightarrow C_4H_6 + C_2H_4)} \qquad (3.26)$$

La **Figure 37** compare les deux constantes de vitesse obtenues pour la réaction cyclohexène → 1,3-butadiène + éthylène selon le mécanisme rétro Diels-Alder c'est-à-dire

k(CHX → C_4H_6 + C_2H_4) et selon le mécanisme biradicalaire avec $k^{biradicalaire}_{(CHX \rightarrow C_4H_6+C_2H_4)}$ (notées respectivement $k_{biradicalaire}$ et $k_{concerté}$ sur la figure 37).

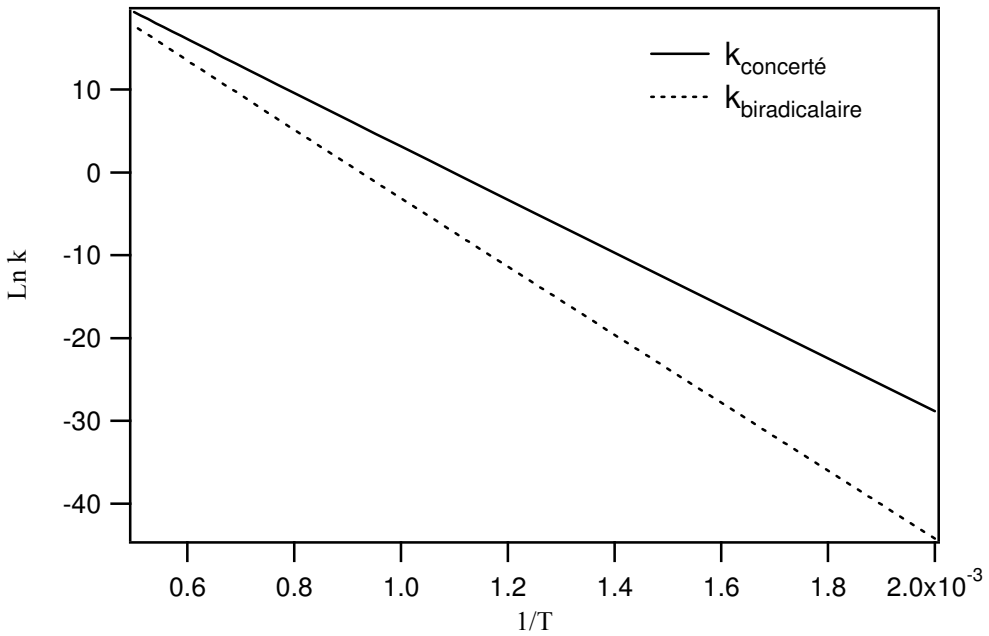


Figure 37 : Comparaison entre les constantes de vitesse obtenues pour la réaction cyclohexène → 1,3-butadiène + éthylène selon un mécanisme concerté ou biradicalaire (voir texte). Avec 500 K < T < 2000K.

La réaction concertée est favorisée sur tout le domaine de température considéré et surtout à basse température. Des facteurs de $4{,}5.10^6$; 114 et 5,1 sont observés entre la constante de vitesse du mécanisme concertée et celle biradicalaire pour des températures respectives de 500K ; 1200 K et 2000 K. Si aucune comparaison similaire n'est disponible dans la littérature à notre connaissance, il est possible en revanche de comparer la constante de vitesse du processus concerté rétro-Diels-Alder à des données expérimentales car pas moins de 15 constantes de vitesses différentes sont disponibles sur la base de donnée cinétiques NIST [*NIST (2000)*]. Le **Tableau 35** recense les principales études réalisées en précisant les domaines de température et de pression considérés ainsi que le type de détermination de la constante.

Tableau 35 : Résumé des études dans la littérature proposant une constante de vitesse pour la réaction cyclohexène→ 1,3-cyclobutadiène + éthylène.

Références	Type de détermination de la constante de vitesse	Conditions
Kiefer et Shah (1987)	Extrapolation RRKM	1200-1800 K 19998 – 46663 Pa
Lewis et al. (1984)	Valeur absolue mesurée directement	710 – 1190 K 4933 – 199983 Pa
Skinner et al. (1981)	Valeur absolue mesurée directement	1000 – 1340 K 303974 - 911922 Pa
Newman et al. (1979)	Dérivée d'un mécanisme complexe	1020 – 1200 K 519956 – 533288 Pa

La **Figure 38** compare la constante de vitesse calculée entre 700 et 1200 K, selon le mécanisme concerté, pour la réaction cyclohexène → 1,3-butadiène + éthylène et les données de la littérature issues des études présentées dans le **Tableau 35**.

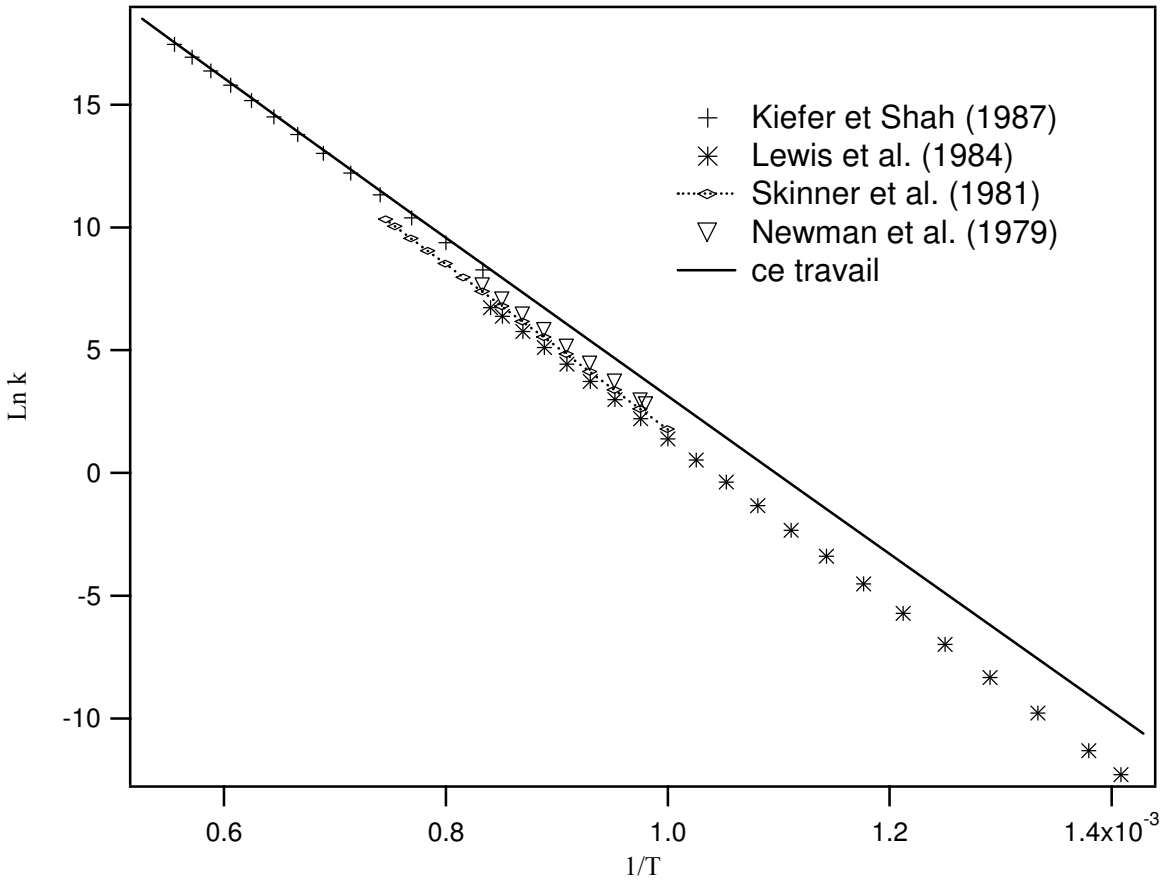


Figure 38 : Comparaison entre la constante calculée et les données expérimentales pour la réaction CHX → C_4H_6 + C_2H_4.

Un bon accord est observé entre la constante de vitesse calculée selon un mécanisme concerté et les données de Kiefer et Shah (1987) caractérisé par un écart variant de 1,3 à 1,1 entre 1200 K et 1800 K. Les données de Newman et al. (1979) et Skinner et al. (1981) sont en accord satisfaisant avec des facteurs compris entre 2,6 et 3,6 entre 1050 et 1340 K. En

revanche un écart important correspondant à un facteur variant entre 9,7 et 4,7 entre 725 et 1190 K est obtenu avec les valeurs de Lewis et al. (1984).

Comme nous l'avons déjà noté, il existe peu de données en phase gazeuse sur la réaction de déshydrogénation du cyclohexène ; la **Figure 39** compare la constante de vitesse calculée aux données expérimentales de Smith et Gordon (1961) et de Dayma et al. (2003) entre 650 et 1550 K.

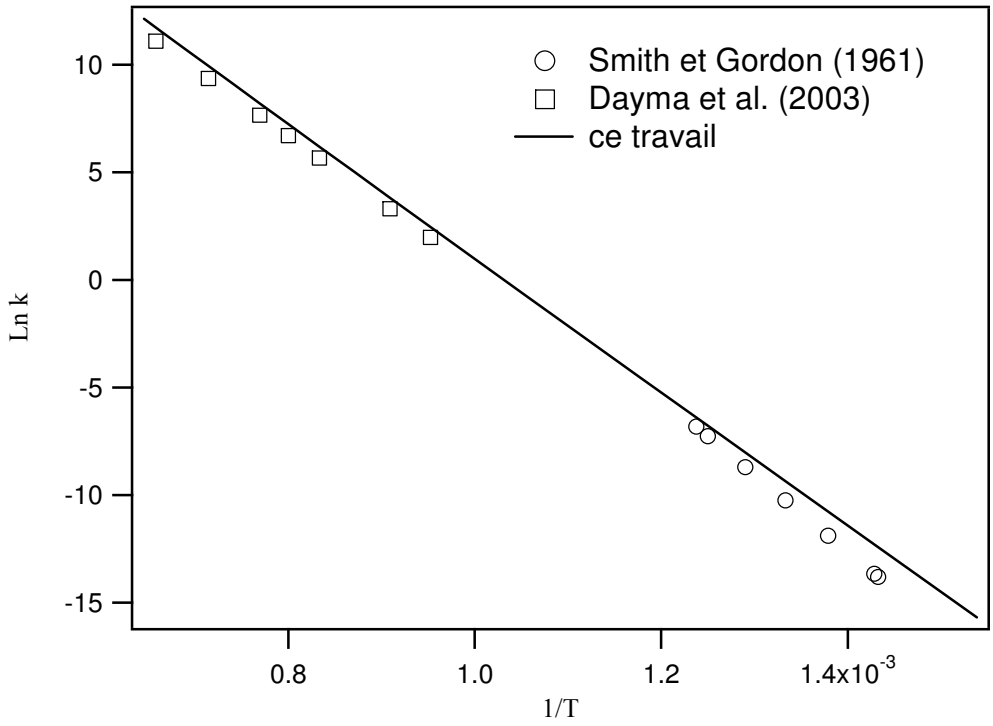


Figure 39 : Comparaison entre la constante calculée et les données de la littérature pour la réaction CHX → CHXD + H_2.

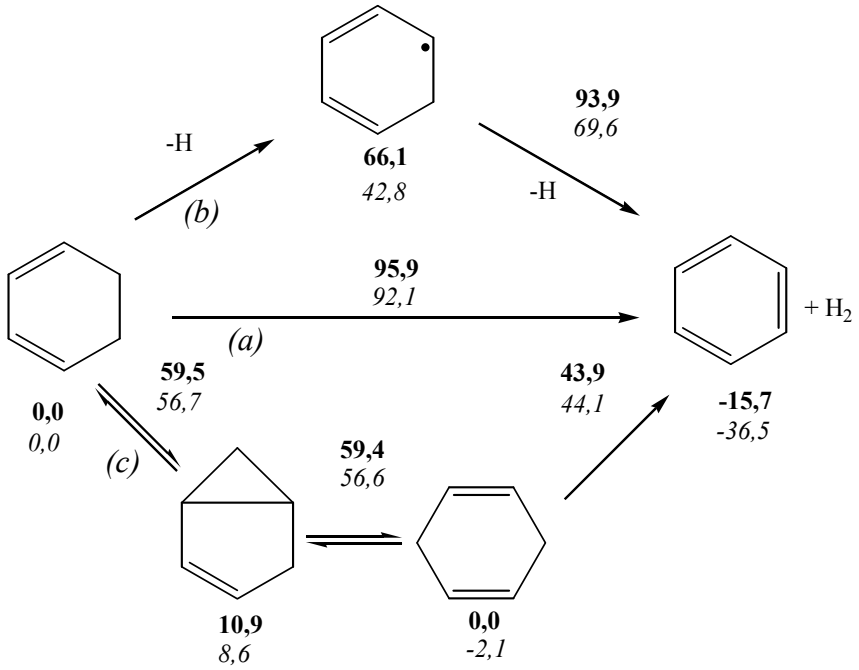
L'accord entre la constante calculée et celle proposée par Dayma et al. (2003) est satisfaisant avec un rapport variant de 1,6 à 1,8 entre 1050 et 1520 K. L'accord est également correct avec les valeurs de Smith et Gordon (1961) surtout dans le domaine de température le plus élevé de ces auteurs avec un rapport compris et 1,5 et 3,9.

La réaction de déshydrogénation du cyclohexène est très importante du point de vue de la formation des suies car le premier noyau aromatique, i.e. le benzène, peut être rapidement formé par déshydrogénations successives : cyclohexène → 1,3-cyclohexadiène → benzène. Ces processus sont d'autant plus faciles qu'ils mettent en jeu des réactions moléculaires d'élimination qui sont très faciles dès les températures les plus basses. Cependant, la réaction 1,3-cyclohexadiène → benzène n'a pas été très étudiée dans la littérature. Alfassi et al. (1973) ont mesuré une constante de vitesse pour ce processus en pyrolyse à très basse pression. Dans leur étude, ces auteurs mettent en avant le fait que l'élimination moléculaire de H_2 à partir du 1,3-cyclohexadiène est une réaction interdite selon les règles de Woodward-Hoffman prenant en compte la symétrie. En revanche cette réaction de déshydrogénation est permise et bien connue pour le 1,4-cyclohexadiène. Dès lors ces auteurs concluent leur étude expérimentale par une question ouverte : quel est le mécanisme mis en jeu, correspondant à la constante de vitesse qu'ils mesurent ? Trois voies de décomposition peuvent être envisagées dans des conditions de pyrolyse :

a) la réaction concertée d'élimination de H_2 via une élimination à 4 centres. Cette réaction est interdite par les règles de Woodward-Hoffman,
b) une réaction radicalaire impliquant la rupture successive de deux liaisons C-H. La première étape mène au radical cyclohexadienyle, puis la seconde au benzène,
c) une réaction d'isomérisation du 1,3-cyclohexadiène en 1,4-cyclohexadiène via un biradical suivi de la déshydrogénation du 1,4-cyclohexadiène en benzène + H_2.

Alfassi et al. (1973) concluent que leurs résultats sont cohérents avec le mécanisme d'isomérisation (c) mais n'excluent pas la possibilité que la réaction s'effectue par d'autres voies.

A notre connaissance, aucune étude théorique n'a été entreprise pour élucider ce mécanisme de déshydrogénation. Nous avons donc jugé qu'il serait intéressant d'explorer ces trois voies à l'aide de notre méthodologie. Nous avons établi le schéma réactionnel en énergie libre présenté sur la **Figure 40** selon les voies proposées par Alfassi et al. (1973).



*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : T= **298K**, italique : T=1000K)*

Figure 40 : Schéma de formation du benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène via les trois voies de décomposition (a), (b) et (c) envisagées dans le texte.

Aucun état de transition n'a pu être identifié pour la formation du radical cyclohexadiènyle (CHXDyle) à partir du 1,3-cyclohexadiène. Cependant, ce radical peut être formé facilement dans un milieu riche en radicaux libres par des réactions de métathèse. Alternativement, Dean (1985) propose une énergie d'activation de 81,7 kcal/mol pour la réaction unimoléculaire de rupture d'une liaison C-H permettant la formation du radical stabilisé CHXDyle. Ce radical peut former à son tour le benzène par β-scission d'une liaison C-H impliquant une énergie libre d'activation de 27,8 kcal/mol à 298 K correspondant à une enthalpie d'activation de 28,1 kcal/mol. Cette voie de formation du benzène est défavorisée à la fois à 298 K et à 1000 K car le TS de β-scission menant au benzène à partir du radical

CHXDyle possède une énergie libre supérieure aux états de transition et aux intermédiaires réactionnels de la voie d'isomérisation vers le 1,4-cyclohexadiène (1,4-CHXD).

Un état de transition a été mis en évidence à notre niveau de calcul pour la réaction, non permise selon les règles de symétrie des orbitales, 1,3-cyclohexadiène (1,3-CHXD) → benzène + H_2. Cette voie de formation du benzène implique une énergie d'activation élevée par rapport aux autres voies, caractérisée par une enthalpie d'activation de 94,4 kcal/mol. Cependant, comme dans le cas de la déshydrogénation moléculaire du cyclobutène, le TS possède une instabilité interne dans le formalisme HF, et aucune dans le formalisme DFT selon le test implémenté dans Gaussian03. Comme nous l'avons vu précédemment, la géométrie de ce TS apparaît donc comme correcte. La valeur CBS-QB3 est sujette à caution mais cohérente avec l'énergie d'activation au niveau B3LYP/cbsb7 (E_a = 92,1 kcal/mol). En considérant la hauteur de la barrière d'activation, il est donc improbable que le benzène soit formé par cette réaction.

La voie de formation du benzène passant par l'isomérisation du 1,3-CHXD en 1,4-CHXD par l'intermédiaire de bicyclo[3,1,0]hex-2-ène (appelé par commodité bicyclohexène dans la suite du manuscrit) apparaît comme le chemin réactionnel le plus favorable en énergie libre. Si l'étape moléculaire d'élimination de H_2 à partir du 1,4-CHXD est bien connue, l'isomérisation 1,3-CHXD → 1,4-CHXD n'a jamais été explorée théoriquement à notre connaissance. A notre niveau de calcul, un état de transition liant, selon le calcul IRC, le 1,3-CHXD au bicyclohexène a été identifié. Ce processus s'effectue selon un transfert d'atome d'hydrogène via un état de transition bicyclique composé du cycle à 6 atomes de carbone initial et d'un cycle à 3 centres concomitants, impliquant l'atome d'hydrogène (**Figure 41a**).

(a) **(b)**

Figure 41 : Structures de l'état de transition de la réaction 1,3-CHXD → bicyclohexène (a) et de l'intermédiaire biradicalaire pouvant être envisagé (cf. texte) (b).

La réaction d'isomérisation 1,3-CHXD → 1,4 CHXD pourrait éventuellement être décrite également par un processus par étapes mettant en jeu la formation de l'intermédiaire biradicalaire (**Figure 41b**) plutôt que le bicyclohexène. Dans notre étude, ce biradical n'a pu être décrit de façon satisfaisante. En effet, une optimisation de ce biradical dans l'état singulet au niveau B3LYP/cbsb7 conduit à une structure pour laquelle les densités de spin sont nulles, mais avec une valeur de S^2 proche de 1. Du point de vue de la géométrie, cette structure est proche du biradical dans l'état triplet optimisé à ce même niveau de calcul.

Une étude multiconfigurationnelle de ce biradical a été publiée par Suhrada et Houk (2002). La conformation la plus stable de ce biradical, dans l'état singulet, possède une enthalpie libre de Gibbs à 513K de 37,6 kcal/mol aux niveaux CASSCF(4,4)/6-31G*//CASPT2(4,4)/6-31G* par rapport au bicyclohexène. Soit un ΔG(300K) de 38,4 kcal/mol par rapport au bicyclohexène. On peut donc estimer que dans notre schéma ce biradical se situerait donc à ΔG(300K) = 10,9 + 38,4 = 49.3 kcal/mol par rapport au 1,3-CHXD. Cette estimation est cohérente avec la valeur de ΔG(300K) = 46,2 kcal/mol obtenue pour le biradical dans l'état triplet au niveau CBS-QB3 dans notre travail. Un calcul

basé sur une méthode multidéterminantale avec une base étendue serait donc nécessaire pour localiser le TS reliant le 1,3-CHXD au biradical. Cependant, compte tenu de l'énergie estimée assez élevée de ce biradical, dans notre travail, nous avons choisi de ne pas le prendre en compte. Le mécanisme d'isomérisation du cyclohexadiène sera donc assimilé à un processus non-radicalaire mettant en jeu une énergie libre d'activation de 59,5 kcal/mol à 298 K.

Le bicyclohexène s'isomérise à son tour en 1,4-CHXD avec une énergie libre d'activation inférieure de 48,5 kcal/mol à 298 K. Le benzène est ensuite formé par la réaction d'élimination de H_2 à partir du 1,4-CHXD mettant en jeu une énergie libre d'activation de 43,9 kcal/mol à 298 K correspondant à une énergie d'activation de 43 kcal/mol. Cette réaction est bien connue et notre valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale de 43,8 kcal/mol de Benson et Shaw (1966). L'isomérisation du 1,3-CHXD en 1,4-CHXD puis la déshydrogénation moléculaire de ce dernier constitue donc la voie la plus favorable en énergie libre à 298 et 1000 K par rapport aux autres chemins réactionnels envisagés pour former le benzène.

Les données thermodynamiques ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) des espèces étudiées dans le schéma de formation du benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène sont présentées dans le **Tableau 36**.

Tableau 36 : Propriétés thermodynamiques des espèces considérées dans le schéma de formation du benzène. $\Delta_f H°_{298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\,K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}

			$C_p^\circ(T)$							$\Delta_f H^\circ_{298}$
Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298}$	S°_{298}	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500K	Littérature
	25,34	69.11	20.56	28.35	35.22	40.92	49.57	55.74	65.01	*25.00*[(a)]
	47,80	72.13	22.06	29.66	36.12	41.35	49.10	54.54	62.63	*50,7*[(b)]
	37.25	70.82	21.78	30.29	37.35	43.40	52.02	58.07	67.12	*37.80*[(a)]
	25.85	70.69	28.15	34.26	39.89	44.75	52.52	58.44	67.90	*25.0*[(a)]
	19.83	64.32	19.52	26.70	32.83	37.781	45.04	50.08	57.53	*19.82*[(a)]

[(a)] tirées de NIST (2005). [(b)] tirée de Berho et al. (1999)

Les valeurs calculées d'enthalpie de formation sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales. La valeur calculée pour le radical cyclohexadienyle est légèrement sous-estimée par rapport à la valeur de Berho et al. (1999) probablement à cause de la contamination de spin particulièrement importante obtenue dans ce cas de 1,16 au lieu de la valeur attendue de 0,75 pour un doublet. Ceci conduit à une correction empirique dans la

méthode CBS-QB3 d'environ 2,4 kcal/mol qui est certainement entachée d'une erreur non-négligeable. Cependant, on peut noter qu'au niveau de calcul UB3LYP/cbsb7 utilisé pour l'optimisation de géométrie, la contamination de spin est beaucoup plus faible (0,79).

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour le schéma de formation du benzène selon le schéma réactionnel envisagé sur la **Figure 40** sont présentés dans le **Tableau 37**.

Tableau 37 : Paramètres cinétiques associés à la formation du benzène à partir du cyclohexène. Pour P = 1 atm et 300 K ≤ T ≤ 2000 K.

	Log A (s^{-1})	n	E (kcal/mol)
k(1,3-CHXD → Benzène + H_2)	7,08	2,443	93,07
k(1,3-CHXD → bicyclohexène)	9,18	1,797	56,76
k(bicyclohexène → 1,3-CHXD)	11,83	0,664	48,45
k(bicyclohexène → 1,4-CHXD)	11,01	0,877	48,34
k(1,4-CHXD → benzène + H_2)	10,41	0,800	44,17
k(CHXDyle → benzene + H)	11,84	0,783	30,23

Benson et Shaw (1966) ont proposé une constante de vitesse associée à la déshydrogénation moléculaire du 1,4-cyclohexadiène en benzène à partir de leurs résultats obtenus en pyrolyse entre 603 et 663 K. Ellis et Frey (1966) ont étudié l'isomérisation unimoléculaire du bicyclohexène. Les résultats expérimentaux de ces auteurs montrent qu'entre 586 et 620 K, la réaction d'isomérisation du bicyclohexène mène à deux produit primaires : le 1,3- et le 1,4-cyclohexadiène. Dans le domaine de température de leur expérience, le 1,3-CHXD est stable thermiquement et le 1,4-CHXD se décompose rapidement en benzène et H_2. Leur travail propose également une constante de vitesse pour cette réaction pour 576 K< T < 616 K. Les constantes de vitesse calculées dans notre travail sont comparées à celles proposées par Benson et Shaw (1966) et Ellis et Frey (1966) sur les **Figures 42**, **43** et **44**.

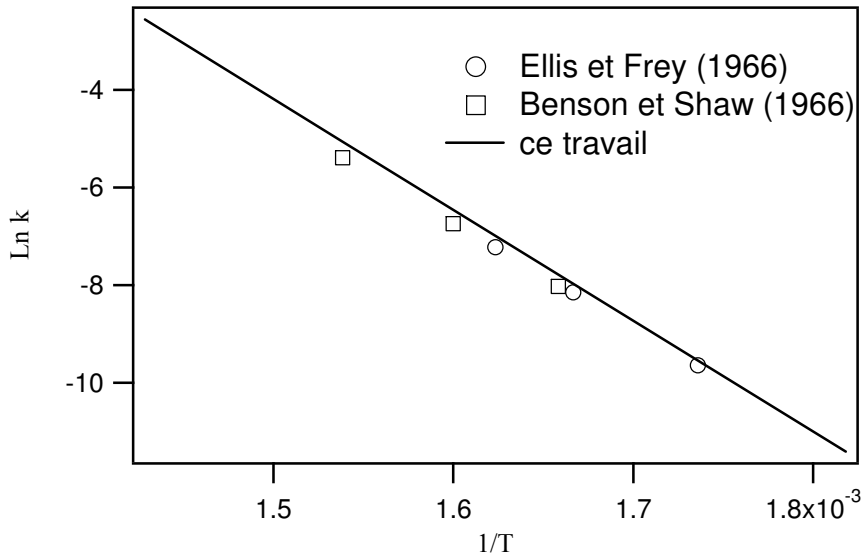


Figure 42 : Comparaison entre la constante calculée et les données de la littérature entre 550 et 700 K pour la réaction 1,4-CHXD → benzène + H_2.

Un accord satisfaisant est observé entre la constante calculée et les données de Ellis et Frey (1966), caractérisé par un rapport variant de 1,1 à 1,3 et également avec les données de Benson et Shaw (1966) avec un rapport variant de 1,3 à 1,4.

Dans leur étude, Ellis et Frey proposent une constante de vitesse pour la réaction bicyclohexène → 1,3-CHXD, la **Figure 43** compare cette constante à celle calculée dans le sens de cette réaction.

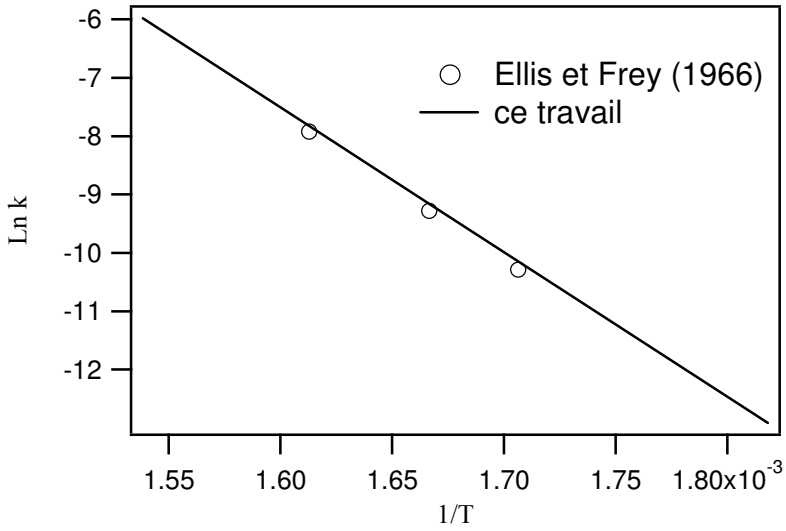


Figure 43 : Comparaison entre la constante calculée et les données de la littérature entre 550 et 650 K pour la réaction bicyclohexène → 1,3-CHXD.

Un accord satisfaisant est observé entre la constante calculée et les données de Ellis et Frey (1966), caractérisé par un rapport variant de 1,1 à 1,2. Un tel accord tend à montrer que l'état de transition identifié pour cette réaction est correct.

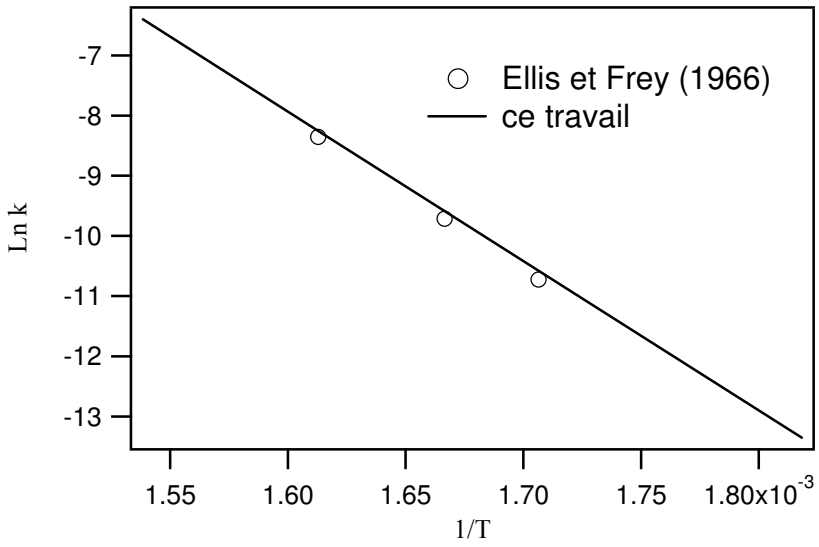


Figure 44 : Comparaison entre la constante calculée et les données de la littérature entre 550 et 650 K pour la réaction bicyclohexène → 1,4-CHXD.

Un bon accord est à nouveau observé entre la constante calculée et les données de Ellis et Frey (1966), caractérisé par un rapport variant de 1,1 à 1,2. Ceci tend à montrer que l'état de transition identifié pour cette réaction est lui aussi correct.

Grâce à nos calculs, il est possible estimer la constante de vitesse globale d'isomérisation 1,3-CHXD → 1,4-CHXD, selon le mécanisme passant par la molécule de bicyclohexène. Pour cela l'AEQS est appliquée au bicyclohexène permettant d'obtenir l'expression suivante :

$$k_{isomérisation} = \frac{k(1,3-CHXD \rightarrow bicyclohexène)\ \ k(bicyclohexène \rightarrow 1,4-CHXD)}{k(bicyclohexène \rightarrow 1,3-CHXD) + k(bicyclohexène \rightarrow 1,4-CHXD)} \quad (3.27)$$

Cette expression mène à la loi d'Arrhenius modifiée à trois paramètres suivante pour un domaine de température compris entre 500 et 2000 K : **Log A (s^{-1}) = 8,43 ; n = 1,915 et E = 56,77 kcal/mol**.

Il apparaît pour le cyclohexène que la réaction de déshydrogénation moléculaire est concurrente avec la réaction rétro Diels-Alder formant le 1,3-butadiène et l'éthylène à basse température. Le 1,3-cyclohexadiène formé peut à son tour mener au benzène par élimination de H_2, mais notre étude montre que cette réaction s'effectue par l'isomérisation du 1,3-CHXD en 1,4-CHXD via un intermédiaire bicyclique, le bicyclohexène (bicyclo[3,1,0]hex-2-ène). Notre travail constitue la première exploration théorique de cette voie de décomposition du 1,3-CHXD répondant aux questions laissées ouvertes de Alfassi et al. (1967). Les grandeurs thermodynamiques et cinétiques associées ont été comparées aux données disponibles dans la littérature, et un accord satisfaisant est en général observé validant les espèces stables et les TS identifiés sur la SEP.

4.4. Discussion sur les réactions de décomposition des cycloalcènes

Les réactions moléculaires sont importantes, principalement aux températures intermédiaires (800 < T < 1000 K), car elles permettent des ruptures de liaisons de façon unimoléculaire qui ne pourraient s'effectuer par des processus radicalaires qu'à des températures plus élevées. Les cycloalcènes peuvent donc réagir par ouverture du cycle via un mécanisme concerté, lorsque c'est possible, plus favorable cinétiquement que l'amorçage unimoléculaire. Les réactions de déshydrogénation moléculaires peuvent quant à elles concurrentes de ces réactions d'ouverture voire plus favorables et mener rapidement à la formation de benzène.

Malgré une compréhension encore limitée des processus chimiques complexes mis en jeu dans la formation des HAP et des suies, il est admis que la formation du premier cycle aromatique tel que le benzène, constitue l'étape limitante cinétiquement dans la formation de HAP plus grand et de suies [*Frenklach (2002)*]. Dans le cas des cyclanes, la structure cyclique initiale et la possibilité de former le cycloalcène correspondant (pouvant à son tour éliminer H_2 par des réactions moléculaires) favorise fortement la formation du benzène comme le suggèrent McEnally et al. (2006) d'après leurs expériences en flamme de méthane non-prémélangée à co-courants, dopées avec des cyclanes.

Nous avons vu que le cycloalcène initial est principalement formé à partir du cycloalkyle correspondant, par β-scission d'une liaison C-H. Les réactions de β-scission de cycloalkyles vont donc jouer un rôle important sur la proportion de cycloalcènes par rapport à la formation du 1-alcènyle par la réaction concurrente de coupure de la liaison C-C (**Figure 28**). Ces réactions de β-scission de radicaux cycloalkyles seront étudiées dans la première partie du chapitre 4.

Références du Chapitre 3

Alaya et Schlegel (1998)
P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **108**, 2314 (1998)

Alfassi et al. (1973)
Z.B. Alfassi, S.B. Benson, D. Golden, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4784 (1973)

Baldwin (2003)
J.E. Baldwin, *Chem. Rev.*, **103**, 1197 (2003)

Baldwin et al. (2002)
J.E. Baldwin, R.C. Burrell, R. Shukla, *Org. Lett.*, **4**, 3305 (2002)

Barnard et al. (1974)
J.A. Barnard, A.T. Cocks, R.K.Y Lee, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **70**, 1782 (1974)

Beadle et al. (1972)
P.C. Beadle, D.M. Golden, K.D. King, S.W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2943 (1972)

Benson (1976)
S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd Ed.; Wiley: New York, 1976

Benson et Shaw (1966)
S.W. Benson, R. Shaw, *Trans. Faraday. Soc.,* **63**, 985 (1966)

Berho et al.(1999)
F. Berho, M.T. Rayez, R. Lesclaux, *J. Phys. Chem. A.*, **103**, 5501 (1999)

Bernardi et al. (1985)
F. Bernardi, A. Bottoni, A.R. Robb, H.B. Schlegel, G. Tonachini, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2260 (1985)

Bernardi et al. (1992)
F. Bernardi, A. Bottoni, M. Olivucci, A.R. Robb, H.B Schlegel, G. Tonachini, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5993 (1992)

Bettinger et al. (1999)
H.F. Bettinger, J.C. Rienstra-Kiracofe, B.C. Hoffman, H.F. Schaefer III, J.E. Baldwin, R. Schleyer, *Chem. Commun.,* 1515 (1999)

Bounaceur et al. (2005)
R. Bounaceur, F. Buda, V. Conraud, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, *Combust. Flame*, **142**, 170 (2005)

Brocard et al. (1983)
J.C. Brocard, F. Baronnet, H.E. O'Neal *Combust. Flame*, **52**, 25 (1983)

Brown et al. (1986)
T.C. Brown, K.D. King, T.T Nguyen, *J. Phys. Chem.*, **90**, 419 (1986)

Buda et al. (2005)
F. Buda, R. Bounaceur, V. Warth P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc , *Combust. Flame,* **142,**170 (2005)

Butler et Ogawa (1963)
J.N. Butler, R.B. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.,* **85**, 3346 (1963)

Carr et Walters (1963)
R.W. Carr, Jr., W.D. Walters, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1370 (1963)

Carr et Walters (1965)
R.W. Carr, Jr., W.D. Walters, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1073 (1965)

Cioslowski et Moncrieff (2005)
J. Cioslowski, D. Moncrieff, *Chem. Phys. Letters*, **416**, 113 (2005)

Cohen (1996)
N. Cohen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25(6)**, 1411 (1996)

Cooper et Walters (1958)
W. Cooper, W.D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4220 (1958)

Dayma et al. (2003)
G. Dayma, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, *Int. J. Chem. Kinet.*, **35**, 273 (2003)

Dean (1985)
A.M. Dean, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4600 (1985)

Deniz et al. (1999)
A.A Deniz, K.S. Peters, G. Snyder, *Science*, **286**, 1119 (1999)

Dixon et Komornicki (1990)
D.A. Dixon, A. Komornicki, *J. Phys. Chem., **94***, 5630 (1990)

Doms et al. (1983)
L. Doms, L. Van den Enden, H.J. Geise, C. Van Alsenoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 158 (1983)

Dou et al. (2007)
Y. Dou, Y. Lei, A. Li, Z. Wen, B.R. Torralva, G.V. Lo, R.E. Allen, *Phys. Chem. A.*, **111**, 1133-1137 (2007)

Doubleday (1993)
C. Doubleday, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11968 (1993)

Doubleday (1995)
C. Doubleday, Jr., *Chem. Phys. Lett.,* **233,** 509 (1995)

Doubleday (1996)
C. Doubleday, Jr., *J. Phys. Chem.*, **100**, 15083 (1996)

Doubleday et al. (1996)
C. Doubleday, Jr., K. Bolton, G.H. Peslherbe, W.L. Hase, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9922 (1996)

Dudev et Lim (1998)
T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4450 (1998)

Eliel et Wilen (1994)
E.L. Eliel, S.H. Wilen, Stereochemistry of Organic Compounds, Wiley-Intersciences, New-York, 1994

Elliott et Frey (1966)
C.S. Elliott, H.M. Frey, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 895 (1966)

Ellis et Frey (1966)
R.J. Ellis, H.M. Frey, *J. Chem. Soc. A*, 553 (1966)

Ess et Houk (2005)
D. H. Ess, K.N. Houk, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9542 (2005)

Flowers et Frey (1961)
M.C. Flowers, H.M. Frey, *Chem. Soc.*, 3547 (1961)

Frenklach (2002)
M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2028 (2002)

Genaux et al. (1953)
C.T. Genaux, F. Kern, W.D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*,**75**, 6196 (1953)

Guner et al. (2003)
V. Guner, K.S. Khuong, A.G. Leach, P.S. Lee, M.D. Bartberger, K.N. Houk, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 11445 (2003)

Hansen et al. (2007)
N. Hansen, T. Kasper, S.J. Klippenstein, P.R. Westmoreland, M.E. Law, C.A. Taatjes, K. Kohse-Hoinghaus, J. Wang, T.A. Cool, *J. Phys. Chem. A*., **111**, 4081 (2007)

Hauser et Walters (1963)
W.P. Hauser, W.D. Walters, *J. Phys. Chem.*, **67,** 1328 (1963)

Herbinet (2006a)
O. Herbinet, Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]décane, Thèse INPL, Nancy (2006)

Herbinet et al. (2006b)
O. Herbinet, B. Sirjean, R. Bounaceur, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, P.M. Marquaire, *J. Phys. Chem. A.,* **110**, 11298 (2006)

Herbinet et al. (2007)
O. Herbinet, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, P.M. Marquaire, *Energy & Fuels,* **21**, 1406 (2007)

IUPAC (1997)
IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, http://goldbook.iupac.org

Jasinski et al. (1983)
J.M. Jasinski, J.K. Frisoli, C.B. Moore, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1312 (1983)

Kalra et al. (1979)
B.L. Kalra, S.A. Feinstein, K. Lewis, *Can. J. Chem.*, **57**, 1324 (1979)

Kassab et al. (1980)
E. Kassab, E. M. Evleth, J. J. Dannenberg and J. C. Rayez, *Chemical Physics*, **52***,* 151 (1980)

Kiefer et Shah (1987)
J.H. Kiefer, J.N. Shah, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3024 (1987)

Kilpatrick et al. (1947)
J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer, R.W. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2483 (1947)

King (1978-1,2)
K.D. King, *Int. J. Chem. Kin*., **10**, 117 (1978)

Knecht (1973)
D.A. Knecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7933 (1973)

Lewis et al. (1974)
D.K. Lewis, M. Sarr, M. Keil, *J. Phys. Chem.*, **78**, 436 (1974)

Lewis et al. (1984)
D.K. Lewis, J. Bergmann, R. Manjoney, R. Paddock, B.L. Kaira, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4112 (1984)

Lewis et al. (1997)
D.K. Lewis, D.J. Charney, B.L. Kalra, A-M. Plate, M.H. Woodard, *J. Phys. Chem. A.,* **101**, 4097 (1997)

Lischka et al. (2003)
H. Lischka, E.Ventura, M. Dallos, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 1365 (2003)

Luo (2003)
Y.R. Luo, Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds, CRC Press LLC 2003

McEnally et al. (2006)
C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Hoïnghaus, *Prog. Energy. & Combust. Sci*., **32**, 247 (2006)

Melius et al. (1992)
C.F. Melius, J.A. Miller, E.M. Evleth, *Proc. Symp. Int. Combust.* **24**, 621 (1992)

Moriarty et al. (1998)
W. Moriarty, R. Lindh, G. Karlström, Chem. Phys. Lett., **289**, 442 (1998)

Muller et al. (1995)
C. Muller, V. Michel, G. Scacchi G.M.Côme, *J. Chim. Phys.* **92**, 1154 (1995)

Newman et al. (1979)
C.G. Newman, H.E. O'Neal, M.A. Ring, F. Leska, N. Shipley, *Int. J. Chem. Kinet.*, **11,** 1167 (1979)

NIST (2000)
NIST kinetics database: http://kinetics.nist.gov/chemistry

NIST (2005)
NIST Chemistry WebBook: http://webbook.nist.gov/chemistry

Pedersen et al. (1994)
S. Pedersen, J.L. Herek and A.H. Zewail. *Science* **266**, 1359 (1994)

Pritchard et al. (1953)
H.O. Pritchard, R.G. Sowden, A.F. Trotman-Dickenson, *Proc. R. Soc. London A,* **218**, 416 (1953)

Quick et al. (1972)
L.M. Quick, D.A. Knecht, M.H. Back, *Int. J. Chem. Kinet.*, **4**, 61 (1972)

Retzloff et al. (1970)
D.G. Retzloff, B.M. Coull, J. Coull, J., *J. Phys. Chem.*, **74**, 2455 (1970)

Rickborn et al. (1986)
S.F. Rickborn, D.S. Rogers, M.A. Ring, H.E. O'Neal, *J. Phys. Chem.*, **90**, 408 (1986)

Rivail (1999)
J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, p. 398 - 402, 2nde édition, CNRS éditions (1999), Paris

Sakai (2002)
S. Sakai, *Int. J. Quantum Chem.,* **90**, 549 (2002)

Satiel et al. (2001)
J. Satiel, D.F. Sears, Jr., A.M. Turek, *J. Phys. Chem. A,* **105**, 7569 (2001)

Schlegel et McDouall (1991)
H. B. Schlegel and J. J. McDouall, in Computational Advances in Organic Chemistry, Ed. C. Ogretir and I. G. Csizmadia (Kluwer Academic, The Netherlands, 1991) 167-185.

Sirjean et al. (2006)
B. Sirjean, R. Fournet, P.A. Glaude, M.F. Ruiz-Lopez., *J. Phys. Chem. A.,***110,** 12693 (2006)

Sirjean *et al.* (2007)
B. Sirjean, R. Fournet, P.A. Glaude, M.F. Ruiz-Lopez, *Chem. Phys. Lett.*, **435**, 152 (2007)

Skinner et al. (1981)
G.B. Skinner, D. Rogers, K.B. Patel, *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 481 (1981)

Smith et Gordon (1961)
S.R. Smith, A.S. Gordon, *J. Phys. Chem.***, 65**, 1124 (1961)

Suhrada et Houk (2002)
C.P. Suhrada, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc*., **124**, 8796 (2002)

Tian et al. (2006)
Z. Tian, A. Fattahi, L. Lis, S.R. Kass, *J. Am. Chem. Soc*., **128,** 17087 (2002)

Tsang (1978a)
W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.*, **10**, 599 (1978)

Tsang (1978b)
W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.*, **10,** 1119 (1978)

Ventura et al. (2003)
E. Ventura, M., Dallos, H. Lischka, *J. Chem. Phys.*, **118**, 10963 (2003)

Verevkin et Emel'yaneko (2004)
S.P. Verevkin, V.N. Emel'yaneko, *J. Phys. Chem. A.,* **109**, 6575 (2004)

Vreeland et Swinehart (1963)
R.W. Vreeland, D.F. Swinehart, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3349 (1963)

Walker et Gulati (1989)
S.K Gulati, R.W. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**, 1799 (1989)

Welligton (1962)
C.A. Wellington, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1671 (1962)

CHAPITRE -4-

Réactions des radicaux cycloalkyles

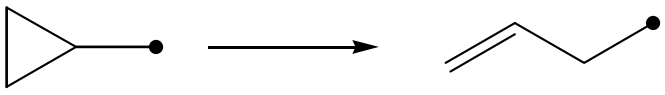
Les réactions de décomposition des radicaux cycloalkyles sont étudiées dans ce chapitre. Ces radicaux, formés par amorçage bimoléculaire ou par métathèse à partir du cyclane initial, réagissent différemment selon la température envisagée. A haute température (T > 900 K), ces radicaux cycliques se décomposent principalement par β-scission tandis qu'à basse température (T < 800 K) les réactions d'addition sur O_2 menant à la formation de radicaux peroxycycloalkyles sont favorisées.

La première partie de ce chapitre traite des réactions de β-scission des radicaux cycloalkyles. Si les constantes de vitesse sont bien connues pour les radicaux alkyles non cycliques, elles restent difficiles à estimer pour les radicaux cycliques à cause de leur tension de cycle. Dans la seconde partie, les réactions de décomposition des radicaux peroxydes, issus de l'addition des radicaux cyclopentyles et cyclohexyles sur O_2, sont étudiées.

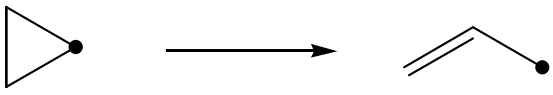
1. Décomposition des radicaux cycloalkyles par β-scission

1.1. Etude bibliographique

Dans le cas des radicaux cycloalkyles non-substitués, les réactions de β-scission des liaisons C-C impliquent l'ouverture de la structure cyclique. Ces réactions d'ouverture, pour des petits radicaux cycliques comme le cyclopropyle, ont été étudiées tant expérimentalement que théoriquement. Kerr et al. (1969) ont étudié la décomposition du cyclopropyle et proposent, à partir d'un mécanisme complexe, une énergie d'activation de 19,1 kcal/mol pour l'ouverture de ce radical. Greig et Thynne (1967) proposent une énergie d'activation de 22,06 kcal/mol à partir d'estimations thermocinétiques pour le même processus. Les travaux théoriques de Olivella et al. (1990) et Arnold et Carpenter (2000) mènent à des valeurs de barrières d'activation proches, respectivement, de 21,9 kcal/mol et 21,5 kcal/mol. La réaction de décomposition du radical substitué méthylcyclopropyle en 1-butèn-4-yle (**Figure 1**) a également été étudiée par différents auteurs. A partir de leurs résultats expérimentaux, Newcomb et Glenn (1989) proposent une énergie d'activation de 7,05 kcal/mol pour ce processus. Les travaux théoriques de Cooksy et al. (2003) sont en accord avec cette valeur avec une barrière d'activation calculée de 7,06 kcal/mol.



methylcyclopropyle : ouverture de cycle *exo*



cyclopropyle : ouverture de cycle *endo*

Figure 1 : Réactions d'ouverture *exo* et *endo* d'un cycle en C_3

On observe une différence d'énergie d'activation très importante entre ces deux cas de réaction d'ouverture du cycle à 3 atomes de carbone. L'ouverture du cyclopropyle nécessite une énergie d'activation d'environ 22 kcal/mol alors que l'ouverture du cycle du méthylcyclopropyle implique une barrière d'activation d'environ 7 kcal/mol. La présence d'un substituant sur le cycle modifie donc de façon importante l'énergie d'activation mise en jeu pour l'ouverture du cycle. Cette différence peut être reliée au fait que ces deux réactions appartiennent aux deux classes de réactions d'ouverture (ou de fermeture) de cycle présentées au chapitre 1 :

- ouverture *exo* où le centre radicalaire n'est pas situé sur la partie cyclique du cycloalkyle initial,
- ouverture *endo* où le centre radicalaire est situé sur le cycle lui-même du cycloalkyle initial.

Dans la littérature, il existe très peu de travaux concernant les réactions d'ouverture de radicaux cycloalkyles de taille plus importante. Gordon (1965) a étudié expérimentalement les réactions du radical cyclopentyle et a proposé une constante de vitesse pour la réaction d'ouverture de cycle. Walsh (1970) propose des constantes de vitesse à partir des données de la littérature pour les réactions d'ouverture du cyclobutyle et du cyclopentyle. Houle et Beauchamp (1981) ont exploré les voies de décomposition unimoléculaires des radicaux cyclopentyle et cyclohexyle à l'aide de la spectroscopie photoélectronique. A partir de leurs résultats expérimentaux, ces auteurs ont proposé des mécanismes de décomposition de ces radicaux. Stein et Rabinovitch (1975) se sont intéressés aux réactions unimoléculaires de radicaux cycloalkyles activés chimiquement pour mieux comprendre le rôle de la tension de cycle sur les réactions d'ouverture de ces radicaux. Hanford-Styring et Walker (1995) ont étudié expérimentalement les réactions élémentaires mises en jeu lors de l'oxydation du cyclopentane et proposent des paramètres cinétiques pour l'ouverture du radical cyclopentyle. Matheu et al. (2003) ont développé des règles pour l'ouverture des cycloalkyles à partir de réactions modèles listées par Newcomb (1993) et de calculs CBS-Q et B3LYP/cc-pVTZ. Ces règles leurs permettent de proposer des constantes de vitesse pour les réactions d'ouverture *endo* et *exo* du cyclopropyle, cyclobutyle et cyclopentyle, et d'ouverture *endo* du cyclohexyle. La plupart des modèles cinétiques de cyclanes publiés dans la littérature utilisent les valeurs proposées par ces derniers auteurs pour les réactions d'ouverture des cycloalkyles.

Afin de mieux comprendre ces réactions d'ouverture et l'effet d'un substituant alkylique, nous avons étudié d'abord de façon systématique l'ouverture de radicaux cycloalkyles non-substitués (de C_4 à C_7). L'effet d'un substituant méthyle sur le cycle a été ensuite envisagé pour deux cycles de taille différente (cyclobutyle et cyclopentyle). Enfin, l'influence de la taille du substituant a été prise en compte en comparant les réactions de décomposition des radicaux méthylcyclopentyle et celles de l'éthylcyclopentyle. Pour les radicaux non substitués, les réactions de β-scission C-H ont également été prises en compte afin d'évaluer le rapport entre les coupures C-C et C-H.

Les réactions de β-scission C-C, entraînant l'ouverture du cycle, ont également été étudiées dans le cas des polycyclanes. Pour cela, nous nous sommes principalement intéressés aux réactions des radicaux norbornyles issus du norbornane.

1.2. Cycloalkyles monocycliques non-substitués

Les radicaux alkyles cycliques étudiés dans cette partie sont constitués de 3 à 7 atomes de carbone, c'est-à-dire du cyclopropyle au cycloheptyle. Ces réactions mettent en jeu des radicaux dont les centres radicalaires se trouvent sur le cycle lui-même et constituent donc des ouvertures de cycle *endo*.

1.2.1. Décomposition des radicaux cycloalkyles de C_3 à C_7

Les énergies d'activation pour les réactions d'ouverture (E_1) et pour les réactions inverses de fermeture (E_{-1}) ainsi que les enthalpies de réaction ($\Delta_rH°$) , obtenues au niveau de calcul CBS-QB3 à 298,15 K, sont présentées dans le **Tableau 1**. Les barrières d'activation disponibles, proposées dans la littérature, sont également données. A titre de comparaison, les énergies d'activation, au niveau CBS-QB3, des réactions de β-scission de radicaux alkyles linéaires correspondants, du type $C_nH_{2n+1} \rightarrow C_2H_4 + \cdot C_{(n-2)}H_{2(n-2)+1}$ avec $3 \leq n \leq 7$, sont présentées.

Tableau 1 : E_1 et $\Delta_rH°$ pour l'ouverture de cycle et E_{-1} pour la réaction inverse de fermeture de cycle de radicaux cycloalkyles calculées au niveau CBS-QB3 (kcal/mol, 298,15 K). A titre de comparaison, les valeurs issues de la littérature (E'_1 et E'_{-1}) sont présentées. Les énergies d'activation calculées (CBS-QB3, kcal/mol à 298,15 K) pour les β-scissions des radicaux alkyles linéaires correspondants (non-contraints) sont également présentées.

Réaction	E_1 ouverture de cycle (kcal/mol)	E_{-1} fermeture de cycle (kcal/mol)	Δ_rH (kcal/mol)	Littérature (kcal/mol)		E_1 (kcal/mol) β-scission de l'alkyle linéaire correspondant
				E'_1	E'_{-1}	
c-$C_3H_5 \rightarrow C_3H_5$	21,1	51,4	-30,3	19,1-22,1[a]	-	28,9
c-$C_4H_7 \rightarrow C_4H_7$	26,7	31,4	-4,7	26,4[b,d]	-	27,8
c-$C_5H_9 \rightarrow C_5H_9$	33,5	14,7	18,8	34,48[c]	16,4[b,d]	28,2
c-$C_6H_{11} \rightarrow C_6H_{11}$	29,5	7,4	22,1	-	6,4[b,d]	28,0
c-$C_7H_{13} \rightarrow C_7H_{13}$	27,5	11,0	16,5	-	-	28,0

[a] Tirées de Greig et Thynne (1967), Kerr et al. (1969), Olivella et al. (1990) et Arnold et Carpenter (2000), voir texte. [b] Tirées de Matheu et al. (2003). [c] Tirée de Handford-Styring et Walker (1995).[d] Calculée à 298 K

Les barrières d'activation calculées dans notre travail sont en accord satisfaisant avec celles disponibles dans la littérature. L'énergie d'activation obtenue pour la réaction d'ouverture du cyclopropyle est en bon accord avec celles données par les calculs théoriques d'Olivella et al. (1990), d'Arnold et Carpenter (2000) (respectivement 21,9 et 21.5 kcal/mol) et les valeurs expérimentales de Kerr et al. (1969) et Greig et Thynne (1967) (respectivement 19,1 et 22,06 kcal/mol). Les valeurs de E_1 et E_{-1} obtenues pour le cyclobutyle, le cyclopentyle et le cyclohexyle sont proches de celles proposées par Matheu et al. (2003), obtenues par ces auteurs respectivement aux niveaux CBS-Q, CBS-Q et B3LYP/cc-pVTZ. Un bon accord est

également observé avec la valeur proposée par Hanford-Styring et Walker (1995) pour l'ouverture du radical cyclopentyle (34,48 par rapport à notre valeur de 33,5 kcal/mol). Les constantes de vitesse obtenues dans notre travail seront comparées à celles disponibles dans la littérature au paragraphe **1.2.3** de ce chapitre.

Il est intéressant de comparer les énergies d'activation impliquées dans les coupures C-C des cycloalkyles à celles mises en jeu dans le cas des alkyles linéaires correspondants. Il apparaît dans le **Tableau 1** que les E_1 pour les réactions des alkyles linéaires sont proches (de 28,9 kcal/mol pour le radical n-propyle à 28,0 kcal/mol pour le radical n-heptyle). Ces valeurs sont en bon accord avec la valeur moyenne utilisée pour les β-scission des alkyles non contraints : 28,7 kcal/mol [*Buda et al. (2005)*].

Les valeurs de E_1 impliquées dans les réactions d'ouverture des cycloalkyles sont relativement élevées par rapport à celles des radicaux alkyles non contraints. Etant donné les incertitudes mises en jeu dans les calculs au niveau CBS-QB3, les valeurs de E_a pour le cyclohexyle et le cycloheptyle sont proches de celles des alkyles linéaires correspondants. Ce résultat est cohérent pour le radical cyclohexyle car le cyclohexane possède une tension de cycle quasi nulle. En revanche, dans le cas des autres cycloalkyles, l'ouverture du cycle devrait permettre de diminuer les contraintes dues à la structure cyclique et donc de diminuer la valeur de l'énergie d'activation par rapport à celles des alkyles non contraints. Comme le proposent Stein et Rabinovitch (1975), deux effets opposés jouent sur l'énergie d'activation de la β-scission C-C dans le cas des radicaux alkyles cycliques. Le premier effet est une diminution de la tension de cycle due à une diminution des contraintes lorsque le cycle est ouvert. Cet effet tend à diminuer l'énergie d'activation. Le second effet altérant l'énergie d'activation est dû à une inhibition stérique dans l'état de transition, induite par la formation de la double liaison dans ce TS cyclique. Cet effet tend à augmenter l'énergie d'activation à cause du surplus d'énergie nécessaire pour orienter correctement les orbitales des atomes impliqués dans la formation de la double liaison.

A notre connaissance, aucune étude de la littérature ne propose de valeur de tension de cycle pour les radicaux cycloalkyles. Comme la géométrie change lorsqu'un atome d'hydrogène est arraché, la tension de cycle doit également être modifiée. Afin de comprendre l'effet de la tension de cycle (TC) sur l'énergie d'activation mise en jeu dans l'ouverture des cycloalkyles, nous avons déterminé les énergies de tension de cycle des radicaux cycloalkyles au niveau CBS-QB3. Ces TC sont présentées dans le **Tableau 2** et sont comparées à celles proposées par Cohen (1996) pour les cyclanes et cycloalcènes correspondants. Les tensions de cycle présentées ont été calculées de manière équivalente à celles calculées au Chapitre 3 (§1.4.2) à partir des enthalpies de formation isodesmiques. La contribution d'un groupe CH• a été déterminée à partir des enthalpies de formation isodesmiques du *n*-hexane et du radical pent-3-yle et de la contribution du groupe CH_2 à l'enthalpie, calculée au Chapitre 3 (§ 1.4.2).

Tableau 2 : Energies de tension de cycle calculées de radicaux cycloalkyles, et tabulées de cyclanes et de cycloalcènes. En kcal/mol.

Nombre d'atomes de carbone du cycle	TC cycloalkyles	TC cyclanes[a]	TC cycloalcènes[a]
3	38,1	27,7	53,6
4	24,4	26,8	29,8
5	4,1	7,1	5,9
6	1,8	0,7	0,5
7	6,85	6,8	5,4

[a] Tirées de Cohen (1996)

Les valeurs de TC calculées pour les cycloalkyles sont relativement proches de celles des cyclanes et des cycloalcènes pour les cycles en C_4, C_5, C_6 et C_7. En revanche, une différence importante est observée entre la TC de cyclopropyle et celles du cyclopropane et du cyclopropène, correspondant à une valeur moyenne entre les valeurs de TC de ces deux dernières structures.

Le **Tableau 3** résume les énergies d'activation mises en jeu dans l'ouverture des cycloalkyles, celles des réactions correspondantes d'alkyles linéaires et les tensions de cycle de cycloalkyles, calculées au niveau CBS-QB3.

Tableau 3 : Résumé des E_1 (kcal/mol, 298,15 K) d'ouverture de cycloalkyles, de β-scission des alkyles linéaires correspondants et des tensions de cycle de cycloalkyles calculées au niveau CBS-QB3.

Nombre d'atomes de carbone	E_1ouverture du cycloalkyle (kcal/mol)	E_1 (kcal/mol) β-scission de l'alkyle linéaire correspondant	TC cycloalkyles (kcal/mol)
3	21,1	28,9	38,1
4	26,7	27,8	24,4
5	33,5	28,2	4,1
6	29,5	28,0	1,8
7	27,5	28,0	6,85

Comme nous l'avons déjà souligné, en première approximation, l'énergie d'activation d'ouverture de cycle pourrait être estimée en soustrayant la tension de cycle à l'E_1 impliquée dans la β-scission de l'alkyle linéaire correspondant. D'après le **Tableau 3**, on constate qu'il

n'en est rien et que la totalité de la tension de cycle ne disparaît pas dans le TS lorsque le cycle s'ouvre. De plus, il apparaît que l'énergie d'activation associée à la coupure de liaison C-C du radical cyclopentyle (33,5 kcal/mol) est supérieure à celle équivalente du radical n-pentyle (28,2 kcal/mol). Dans ce cas, non seulement l'ouverture du cycle n'entraîne pas une diminution de la barrière d'activation (via une diminution de la TC dans le TS) mais il existe un autre effet tendant à augmenter l'énergie d'activation. Un examen de la géométrie de l'état de transition permet de mieux comprendre les phénomènes qui affectent de manière importante la barrière d'activation.

La géométrie de l'état de transition impliqué dans la réaction d'ouverture du cyclopentyle est présentée sur la **Figure 2**. Les TS des autres cycloalkyles présentent les mêmes caractéristiques.

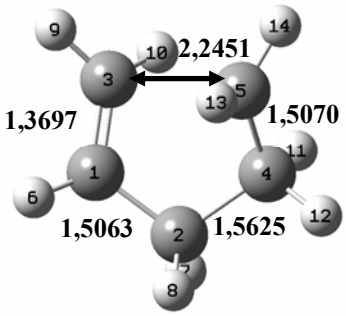


Figure 2 : Géométrie de l'état de transition de la réaction d'ouverture du cyclopentyle au niveau B3LYP/cbsb7. Longueurs de liaisons en Angströms.

D'après la **Figure 2**, on constate que la structure de l'état de transition est resserrée car la liaison qui se coupe (entre les atomes de carbone n° 3 et 5) est seulement environ 1,4 fois plus longue que la liaison initiale dans le radical cyclopentyle. En conséquence, il est raisonnable de penser qu'il subsiste une tension de cycle non négligeable dans le TS. Par ailleurs, la formation de la double liaison constitue un effet inhibiteur qui tend à augmenter l'énergie d'activation. Une quantité supplémentaire d'énergie est nécessaire pour déformer le cycle de telle sorte que la liaison π puisse se former dans l'alcène produit.

Une analyse qualitative confrontant la structure des TS aux énergies d'activation associées tend à montrer que deux effets opposés jouent bien sur l'énergie d'activation. D'une part, l'ouverture du cycloalkyle permet de diminuer les contraintes stériques traduites par la tension de cycle et tend à diminuer l'énergie d'activation. Cependant l'intégralité de la tension de cycle ne disparaît pas dans le TS. D'autre part, pour former la double liaison dans ce TS resserré, une quantité d'énergie supplémentaire est nécessaire pour orienter correctement les orbitales des atomes de carbone impliqués. Ce second effet tend à augmenter l'énergie d'activation du processus d'ouverture du cycle par β-scission. Même s'il est commode dans le raisonnement de découpler ces deux effets, ils sont indissociables en pratique. En effet, pour former la double liaison, le cycle doit être déformé, entraînant ainsi une modification de la tension de cycle.

La coordonnée de réaction associée à l'ouverture de la structure cyclique peut être décrite comme la rupture d'une liaison σ s'opérant simultanément à la formation d'une liaison π. En première approximation, on peut considérer que l'effet de diminution de la tension de

cycle est principalement dû à la rupture de la liaison σ et que l'effet d'inhibition stérique de la double liaison est causé uniquement par la formation de la double liaison entre les deux atomes de carbone impliqués (on néglige donc l'effet des variations de longueurs, d'angles et d'angles dièdres des autres liaisons et atomes lors du processus). A partir de ce constat nous avons cherché un outil permettant, à partir de nos calculs, de caractériser efficacement les liaisons chimiques afin d'étudier l'évolution des deux liaisons σ initiales du réactif. Dans le processus d'ouverture du cycle, la liaison en β du point radicalaire tend à disparaître tandis que celle en α du point radicalaire se transforme en liaison π. Nous avons choisi d'utiliser la théorie Atoms In Molecules (AIM) pour caractériser ces deux liaisons dans les réactifs, états de transition et produits.

1.2.2. Analyse AIM

L'analyse à l'aide de la théorie AIM a été effectuée en collaboration avec le Professeur Alexandre Hocquet du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'ENSIC.

La théorie AIM, développée par Bader [*Bader (1990)*] repose sur l'analyse topologique de la densité électronique ρ. Dans cette approche, les atomes, les liaisons, les cycles et les cages, constituants les structures moléculaires, sont définis uniquement à partir de la densité électronique du système moléculaire. Ces éléments structuraux sont identifiés aux points critiques de la densité électronique, c'est-à-dire les points de l'espace où la densité électronique présente un extremum ($\nabla\rho = 0$).

Dans la théorie AIM, les différents points critiques sont classés en fonction des propriétés de la matrice des dérivées secondes de ρ par rapport aux coordonnées spatiales. A partir de la matrice obtenue, le point critique est caractérisé par son rang (nombre de valeurs propres non nulles ω de la matrice) et sa signature σ correspondant à la somme des signes des valeurs propres. Dans la théorie AIM, un point critique donné est donc noté (ω, σ). Le **Tableau 4** présente les différents types de points critiques considérés dans l'étude de structures moléculaires stables (c'est-à-dire où ω=3).

Tableau 4 : Caractéristiques des points critiques de la densité électronique en fonction de (ω, σ), avec ω = 3, dans la théorie AIM.

(ω, σ)	Caractéristiques du point critique
(3, -3)	Maximum local de ρ : atome
(3, -1)	Points critiques de liaison (Bond Critical Points, BCP)
(3, +1)	Points critiques de cycle (Ring Critical Points, RCP)
(3, +3)	Points critiques de Cage (Cage Critical Points, CCP)

Les BCP (3, -1) sont localisés sur des chemins appelés lignes d'interactions atomiques (ou chemin de liaison) qui relient deux centres atomiques. Pour des systèmes simples, ces chemins correspondent à des droites joignant les deux atomes entre lesquelles existe un point critique de liaison. Lorsque les chemins de liaisons relient des atomes de telle sorte qu'ils forment un cycle, des RCP sont observés.

Plusieurs critères reposant sur les propriétés des points critiques permettent de caractériser les liaisons chimiques ainsi que leur stabilité :

- pour une structure moléculaire donnée, il a été démontré [*Bader (1990)*] que s'il existe un chemin de liaison entre deux BCP alors cette structure est instable et évolue vers une autre structure où tous les chemins de liaison passent par un seul BCP. Dans la théorie AIM, le mécanisme d'évolution structurale associé à cette instabilité est appelé mécanisme de conflit.
- La seconde instabilité pour une liaison caractérisée par un BCP s'observe lorsqu'un point critique de cycle (RCP) est situé près de ce BCP. Dans ce cas, une petite modification de la structure moléculaire peut entrainer la disparition du BCP considéré. Ce mécanisme est appelé mécanisme de bifurcation. En général, une liaison chimique est considérée comme instable si la distance entre un BCP et un RCP est inférieure à environ 0,1 Å.
- Enfin, la valeur de la densité en un point critique de liaison donné est caractéristique du type de liaison envisagée (**Tableau 5**).

Tableau 5 : Type de liaison chimique C-C définie en fonction de la valeur de la densité ρ (au BCP caractérisant cette liaison.

Valeur de ρ au BCP caractérisant la liaison	Type de liaison
0,239	Simple
0,343	Double

Nous avons utilisé le logiciel AIM2000 [*Biegler-König et al. (2001)*] pour déterminer les points critiques des espèces impliquées dans l'ouverture des radicaux cycloalkyles (réactifs, TS et produits) à partir des résultats obtenus au niveau B3LYP/cbsb7. La **Figure 3** présente les graphes moléculaires (sur lesquels apparaissent les chemins de liaison et les points critiques) obtenus pour les structures moléculaires impliquées dans la réaction cyclopentyle → 1-pentènyle.

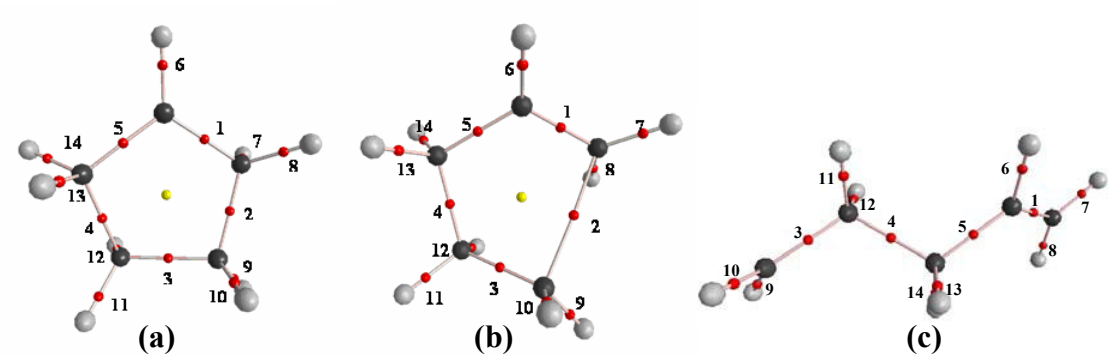


Figure 3 : Graphes moléculaires du cyclopentyle (a), du TS d'ouverture du cyclopentyle (b) et du 1-pentènyle (c).

Sur la **Figure 3**, les chemins de liaisons apparaissent en blanc, les BCP en rouge et les RCP en jaune. Les valeurs des densités au BCP des chemins de liaison entre deux atomes de carbone sont présentées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : Valeurs des densités aux points critiques de liaison des graphes moléculaires de la Figure 3.

Cyclopentyle (**a**)		TS cyclopentyle (**b**)		1-pentènyle (**c**)	
N° du BCP	Valeur de ρ	N° du BCP	Valeur de ρ	N° du BCP	Valeur de ρ
1	0,255	*1*	0,321	*1*	0,343
2	0,234	*2*	0,053	*2*	-
3	0,238	*3*	0,251	*3*	0,258
4	0,234	*4*	0,227	*4*	0,224
5	0,255	*5*	0,251	*5*	0,254

Dans le cas du cyclopentyle, il apparaît que la liaison caractérisée par le BCP n°3 est une simple liaison C-C classique avec ρ = 0,238. Les liaisons en β du point radicalaire (BCP n°2 et 4) possèdent quant à elles une valeur de ρ légèrement inférieure de 0,234, reflétant leur plus grande fragilité, tandis que les liaisons en α du centre radicalaire (BCP n°1 et 5) possèdent une valeur de ρ supérieure à celle d'une simple liaison C-C classique (ρ = 0,255). Lors de l'ouverture du cyclopentyle, la liaison caractérisée par le BCP n° 2 tend à disparaître tandis que celle caractérisée par le BCP n° 1 formera une double liaison dans le radical 1-pentènyle produit. La valeur de la densité au BCP n° 1 du 1-pentènyle, (ρ = 0,343) correspond bien à la valeur typique de ρ pour une double liaison (**Tableau 5**). Dans le TS, on

constate que la liaison se coupant en β du centre radicalaire conserve un caractère de liaison avec une faible densité de ρ = 0,053 au BCP n° 2. La double liaison en formation dans le TS (BCP n° 1) possède une valeur élevée de densité (ρ = 0,321), proche de celle typiquement observée pour une double liaison classique.

La théorie AIM permet de déterminer le caractère des liaisons dans l'état de transition. Ainsi on constate que dans le cas du TS d'ouverture du cyclopentyle, la liaison se formant est proche d'une double liaison classique et que la liaison σ se coupant conserve un faible caractère de liaison. Notre hypothèse sur la conservation d'une partie de la tension de cycle est cohérente avec cette dernière observation. Nous avons effectué une étude similaire sur l'ensemble des cycloalkyles, du cyclopropyle au cycloheptyle. Nous avons également étudié, avec la théorie AIM, les réactions de β-scission des radicaux alkyles linéaires correspondants. Pour chaque réaction de β-scission d'alkyles, cycliques ou linéaires, nous nous sommes intéressés aux variations de densité d'une liaison en α et d'une liaison en β du centre radicalaire qui, respectivement, forme une double liaison et disparaît dans le produit.

Afin de représenter simultanément l'effet de ces deux effets couplés, nous avons défini un facteur λ défini par :

$$\lambda = \frac{\rho(BCP(\alpha))}{\rho(BCP(\beta))} \tag{4.1}$$

où ρ(BCP(α)) et ρ(BCP(β)) sont les valeurs de la densité au BCP des liaisons respectivement en α et en β du point radicalaire. Ce facteur permet de vérifier si le TS considéré est plutôt proche du réactif (λ ~ 1,1) ou du produit (λ élevé, tendant vers l'infini car ρ(BCP(β)) tend vers zéro). Le **Tableau 7** présente les valeurs de densité obtenues ainsi que le facteur λ correspondant pour les β-scissions C-C de radicaux alkyles cycliques et non cycliques du C_3 au C_7.

Tableau 7 : Densités aux BCP des liaisons en α et en β du centre radicalaire et facteurs λ correspondants pour les réactifs, TS et produits impliqués dans les réactions de β-scission C-C d'alkyles cycliques et linéaires.

Radical coupé par β-scission C-C	*Réactif*			*TS*			*Produit*
	ρ(BCP(α))	*ρ(BCP(β))*	λ	*ρ(BCP(α))*	*ρ(BCP(β))*	λ	*ρ(BCP(α))*
1-propyle	0,257	0,229	1,1	0,328	0,042	7,8	0,343
1-butyle	0,257	0,229	1,1	0,326	0,045	7,2	0,343
1-pentyle	0,257	0,229	1,1	0,326	0,045	7,2	0,343
1-hexyle	0,257	0,229	1,1	0,326	0,045	7,2	0,343
1-heptyle	0,257	0,229	1,1	0,326	0,045	7,2	0,343
Cyclopropyle	0,253	0,222	1,1	0,308	-	-	0,313
Cyclobutyle	0,253	0,227	1,1	0,309	0,067	4,6	0,344
Cyclopentyle	0,255	0,234	1,1	0,321	0,053	6,1	0,343
Cyclohexyle	0,257	0,235	1,1	0,327	0,045	7,3	0,343
Cycloheptyle	0,254	0,232	1,1	0,326	0,046	7,1	0,345

Dans le cas des alkyles non cycliques, on constate une grande régularité dans les densités des liaisons en α et en β du centre radicalaire du *n*-propyle au *n*-heptyle. Cette tendance s'observe à la fois pour les réactifs (où λ = 1,1) et pour les TS où λ est constant et possède une valeur de 7,2 dans tous les cas à l'exception du TS de coupure du *n*-propyle. Cette exception s'explique par le fait que cette réaction est la seule parmi celles des alkyles linéaires qui mène au radical méthyle (CH_3•) et à l'éthylène tandis que toutes les autres mènent à un radical alkyle (C_nH_{2n+1}•) plus long et plus stable et C_2H_4. Comme il apparaît que le facteur λ est constant dans le cas des alkyles non cycliques, il est intéressant de comparer cette valeur à celles obtenues pour les cycloalkyles et d'observer les modifications induites par la structure cyclique.

Pour les radicaux cycloalkyles, on constate que comme dans le cas des alkyles linéaires, la valeur de λ est égale à 1,1 pour tous les réactifs, quelque soit la taille du cycle envisagé ce qui semble signifier que le renforcement de la liaison en α et la déstabilisation de celle en β sont les mêmes que dans le cas des radicaux alkyles linéaires (non-contraints). En revanche, plusieurs tendances se dégagent de l'étude des densités des TS en fonction de la taille du cycle.

Pour le cyclopropyle, dans le cadre de la théorie AIM, aucun point critique de liaison n'apparaît dans le TS d'ouverture de ce radical pour la liaison en β du point radicalaire, indiquant qu'il n'existe plus aucun caractère de liaison en β. La valeur de la densité au BCP de la liaison en α du centre radicalaire est quant à elle proche de la valeur finale observée dans le radical allyle (0,308 dans le TS contre 0,313 dans le radical allyle).

Dans le cas du TS du cyclobutyle, il existe un BCP caractérisant la liaison en β du point radicalaire menant à une valeur de λ = 4,6. Cette valeur est inférieure à celle de 7,2 observée dans le cas des alkyles non cycliques, et indique que le TS mis en évidence est plus proche du réactif que du produit par rapport aux alkyles non-contraints. Les graphes moléculaires obtenus dans le cas du cyclobutyle et du TS d'ouverture de celui-ci sont présentés sur la **Figure 4**.

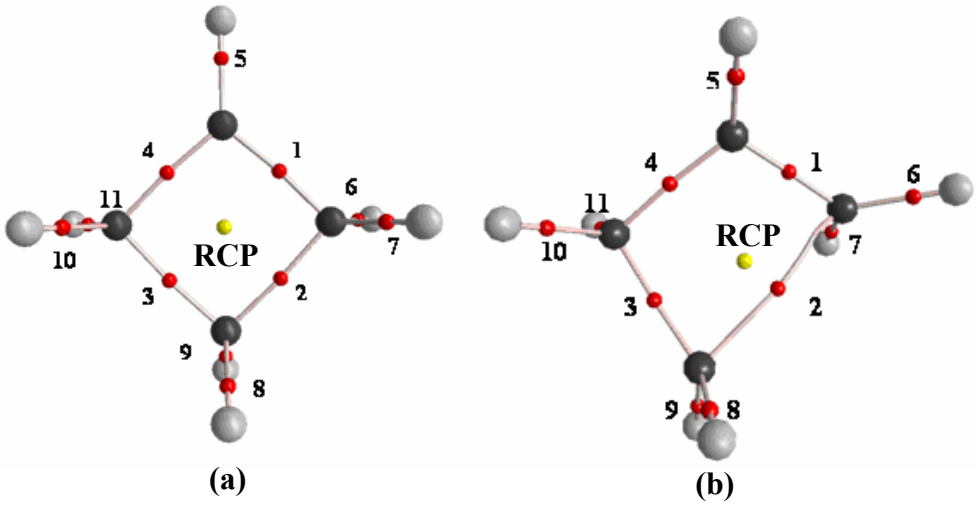


Figure 4 : Graphes moléculaires du radical cyclobutyle (a) et de l'état de transition (b) impliqué dans l'ouverture du cyclobutyle.

Si l'on s'intéresse aux points critiques de cycle (RCP) de ces deux graphes moléculaires, on constate que dans le cas du cyclobutyle (**Figure 4a**) celui-ci est quasi centré (d(RCP-BCP n°4) = d(RCP-BCP n°1) = 0.812 Å et d(RCP-BCP n°3) = d(RCP-BCP n°2) = 0.789 Å) alors que pour le TS (**Figure 4b**) le RCP est proche de la liaison se cassant caractérisée par le BCP n°2. Une distance de 0,433 Å est observé entre le RCP est le BCP n°2 indiquant que la liaison en β est très faible selon le mécanisme de bifurcation évoqué précédemment.

Pour le TS impliqué dans l'ouverture du cyclopentyle, les densités des liaisons en α et en β du centre radicalaire mènent à une valeur de λ = 6,1. Même si cette valeur est supérieure à celle obtenue dans le cas du cyclobutyle, elle reste inférieure à la valeur de 7,2 observée dans le cas des alkyles linéaires. Dans ce cas, le TS est sensiblement plus proche du réactif par rapport au cas des radicaux alkyles non cycliques. Une étude de la distance entre le RCP et le point critique de la liaison en β du centre radicalaire montre une légère déstabilisation de cette liaison dans le TS. Dans le radical cyclopentyle initial, une distance de 1,040 Å est mesurée entre le RCP et le BCP caractérisant la liaison β tandis que dans le TS une distance de 0,812 Å est obtenue.

Finalement il apparaît que les réactions d'ouverture des radicaux cyclohexyle et cycloheptyle possèdent les mêmes caractéristiques que celles des radicaux alkyles non cycliques avec des valeurs de λ proches de 7,2 (respectivement 7,3 et 7,1). De plus, une faible variation de la distance entre RCP et BCP de la liaison en β du centre radicalaire est observée dans ces deux cas en passant du réactif au TS. Dans le cyclohexyle et le cycloheptyle des distances de 1,275 et 1,424 Å sont mesurées entre RCP et BCP de la liaison β alors que dans les TS respectifs des distances de 1,107 et 1,374 Å sont observées.

A l'exception du TS d'ouverture du cyclopropyle, un caractère de liaison est mis en évidence pour la liaison en β du centre radicalaire dans tous les TS d'ouverture de cycle. La liaison π en formation dans le TS possède une valeur de densité généralement proche de celle typiquement observée pour une double liaison. Dans le cas du cyclobutyle et du cyclopentyle, la densité au BCP de la liaison π se formant est inférieure à celle observée dans le cas d'un alkyle non cyclique tandis que pour le cyclohexyle et le cycloheptyle des valeurs proches du cas des alkyles linéaires sont observées.

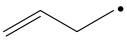
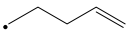
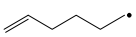
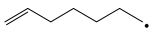
L'analyse des transformations des liaisons mises en jeu dans les réactions de β-scission, à partir de la théorie AIM, permet de rapprocher les réactions du cyclohexyle et du cycloheptyle de celles des alkyles linéaires. Les réactions du cyclopropyle, du cyclobutyle et du cyclopentyle semblent plus éloignées de celles des alkyles non cycliques car elles possèdent un facteur λ inférieur à celui observé pour les alkyles non cycliques, semblant indiquer que les états de transition correspondants sont plus proches des réactifs et conservent donc une tension de cycle plus importante.

1.2.3. Données thermodynamiques et cinétiques

Les données thermodynamiques ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) des cycloalkyles étudiés ainsi que des 1-alcènyles correspondants sont présentées dans le **Tableau 8**. A titre de comparaison, les enthalpies de formation obtenues avec le logiciel THERGAS [*Muller et al. (1995)*] sont présentées. Toutes les données thermodynamiques issues de nos calculs, présentées dans ce chapitre, sont obtenues conformément à la méthode exposée au Chapitre 2. Comme dans le

cas de l'amorçage unimoléculaire des cyclanes, nous avons choisi de traiter la partie cyclique des états de transition dans l'approximation de l'oscillateur harmonique (pas de traitement de rotors des « liaisons » impliquées dans la ou les coordonnée(s) de réaction).

Tableau 8 : Propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans les réactions de β-scission C-C des cycloalkyles, du cyclopropyle au cycloheptyle. $\Delta_f H°_{,298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\,K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}.

			$C_p^\circ(T)$							$\Delta_f H^\circ_{,298}$
Espèces	$\Delta_f H^\circ_{,298}$	S°_{298}	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500K	THERGAS
	69,55	61,69	13,53	17,75	21,35	24,25	28,60	31,75	36,68	*66,90*
	39,14	63,10	14,93	18,77	22,02	24,67	28,75	31,79	36,63	*40,73*
	53,98	68,79	17,91	23,71	28,88	33,17	39,72	44,46	51,69	*50,71*
	49,57	75,74	21,09	26,37	30,96	34,69	40,42	44,78	51,51	*48,71*
	25,73	71,67	21,60	29,23	36,07	41,79	50,55	56,88	66,47	*23,86*
	44,34	86,13	24,84	31,22	36,96	41,81	49,38	55,02	63,89	*43,67*
	17,06	77,80	26,09	35,30	43,64	50,68	61,55	69,42	81,33	*17,97*
	39,12	92,85	29,36	37,04	44,07	50,09	59,59	66,68	77,78	*38,72*
	17,85	84,48	30,97	42,30	52,41	60,83	73,66	82,88	96,73	*11,77*
	33,87	101,80	35,64	44,62	52,87	59,89	70,95	79,19	92,11	*33,78*

Un accord satisfaisant entre nos valeurs calculées d'enthalpie de formation et celles calculées par THERGAS est observé dans le cas des 1-alcènyles et du radical allyle. Pour le cyclobutyle et le cyclopentyle, les valeurs calculées sont supérieures à celles calculées avec THERGAS d'environ 2 kcal/mol ce qui représente un accord acceptable. En revanche, une différence de 6 kcal/mol est observée entre les deux valeurs d'enthalpie de formation du cycloheptyle. Cette différence ne provient pas de l'enthalpie de formation du cycloheptane utilisée par THERGAS pour calculer $\Delta_f H°$, en effet THERGAS utilise une valeur de -28,52 kcal/mol et nos calculs mènent à une valeur de -28,01 kcal/mol. L'écart entre les deux méthodes provient donc de l'énergie de liaison C-H utilisée pour calculée l'enthalpie de formation du radical dans THERGAS. Le calcul THERGAS utilise une valeur de 92,5 kcal/mol proposée par McMillen et Golden (1982) tandis que nos calculs (isodesmiques) conduisent à une valeur de 98,0 kcal/mol. La valeur obtenue dans nos calculs est plus proche

de la valeur tabulée pour un H secondaire du n-heptane (98,0 kcal/mol) que de celle conseillée pour le cycloheptane (94,0 kcal/mol) [*Luo (2003)*].

Les paramètres cinétiques obtenus dans nos calculs pour les réactions de β-scission de liaisons C-C des radicaux cyclobutyle, cyclopentyle et cyclohexyle sont présentés dans le **Tableau 9** sous la forme d'une loi d'Arrhenius modifiée.

Tableau 9 : Paramètres cinétiques des réactions d'ouverture du cyclobutyle, cyclopentyle et cyclohexyle. Pour P = 1 atm et 500 K ≤ T ≤ 2000 K.

Réaction	log A (s^{-1})	n	E ($kcal.mol^{-1}$)
k(*c*-$C_4H_7 \rightarrow C_4H_7$)	11,64	0,539	26,84
k(*c*-$C_5H_9 \rightarrow C_5H_9$)	12,68	0,570	34,43
k(*c*-$C_6H_{11} \rightarrow C_6H_{11}$)	12,44	0,624	30,81

Les constantes de vitesse obtenues peuvent être comparées à celles disponibles dans la littérature. La **Figure 5** compare la constante de vitesse calculée pour l'ouverture du cyclobutyle à celle proposée par Matheu et al. (2003).

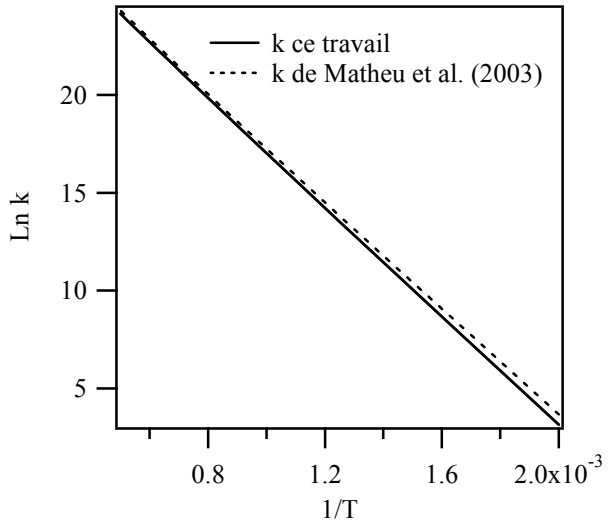


Figure 5 : Comparaison entre la constante de vitesse calculée au niveau CBS-QB3 et celle proposée par Matheu et al. (2003) pour la réaction *c*-$C_4H_7 \rightarrow C_4H_7$.

Un accord satisfaisant est observé entre la constante calculée dans notre travail et celle calculée au niveau CBS-Q par Matheu et al. (2003), caractérisé par un rapport variant de 1,2 à 1,7 entre 500 K et 2000 K.

La **Figure 6a** présente une comparaison entre la constante de vitesse calculée dans ce travail et les données de Hanford-Styring et Walker (1995) et de Gierzak et al. (1986) pour la réaction d'ouverture du cyclopentyle. La **Figure 6b** compare notre constante de vitesse à celle proposée par Matheu et al. (2003) pour la réaction inverse d'addition interne du radical 1-pentèn-5-yle menant au cyclopentyle.

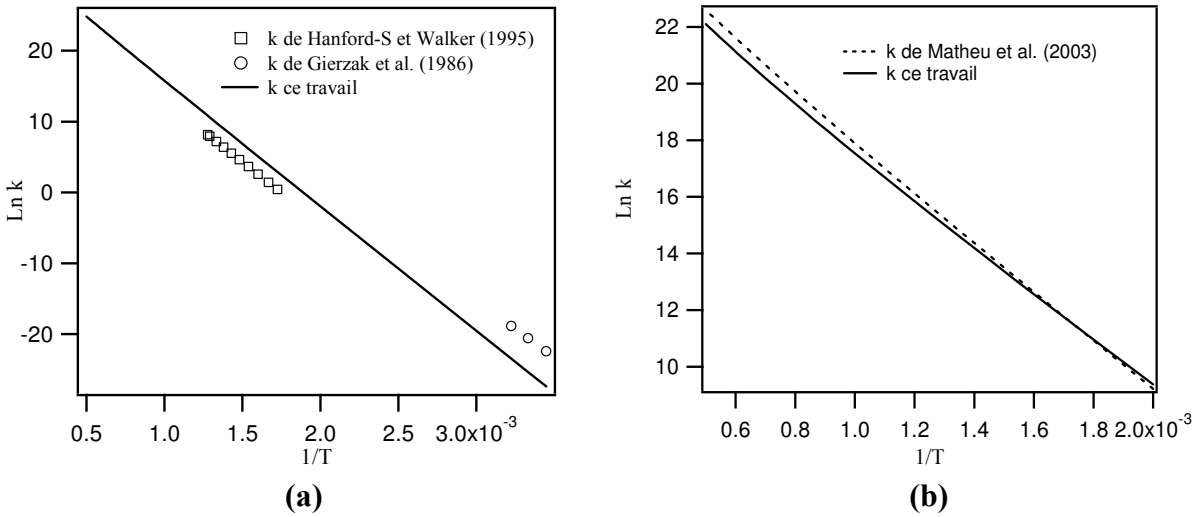


Figure 6 : Comparaison entre les constantes de vitesse calculées et les données de la littérature pour les réactions, (a) d'ouverture du cyclopentyle : *c*-$C_5H_9 \rightarrow C_5H_9$ et (b) de formation du cyclopentyle : $C_5H_9 \rightarrow$ *c*-C_5H_9.

Sur la gamme de température considérée, nos valeurs de constantes de vitesse sont plus élevées que celles obtenues par Hanford-Styring et Walker (1995) (déduites à partir d'un mécanisme complexe) d'un facteur d'environ 12. Un facteur supérieur à 100 est observé entre notre constante et les valeurs proposées par Gierzak et al. (1986) obtenues à partir de calculs RRKM à 300 K. Il faut noter que ces dernières données sont difficiles à comparer à notre constante de vitesse obtenue entre 500 K et 2000 K. En revanche, un bon accord est observé entre notre constante de vitesse et celle calculée au niveau CBS-Q par Matheu et al. (2003) pour la réaction de fermeture du cycle formant le cyclopentyle avec un facteur variant entre 1 et 1,7 entre 500 K et 2000 K.

Hanford-Styring et Walker (1995) et Matheu et al. (2003) proposent également des constantes de vitesse pour la réaction de fermeture du radical 1-hexèn-6-yle formant le cyclohexyle. Ces données sont comparées à notre constante de vitesse pour cette réaction sur la **Figure 7**.

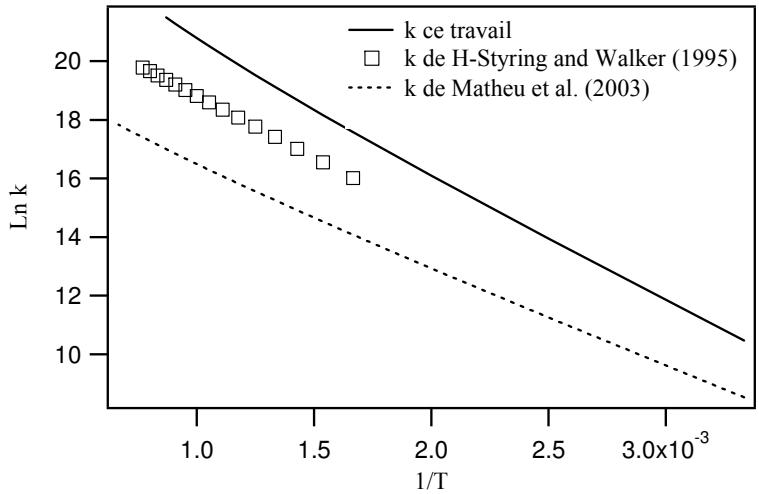


Figure 7 : Comparaison entre la constante calculée dans notre travail et celles de la littérature pour la réaction $C_6H_{11} \rightarrow$ *c*-C_6H_{11}.

Alors que les constantes de vitesse calculées dans notre travail sont en bon accord avec celles de Matheu et al. (2003) pour le cyclobutyle et le cyclopentyle, une déviation importante est observée dans le cas du cyclohexyle. Cependant, cette différence importante peut s'expliquer par le niveau de calcul moins élevé (B3LYP/ccp-VTZ) utilisé par ces auteurs pour décrire cette réaction par rapport au niveau de calcul CBS-Q utilisé pour les réactions précédentes. Nos valeurs de constantes de vitesse sont également plus élevées que les données cinétiques proposées par Hanford-Styring et Walker (1995) d'un facteur variant de 10 à 15.

Il est important de noter que la constante de vitesse proposée par Matheu et al. (2003) est utilisée dans la plupart des modèles cinétiques de combustion du cyclohexane ou de cyclohexane substitué [*Orme et al. (2006) ; Pitz et al. (2007) ; Silke et al. (2007)*]. Cependant, un facteur compris entre 23 et 128 entre 500 K et 1500 K est observé par rapport à notre constante de vitesse calculée. La constante de vitesse associée à cette réaction très importante semble donc largement sous-estimée dans les modèles existants étant donné que cette constante est calculée à un niveau de calcul inférieur, non seulement à nos calculs CBS-QB3, mais également au niveau de calcul (CBS-Q) des autres réactions envisagées par Matheu et al. (2003) dans le même article. De plus, une déviation équivalente d'un facteur variant de 10 à 15 est observée entre nos paramètres cinétiques et les valeurs de Hanford-Styring et Walker (1995) à la fois pour le cyclopentyle et le cyclohexyle.

La tension de cycle et la formation de la double liaison dans le TS jouent un rôle décisif sur l'énergie d'activation du processus de β-scission des radicaux cycloalkyles. Un moyen efficace d'appréhender l'effet de la formation de la double liaison est de considérer des radicaux cycloalkyles substitués.

1.3. Cycloalkyles monocycliques substitués

Nous avons vu précédemment que dans le cas d'un cycloalkyle constitué de trois atomes de carbone, deux énergies d'activation radicalement différentes peuvent être mises en jeu dans le processus d'ouverture du cycle selon la présence d'un substituant méthyle ou non. Ainsi, des énergies d'activation de respectivement 22,06 kcal/mol et 7,05 kcal/mol sont impliquées dans les réactions d'ouverture de cycle *endo* du radical cyclopropyle et *exo* du radical méthylcyclopropyle (**Figure 1**). Selon nos calculs au niveau CBS-QB3, des énergies d'activation équivalentes de respectivement 21,1 kcal/mol et 6,8 kcal/mol sont obtenues. La présence d'un substituant peut donc être déterminante sur la réactivité des radicaux cycloalkyles.

Plusieurs radicaux différents peuvent être formés à partir du cyclane substitué initial. Le centre radicalaire peut se situer sur un des atomes de carbone constituant le cycle ou sur le substituant. Nous nous intéressons d'abord aux radicaux issus du méthylcyclobutane puis aux radicaux formés à partir du méthylcyclopentane dans le but de comparer les réactions de radicaux mettant en jeu deux tailles de cycle différentes pour un même substituant. Ensuite nous nous intéresserons à l'influence de la taille du substituant en étudiant les réactions des radicaux issus de l'éthylcyclopentane.

1.3.1. Décomposition des radicaux issus du méthylcyclobutane

La **Figure 8** présente les radicaux pouvant être formés à partir du méthylcyclobutane ainsi que leurs différentes réactions possibles de décomposition par β-scission des liaisons carbone - carbone.

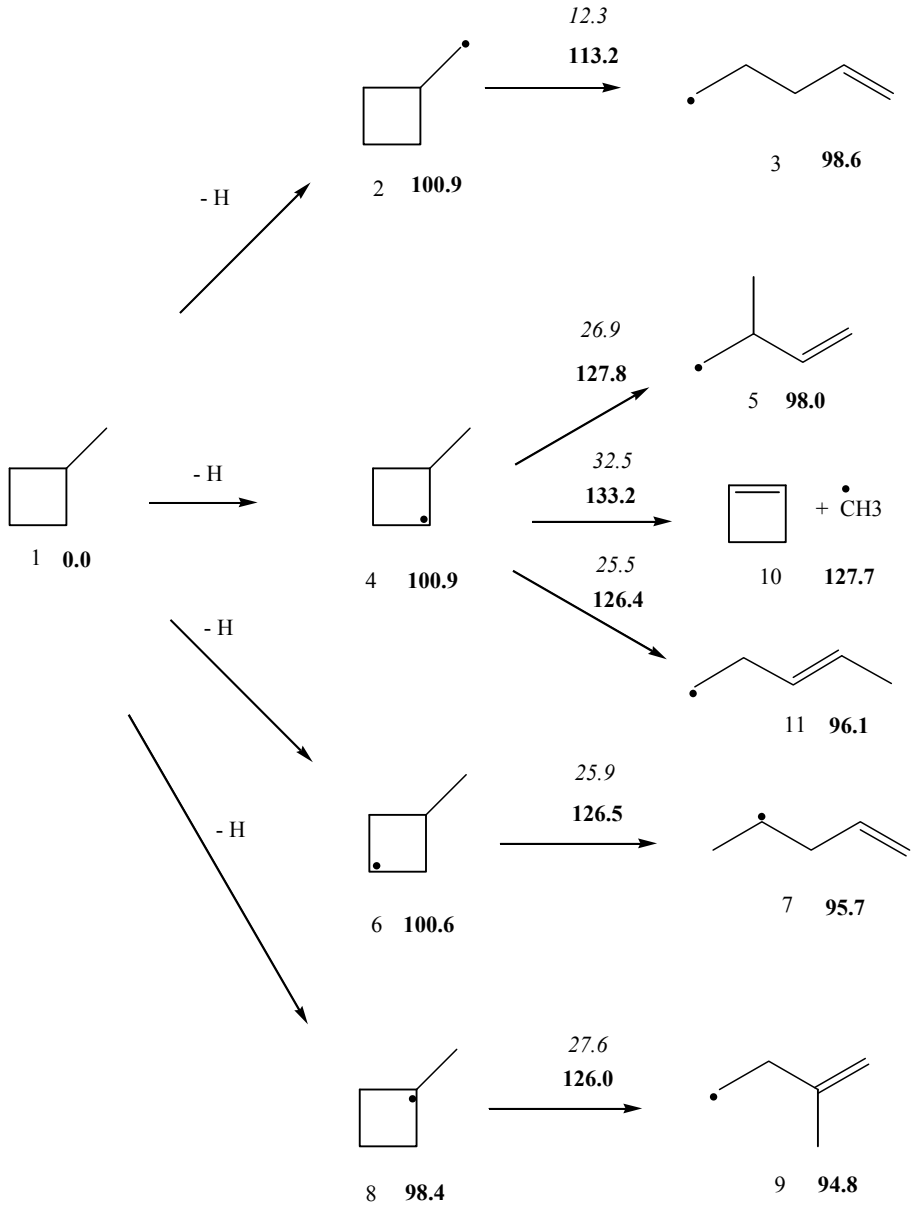


Figure 8 : Schéma de décomposition par β-scission C-C des radicaux issus du méthylcyclobutane. Les valeurs en gras sont les enthalpies calculées au niveau CBS-QB3 (kcal/mol, 298,15 K) relatives au méthycyclobutane (1). Les valeurs en italiques sont les énergies d'activation des réactions relatives à chaque radical méthylcyclobutyle considéré (kcal/mol, 298,15 K).

A partir de la molécule initiale de méthylcyclobutane, quatre radicaux de différentes stabilités peuvent être obtenus par arrachage d'un atome d'hydrogène (**Figure 8**) : un radical primaire (**2**) et deux radicaux secondaires (**4** et **6**) de stabilité équivalente et un radical tertiaire (**8**) plus stable que les trois radicaux précédents. Les $\Delta_r H°$ des réactions méthylyclobutane → méthylcyclobutyle + H (réactions **1** → **2**, **1** → **4**, **1** → **6** et **1** → **8**) présentées sur la **Figure 8**

correspondent aux énergies des liaisons C-H considérées. Les valeurs des énergies de liaison C-H où H est lié à un atome de carbone secondaire sont cohérentes avec la valeur de 100,0 kcal/mol pour une liaison C-H du cyclobutane proposée par Tumanov et Denisov (2001). Pour l'atome H primaire la valeur calculée de 100,9 kcal/mol est proche de celle équivalente pour le *n*-butane de 100,7 [*Luo (2003)*]. Pour l'atome de H tertiaire (**1 → 8**) l'énergie de liaison est supérieure de 3 kcal/mol à celle tabulée pour l'isobutane de 95,7 kcal/mol [*Luo (2003)*].

Les réactions de β-scission C-C des radicaux méthylcyclobutyles peuvent être classées selon trois catégories différentes (**Figure 8**):

- coupure du substituant (**4 → 10 + CH_3**) menant à la formation du cyclobutène et du radical méthyle. Cette réaction n'ouvre pas la partie cyclique du cycloalkyle et possède une enthalpie d'activation de 32,5 kcal/mol.
- Ouverture *endo* du cycle. Les réactions **4 → 5** ; **4 → 11** ; **6 → 7** et **8 → 9** appartiennent à cette catégorie et possèdent des énergies d'activation proches, comprises entre 25,5 et 27,6 kcal/mol, voisines de celle de l'ouverture du cyclobutyle (26,7 kcal/mol).
- Ouverture *exo* du cycle. Seule la réaction **2 → 3** appartient à cette catégorie et possède une enthalpie d'activation de 12,3 kcal/mol, inférieure à celles des autres réactions.

Une comparaison entre la géométrie d'un TS impliqué dans une réaction d'ouverture *endo* (par exemple la réaction **4 → 5**) et celle du TS mis en jeu dans l'ouverture *exo* (**2 → 3**) permet d'expliquer la différence importante d'énergie d'activation observée entre ces deux processus. Les **Figures 9a** et **9b** présentent les structures de ces états de transition, optimisées au niveau B3LYP/cbsb7.

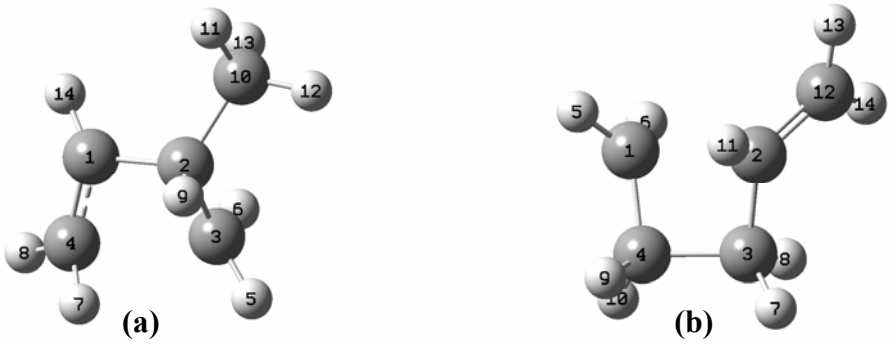
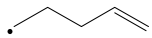
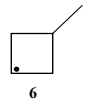
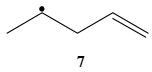
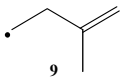
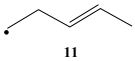


Figure 9 : Etats de transition obtenus au niveau B3LYP/cbsb7.
(a) ouverture de cycle endo (4 → 5) ; (b) ouverture de cycle exo (2 → 3).

Dans le cas d'une réaction d'ouverture du cycle *endo* (**Figure 9a**), la formation de la double liaison à l'intérieur de la partie cyclique de l'état de transition tend à augmenter l'énergie d'activation pour orienter les atomes n° 14, 1, 4, 8 et 7 mis en jeu dans la double liaison produite, comme dans le cas des cycloalkyles non substitués décrit précédemment. En revanche, pour la réaction d'ouverture de cycle *exo* (**Figure 9b**), la double liaison se forme à l'extérieur de la partie cyclique du TS. Dans ce cas, une quantité moins importante d'énergie est nécessaire pour orienter correctement les atomes impliqués dans la double liaison émergente dans le TS (n° 11, 2, 12, 13 et 14), conduisant à une énergie d'activation moins élevée pour ce processus.

Les données thermodynamiques ($\Delta H_f°$, S° et $C_p°$) de toutes les espèces étudiées dans le schéma de décomposition des radicaux formés à partir du méthylcyclobutane sont présentées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10 : Propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le schéma de décomposition des radicaux méthylcyclobutyles. $\Delta_f H°_{298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\ K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}.

			$C_p^\circ(T)$							$\Delta_f H^\circ_{,298}$
Espèces	$\Delta_f H^\circ_{,298}$	S°_{298}	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500K	THERGAS
1	-2,2	73,47	23,08	30,95	37,96	43,96	53,05	59,78	70,16	*0,41*
2	46,66	78,84	22,85	30,17	36,65	42,03	50,28	56,29	65,56	*48,51*
	44,34	86,13	24,84	31,22	36,96	41,81	49,38	55,02	63,89	*43,67*
4	46,65	76,90	23,88	31,12	37,44	42,68	50,78	56,72	65,86	*44,81*
5	43,68	84,98	25,34	31,90	37,67	42,46	49,83	55,34	64,05	*41,32*
 **6**	46,30	77,01	23,84	31,18	37,55	42,82	50,92	56,84	65,96	*44,81*
 **7**	41,38	85,81	24,21	30,22	35,92	40,85	48,71	54,58	63,74	*41,47*
8	44,10	78,78	22,38	29,43	35,91	41,41	49,96	56,19	65,66	*44,81*
 **9**	41,32	85,04	26,28	32,29	37,66	42,25	49,58	55,13	63,95	*40,04*
10	38,80	62,74	28,15	34,26	39,89	44,75	52,53	58,44	67,90	*37,12*
 **11**	41,79	84,55	25,91	31,64	36,99	41,67	49,18	54,87	63,85	*41,13*

Un bon accord est globalement observé entre les enthalpies de formation calculées et celles obtenues avec le logiciel THERGAS. Une déviation de 2 kcal/mol environ est observée entre nos calculs et les valeurs de THERGAS pour les radicaux méthylcyclobutyles (**2**, **4**, **6**, et **8**). Cette différence est principalement due à l'écart entre l'enthalpie de formation de la molécule de méthylcyclobutane calculée dans notre travail ($\Delta_fH°$ = -2,2 kcal/mol) et celle obtenue par THERGAS ($\Delta_fH°$ = 0,41 kcal/mol). Il est difficile de trouver une valeur d'enthalpie de formation du méthylcyclobutane en phase gazeuse dans la littérature car la valeur connue est l'enthalpie de formation en phase liquide. Reed et al. (2001) proposent une enthalpie de formation en phase gazeuse de -3,8 kcal/mol obtenue à partir de l'enthalpie de formation tabulée en phase liquide (-10,64 kcal/mol) et d'une estimation de l'enthalpie de vaporisation (6,86 kcal/mol, même valeur que pour le cyclopentane). Cette estimation de $\Delta_fH°$ est plus proche de notre valeur que celle déterminée par THERGAS.

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour le schéma de décomposition des radicaux méthylcyclobutyles, selon le schéma réactionnel envisagé sur la **Figure 8**, sont présentés dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 : Paramètres cinétiques associés à la décomposition des radicaux méthylcyclobutyles. Pour P = 1 atm et 500 K ≤ T ≤ 2000 K.

	Log A (s^{-1})	n	E (kcal/mol)
k(2→3)	10,18	0,899	12,84
k(4→5)	12,26	0,331	27,86
K(4→10 + CH_3)	11,52	0,810	33,02
k(4→11)	12,80	0,235	26,62
k(6→7)	14,50	-0,282	27,93
k(8→9)	11,16	0,702	28,83

Il est intéressant de noter que dans le cas des ouvertures de cycle *endo*, la rotation du méthyle contribue à l'entropie comme rotation libre à la fois dans le réactif et dans l'état de transition. En revanche, dans le cas d'une ouverture de cycle *exo*, la rotation libre du méthyle cesse de contribuer à l'entropie dans le TS car selon l'algorithme d'Alaya et Schlegel (1998) cette rotation est bloquée à cause de la formation de la double liaison dans le TS. L'entropie d'activation mise en jeu dans l'ouverture de cycle *exo* est donc inférieure à celle impliquée dans l'ouverture de cycle *endo*. En conséquence, le facteur préexponentiel de la réaction d'ouverture *exo* (**2 → 3**) est inférieur à celui des réactions *endo*.

Newcomb (1993) propose une constante de vitesse pour la réaction d'ouverture *exo* du méthylcyclobutyle (**2 → 3**) à partir d'une revue de la littérature. La **Figure 10** compare la constante de vitesse obtenue dans notre travail pour ce processus à celle proposée par Newcomb (1993).

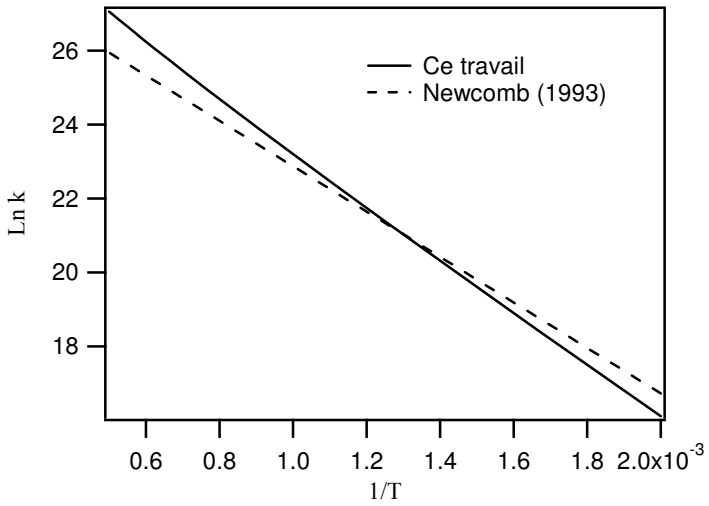


Figure 10 : Comparaison entre la constante de vitesse calculée dans ce travail et celle proposée par Newcomb (1993) pour l'ouverture de cycle *exo* du méthylcyclobutyle (2 → 3) entre 500 K et 2000 K.

Malgré une différence entre les pentes des deux constantes de vitesse de la **Figure 10**, celles-ci restent cohérentes avec un facteur variant de 0,5 à 3 entre 500 K et 2000 K.

Dans le cas du cyclobutyle, la prise en compte d'un substituant méthyle sur le cycle a pour première conséquence la multiplication des radicaux différents pouvant être produits par arrachage d'un atome d'hydrogène de la molécule de méthylcyclobutane. A partir de ces radicaux trois types de réaction peuvent être envisagées :

- l'ouverture de cycle *endo*, possédant les même caractéristique que l'ouverture du cyclobutyle sans substituant,
- l'ouverture *exo*, dans laquelle la formation de la double liaison à l'extérieure du cycle permet de diminuer l'énergie d'activation de 14,4 kcal/mol par rapport à l'ouverture *endo* du cyclobutyle mais implique un facteur préexponentiel plus faible,
- la coupure du substituant formant le cyclobutène, le radical méthyle conservant de ce fait la structure cyclique.

Afin d'étudier l'effet de la taille du cycle sur ces différentes réactions, nous avons conduit un travail similaire sur le méthylcyclopentane.

1.3.2. Décomposition des radicaux issus du méthylcyclopentane

La **Figure 11** présente les différents radicaux obtenus par arrachage d'un atome d'hydrogène sur la molécule de méthylcyclopentane et les réactions de décomposition unimoléculaire de ces radicaux.

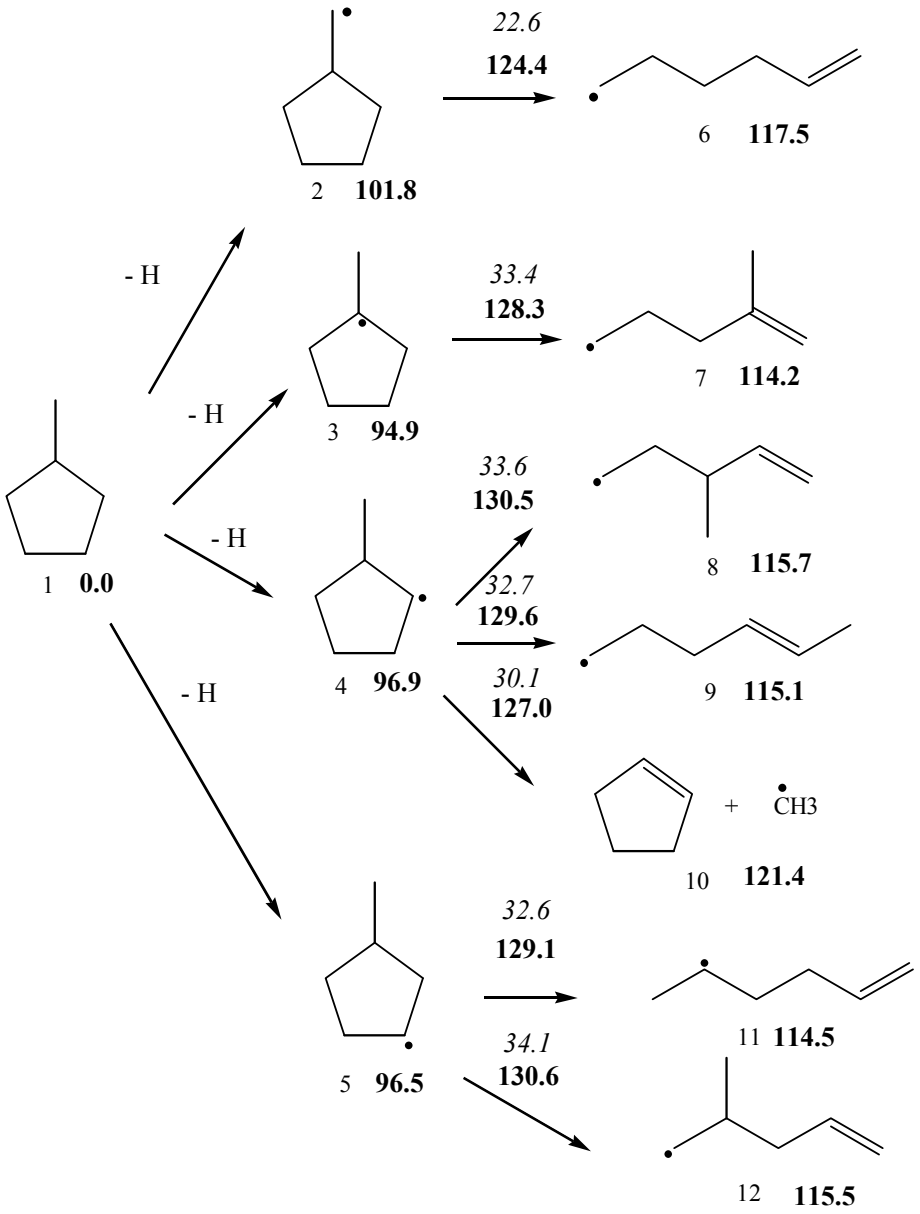


Figure 11 : Schéma de décomposition par β-scission C-C des radicaux issus du méthylcyclopentane. Les valeurs en gras sont les enthalpies calculées au niveau CBS-QB3 (kcal/mol, 298,15 K) relatives au méthycyclopentane (1). Les valeurs en italiques sont les énergies d'activation relatives à chaque radical méthylcyclopentyle considéré (kcal/mol, 298,15 K).

Pour les quatre radicaux méthylcyclopentyles, on retrouve l'ordre de stabilité relative des radicaux primaires, secondaires et tertiaires habituellement observé dans le cas des alcanes non cycliques. En effet, le radical tertiaire (**3**) est plus stable que les deux radicaux secondaires (**4** et **5**) eux-mêmes plus stables que le radical primaire (**2**). Les énergies de liaison électroniques calculées sont en bon accord avec celles de molécules équivalentes conseillées par Luo (2003). Pour un H primaire (correspondant à la réaction **1** → **2**) une valeur d'EdL de 100,2 kcal/mol est conseillée pour le *n*-pentane, pour un H secondaire, (correspondant aux réactions **1** → **4** et **1** → **5**) une EdL de 95,6 kcal/mol est conseillée pour le cyclopentane et pour un H tertiaire (correspondant à la réaction **1** → **3**) une valeur d'EdL de 95,7 kcal/mol est conseillée pour le *i*-butane

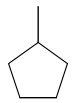
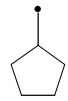
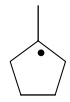
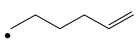
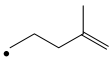
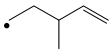
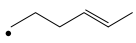
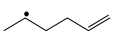
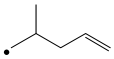
Les trois types de réactions définies dans le cas du méthylcyclobutane se retrouvent dans le schéma de décomposition des radicaux issus du méthylcyclopentane :

- la réaction **2** → **6** est une ouverture *exo* du cycle à cinq atomes de carbone mettant en jeu la plus faible énergie d'activation parmi les réactions de décomposition des radicaux méthylcyclopentyles.
- Les réactions **3** → **7** ; **4** → **8** ; **4** → **9** ; **5** → **11** et **5** → **12** sont des ouvertures de cycle *endo* et possèdent des énergies d'activation proches comprises entre 32,6 et 34,1 kcal/mol. Ces énergies d'activation sont voisines de celle impliquée dans l'ouverture du cyclopentyle (33,5 kcal/mol).
- La réaction **4** → **10** + $\mathbf{CH_3}$ ne mène pas à l'ouverture du cycle et coupe le substituant pour former le cycloalcène correspondant et le radical méthyle. Etant donné les valeurs élevées des énergies d'activation associées aux réactions d'ouverture de cycle *endo*, cette réaction de coupure du méthyle est favorisée par rapport à ces réactions.

La formation de la double liaison à l'extérieur de la partie cyclique du TS conduit à nouveau à une diminution de l'énergie d'activation de la réaction d'ouverture *exo* par rapport aux réactions d'ouvertures *endo*. Le fait de considérer un cycloalkyle substitué constitué d'un cycle à 5 atomes de carbone plutôt qu'un cycle à 4 atomes de carbone a des conséquences sur la réactivité de ces radicaux. Si pour le méthylcyclobutane, les barrières d'activation permettent de favoriser d'abord l'ouverture de cycle *exo* ($\Delta H^{\ddagger}$ = 12,3 kcal/mol), puis les ouverture de cycle *endo* ($\Delta H^{\ddagger}$ proche de 26,7 kcal/mol) et enfin la rupture du substituant ($\Delta H^{\ddagger}$ = 32,5 kcal/mol), dans le cas du méthylcyclopentane, l'ouverture de cycle *exo* reste la plus favorable énergétiquement ($\Delta H^{\ddagger}$ = 22,6 kcal/mol) et la coupure du substituant méthyle ($\Delta H^{\ddagger}$ = 30,1 kcal/mol) est favorisée par rapport aux ouvertures de cycle *endo* ($\Delta H^{\ddagger}$ ~ 33,5 kcal/mol).

Le **Tableau 12** présente les données thermodynamiques ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) de toutes les espèces étudiées dans le schéma de décomposition des radicaux formés à partir du méthylcyclopentane.

Tableau 12 : Propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le schéma de décomposition des radicaux méthylcyclopentyles. $\Delta_fH°_{298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\,K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}.

			$C_p^\circ(T)$							$\Delta_f H^\circ_{298}$
Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298}$	S°_{298}	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500 K	THERGAS
	-25,67	81,56	27,16	36,67	45,26	52,55	63,91	72,22	84,96	*-25,5*
	23,75	85,54	26,86	35,86	43,94	50,72	61,15	68,74	80,36	*22,5*
	16,88	81,35	26,16	35,00	43,13	50,06	60,81	68,63	80,47	*16,8*
	18,85	79,21	27,71	36,77	44,74	51,41	61,70	69,20	80,69	*16,8*
	18,49	78,96	27,76	36,78	44,74	51,41	61,70	69,23	80,72	*16,8*
	39,12	92,85	29,36	37,04	44,07	50,09	59,59	66,68	77,78	*38,72*
	35,94	91,40	31,68	39,55	46,65	52,70	62,27	69,41	80,61	*35,44*
	37,40	92,19	31,65	39,40	46,14	51,81	63,06	67,52	78,20	*37,61*
	36,86	91,64	30,13	37,38	44,17	50,07	59,52	66,62	77,77	*36,96*
	8,35	69,68	19,42	26,67	33,14	38,53	46,72	52,60	61,48	*8,50*
	36,24	91,54	29,34	36,58	43,53	49,59	59,27	66,50	77,76	*36,52*
	37,25	93,60	31,58	39,50	46,34	52,05	60,99	67,69	78,30	*36,43*

L'ensemble des enthalpies de formation calculées est en bon accord avec les valeurs obtenues avec THERGAS. Selon nos calculs, les deux radicaux méthylcyclopentyles secondaires (**4** et **5** sur la **Figure 11**) possèdent un $\Delta_fH°$ supérieur d'environ 2 kcal/mol à celui du radical tertiaire (**3**) tandis que selon THERGAS, ces deux types de radicaux ont une enthalpie de formation équivalente car deux valeurs équivalentes d'EdL sont utilisées par THERGAS. Il apparaît donc ici que les EdL tabulées dans THERGAS pour calculer le $\Delta_fH°$ de ces radicaux doivent être modifiées.

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour la décomposition des radicaux méthylcyclopentyles, selon le schéma réactionnel envisagé sur la **Figure 11**, sont présentés dans le **Tableau 13**.

Tableau 13 : Paramètres cinétiques associés à la décomposition des radicaux méthylcyclopentyles. Pour P = 1 atm et 500 K ≤ T ≤ 2000 K.

	Log A (s^{-1})	n	E (kcal/mol)
k(2→6)	9,44	0,991	23,26
k(3→7)	12,27	0,419	34,37
k(4→8)	10,54	0,959	33,91
k(4→9)	12,63	0,404	33,71
k(4→10 + CH_3)	11,66	0,843	30,53
k(5→11)	13,16	0,277	33,74
k(5→11)	11,83	0,692	35,45

A nouveau un faible facteur préexponentielle est observé pour l'ouverture de cycle *exo*, par rapport aux ouvertures de cycle *endo*, à cause de la perte de la rotation libre du méthyle entre le réactif (**2**) et l'état de transition.

Newcomb (1993) propose une constante de vitesse pour le processus de fermeture de cycle *exo* du radical 1-hexèn-6-yle menant à la formation du radical méthylcyclopentyle (**6 → 2** sur la **Figure 11**). La constante obtenue à partir de nos calculs est comparée à celle proposée par Newcomb (**Figure 12)**.

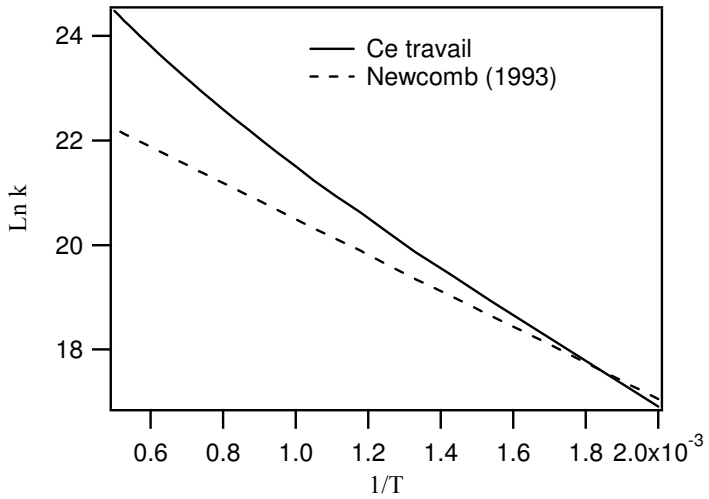


Figure 12 : Comparaison entre la constante de vitesse calculée dans ce travail et celle proposée par Newcomb (1993) pour la fermeture de cycle *exo* du 1-hexèn-6-yle menant au méthylcyclopentyle (6 → 2) entre 500 K et 2000 K.

Un bon accord est observé entre la constante de Newcomb (1993) et notre constante entre 500 K et 800 K avec une différence caractérisée par un facteur variant de 0,9 à 2. A plus haute température (entre 800 et 2000 K), l'accord est nettement moins bon avec un facteur augmentant jusqu'à 9,6 à 2000 K. Il est utile de noter que Newcomb (1993) propose cette

constante de vitesse à partir des résultats expérimentaux de Chatgilialoglu et al. (1981) obtenus à 300 K, il n'est donc pas surprenant d'observer un bon accord plutôt à basse température.

Parmi les réactions d'ouverture de cycle des radicaux méthylcyclpentyles, la réaction d'ouverture *exo* est favorisée par rapport aux réactions d'ouverture *endo* qui possèdent les mêmes caractéristiques que la réaction d'ouverture du radical cyclopentyle non substitué. Une différence de 10,9 kcal/mol est observée entre les énergies d'activation de l'ouverture de cycle *exo* du méthylcyclopentyle et l'ouverture de cycle *endo* du cyclopentyle. En première approximation, cet écart énergétique peut être considéré comme la quantité d'énergie nécessaire supplémentaire pour former la double liaison dans la partie cyclique de l'état de transition. Le **Tableau 14** présente les barrières d'activation calculées au niveau CBS-QB3 des processus d'ouverture de cycle *exo* et *endo* de radicaux cycloalkyles composés de cycles de 3 à 6 atomes de carbones.

Tableau 14 : Energies d'activation calculées au niveau CBS-QB3 pour les ouvertures de cycle *exo* et *endo* de cycloalkyles dont la partie cyclique est composée de 3 à 6 atomes de carbone.

Taille du cycle	$E_{a\ endo}$ ouverture de cycle *endo* (X = H) (kcal/mol)	$E_{a\ exo}$ ouverture de cycle *exo* (X = CH_3) (kcal/mol)	$\Delta E = (E_{a\ endo} - E_{a\ exo})$ (kcal/mol)
c-C_3H_4X	21,1	6,8	14,3
c-C_4H_6X	26,7	12,3	14,4
c-C_5H_8X	33,5	22,6	10,9
c-$C_6H_{10}X$	29,5	28,3	1,2

D'après le **Tableau 14**, on constate que ΔE augmente du cyclohexyle au cyclopropyle. Si l'on considère l'ouverture *exo* du cycle en C_6, on constate que l'énergie d'activation de ce processus est très proche de celle mise en jeu pour la β-scission du radical n-hexyle (respectivement 28,3 et 28,0 kcal/mol). Ce résultat est cohérent avec le fait que la double liaison se forme à l'extérieur de la partie cyclique du TS sans surplus d'énergie et que le cycle en C_6 possède une énergie de tension de cycle quasi nulle. L'écart ΔE observé entre les ouvertures *endo* et *exo* des cycles constitue donc l'énergie supplémentaire à fournir pour former la double liaison dans la partie cyclique du TS en déformant le cycle initial. Ce ΔE augmente du cycle en C_6 au cycle en C_4 de 1,2 kcal/mol à 14,4 kcal/mol. Cette augmentation importante peut s'expliquer par le fait que plus le cycle est tendu initialement, c'est-à-dire soumis à de fortes contraintes géométriques, plus la quantité d'énergie à fournir pour le déformer, afin d'orienter correctement les atomes qui formeront la double liaison, sera importante. Le cas de l'ouverture du cycle en C_3 est particulier. L'ouverture *exo* du cycle en C_3 possède les mêmes caractéristiques que celles des cycles d'autres tailles. En revanche, l'ouverture *endo* du cyclopropyle fait intervenir en plus une énergie de stabilisation car la réaction mène au radical allyle stabilisé par résonance.

Dans ce travail, nous avons également étudié l'influence de la taille du substituant en s'intéressant aux réactions des radicaux issus de l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur la molécule d'éthylcyclopentane.

1.3.3. Décomposition des radicaux issus de l'éthylcyclopentane

La **Figure 13** présente les radicaux pouvant être formés à partir de l'éthylcyclopentane ainsi que différentes réactions possibles de décomposition par β-scission des liaisons C-C.

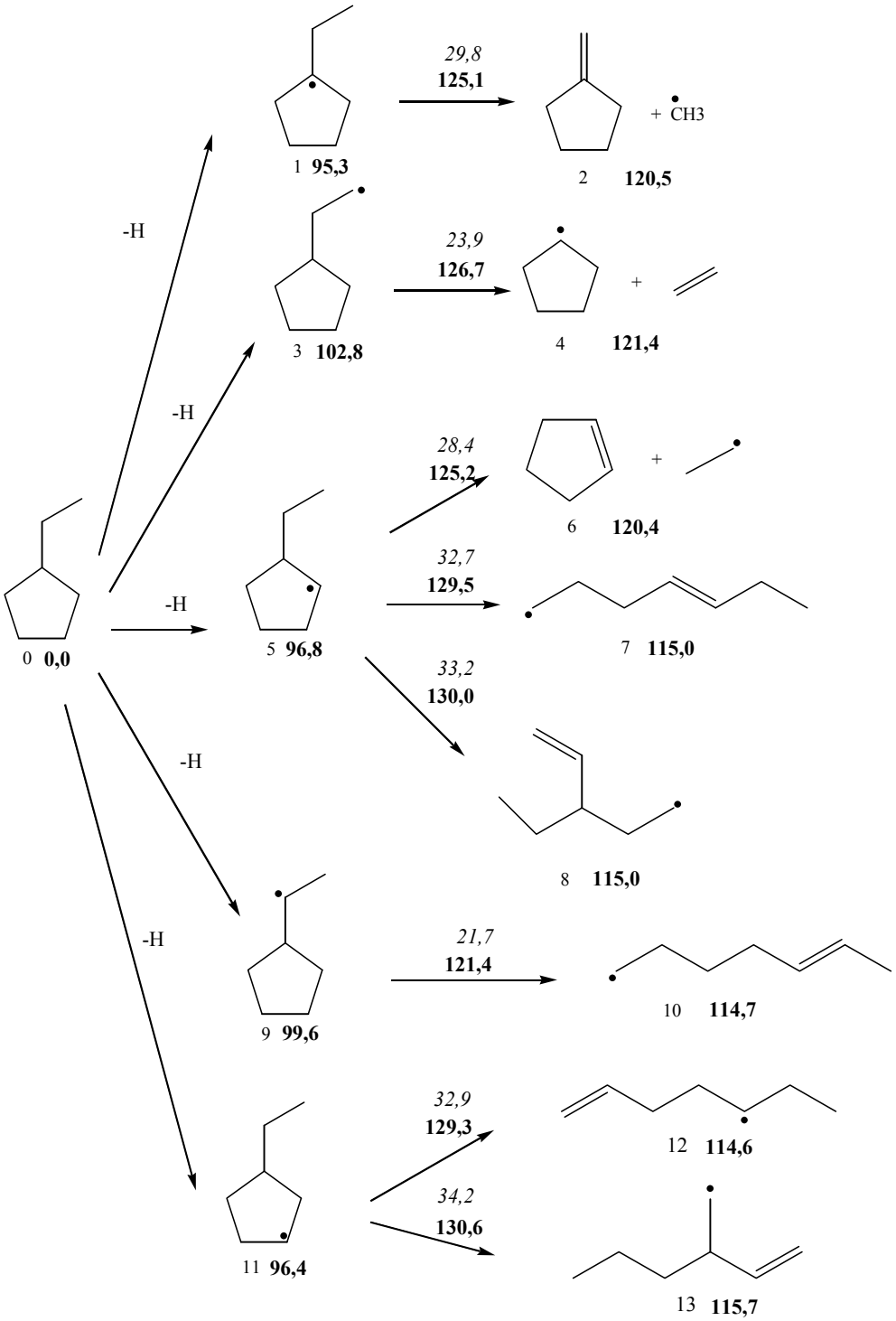


Figure 13 : Schéma de décomposition par β-scission C-C des radicaux issus de l'éthylcyclopentane. Les valeurs en gras sont les enthalpies calculées au niveau CBS-QB3 (kcal/mol, 298,15 K) relatives à l'éthycyclopentane (0). Les valeurs en italiques sont les énergies d'activation des réactions relatives à chaque radical éthylcyclopentyle considéré (kcal/mol, 298,15 K).

Le schéma de décomposition des radicaux issus de l'éthylcyclopentane fait apparaître les mêmes types de réaction que pour les méthylcycloalkyles précédents :

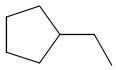
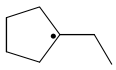
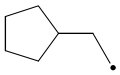
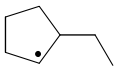
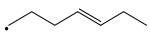
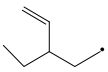
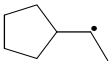
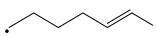
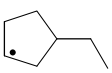
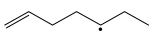
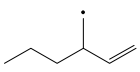
- des ouvertures de cycle *endo* (**5** → **7** ; **5** → **8** ; **11** → **12** et **11** → **13**) possédant les mêmes caractéristiques qu'une ouverture de cycle *endo* d'un cycle en C_5,
- une ouverture de cycle *exo* (**9** → **10**) mettant en jeu une barrière d'activation de 21,7 kcal/mol proche de celle impliquée dans la réaction équivalente du radical méthylcyclopentyle **2** (22,6 kcal/mol, **Figure 11**),
- une réaction de coupure du substituant menant au radical éthyle et au cyclopentène (**5** → **6**).

Des réactions supplémentaires, dues à la taille plus importante du groupe éthyle par rapport au substituant méthyle, interviennent :

- coupure de la liaison C-C du substituant en β du carbone tertiaire menant au radical méthyle et à la molécule de méthylènecyclopentane (**1** → **2**) mettant en jeu une barrière d'activation inférieure à celle impliquée dans une ouverture *endo* d'un cycle en C_5 et proche de celle obtenue pour la coupure du méthyle,
- coupure du substituant menant au radical cycloalkyle non substitué correspondant et à la molécule d'éthylène (**3** → **4**).

Les données thermodynamiques ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) de toutes les espèces étudiées dans le schéma de décomposition des radicaux formés à partir de l'éthylcyclopentane ainsi que les enthalpies de formation expérimentales ou obtenues à partir du logiciel THERGAS sont présentées dans le **Tableau 15.**

Tableau 15 : Propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le schéma de décomposition des radicaux éthylcyclopentyles. $\Delta_f H°_{,298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\ K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}.

			$C_p^\circ(T)$							$\Delta_f H^\circ_{,298}$
Espèces	$\Delta H^\circ_{f,298}$	S°_{298}	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500K	THERGAS
	-30,50	90,05	32,47	41,52	53,48	61,91	75,00	84,57	99,21	-30,37[a]
	12,02	90,21	31,59	42,06	51,50	59,47	71,84	80,88	94,64	*11,92*
	2,60	75,36	24,87	33,74	41,60	48,16	58,20	65,44	76,44	2,43[a]
	19,56	94,93	31,07	41,53	51,05	59,08	71,49	80,53	94,34	*19,96*
	25,73	71,67	21,60	29,23	36,07	41,79	50,55	56,88	66,47	*23,86*
	13,55	88,29	33,07	43,52	52,81	60,61	72,66	81,44	94,89	*11,92*
	8,35	69,68	19,42	26,67	33,14	38,53	46,72	52,60	61,48	8,5[a]
	31,80	100,77	35,74	44,56	52,62	59,58	70,66	78,99	92,03	*30,94*
	31,78	99,01	37,21	46,45	54,57	61,44	72,16	80,12	92,63	*33,21*
	16,36	93,94	31,48	41,62	51,00	58,99	71,41	80,48	94,34	*16,12*
	31,50	103,27	35,80	44,27	52,25	59,22	70,40	78,80	91,95	*31,02*
	13,12	87,87	33,05	43,65	52,99	60,84	72,94	81,72	95,08	*11,92*
	31,45	102,81	34,98	43,79	51,94	59,01	70,30	78,76	91,95	*31,58*
	32,55	100,46	35,46	44,42	52,57	59,56	70,65	78,95	91,98	*32,02*

[a] tirées de NIST [2005]

Un bon accord est obtenu entre nos enthalpies de formation calculées et celles obtenues à l'aide du logiciel THERGAS ou tirées de la littérature [*NIST (2005)*] pour l'ensemble des espèces étudiées.

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour le schéma de décomposition des radicaux éthylcyclopentyles, selon le schéma réactionnel envisagé sur la **Figure 13**, sont présentés dans le **Tableau 16**.

Tableau 16 : Paramètres cinétiques associés à la décomposition des radicaux éthylcyclopentyles. Pour P = 1 atm et 500 K ≤ T ≤ 2000 K.

	Log A (s^{-1})	n	E (kcal/mol)
k(1→2 + CH_3)	9,93	1,485	30,30
k(3→ 4 + C_2H_4)	8,70	1,286	24,05
k(5→6 + C_2H_5)	10,36	1,157	30,82
k(5→7)	14,07	-0,002	34,22
k(5→8)	12,91	0,325	34,77
k(9→10)	9,17	1,229	22,39
k(11→12)	13,92	0,082	34,47
k(11→13)	14,34	-0,049	36,37

Les réactions d'ouvertures *exo* ainsi que les diverses réactions coupant les substituants sont favorisées par rapport aux réactions d'ouverture de cycle *endo* sur la gamme de température étudiée, comme dans le cas du méthylcyclopentane. Dans la littérature, aucune donnée cinétique n'est disponible pour comparer nos valeurs de constantes de vitesse.

Une comparaison entre les constantes de vitesse des différents types de réactions (*exo*, *endo*, coupure du substituant) du cyclopentyle, méthylcyclopentyle et de l'éthylcyclopentyle montre que ces constantes sont proches (entre 500 K et 2000 K) pour chaque type de réaction considéré. Ainsi, pour les ouvertures *endo* du cyclopentyle, méthylcyclopentyle (par exemple **4 → 9**, **Figure 11**) et de l'éthylcyclopentyle (par exemple réaction **5 → 7**, **Figure 13**) les rapports des constantes de vitesse sont compris entre des facteurs 1,0 et 3,2 entre 500 K et 2000 K. La constante de vitesse d'ouverture de cycle *endo* du cyclopentyle est légerement plus rapide que celles du méthylcyclopentyle et de l'éthylcyclopentyle qui, elles, sont très proches sur le domaine de température étudié avec un facteur variant de 1,1 à 1,3. Le fait de considérer un substituant éthyle à la place d'un substituant méthyle ne semble pas modifier de façon importante les constantes de vitesse des ouvertures de cycle *endo*.

La **Figure 14** présente une comparaison entre les constantes de vitesse des réactions d'ouverture de cycle *exo* du méthylcyclopentyle et de l'éthylcyclopentyle.

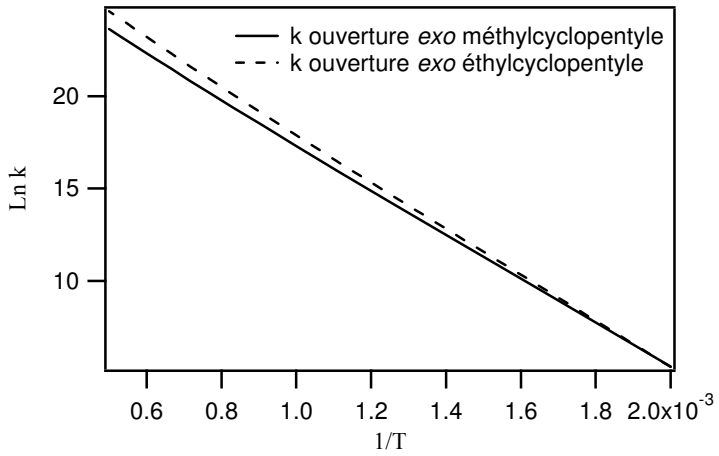


Figure 14 : Comparaison entre les constantes de vitesse des ouvertures de cycle *exo* des radicaux méthylcyclopentyle et éthylcyclopentyle.

Entre 500 K et 2000 K, les constantes de vitesse d'ouverture *exo* du méthylcyclopentyle et de l'éthylcyclopentyle sont proches avec un facteur variant entre 1 et 2,6 correspondant au domaine d'incertitude de la méthode utilisée pour calculer les constantes de vitesse. La taille du substituant (méthyle ou éthyle) ne semble donc pas avoir une influence importante sur les réactions d'ouverture *exo*.

L'allongement de la longueur de la chaîne aliphatique du substituant entraîne une augmentation du nombre de coupures possibles. Les réactions d'ouverture de cycle *endo* et *exo* semblent conserver leurs caractéristiques lors de l'augmentation de la taille du substituant dans les cas étudiés précédemment.

D'après notre étude des réactions de décomposition unimoléculaire de radicaux cycloalkyles substitués, il apparaît que les réactions d'ouverture *endo* d'un cycle constitué de cinq atomes de carbone possèdent une énergie d'activation élevée par rapport à une β-scission C-C dans le cas de radicaux alkyles non cycliques (environ 33,5 kcal/mol contre 28,2 kcal/mol selon nos calculs au niveau CBS-QB3). Dès lors les réactions de β-scission des liaisons C-H peuvent être concurrentes des réactions d'ouverture de cycle *endo*.

1.3.4. Réactions de β-scission des liaisons C-H

Les réactions de β-scission des liaisons C-H de cycloalkyles non substitués constitués de 3 à 7 atomes de carbone (du cyclopropyle au cycloheptyle) sont étudiées dans cette partie afin de comparer ces réactions à celles des liaisons C-C ouvrant les cycles. Dans le cas de ces cycloalkyles, la rupture d'une liaison C-H entraîne la formation du cycloalcène correspondant. Les barrières d'activation et les enthalpies de réaction obtenues à partir de nos calculs au niveau CBS-QB3 pour les cinq cycloalkyles envisagés sont présentées dans le **Tableau 17**. A titre de comparaison, les réactions équivalentes des radicaux alkyles linéaires correspondant de type $\cdot C_nH_{2n+1} \rightarrow C_nH_{2(n-2)} + H$ avec $3 \leq n \leq 7$ sont également présentés.

Tableau 17 : E_a et $\Delta_r H°$ pour les réactions de β-scission C-H de radicaux cycloalkyles et E_a des radicaux alkyles linéaires correspondants, calculées au niveau CBS-QB3 (kcal/mol, 298,15 K).

Réaction	E_a (kcal/mol)	$\Delta_r H°$ (kcal/mol)	E_a (kcal/mol) β-scission C-H de l'alkyle linéaire correspondant
c-$C_3H_5 \rightarrow$ *c*-$C_3H_4 + H$	50,2	50,0	34,0
c-$C_4H_7 \rightarrow$ *c*-$C_4H_6 + H$	36,7	36,3	34,4
c-$C_5H_9 \rightarrow$ *c*-$C_5H_8 + H$	34,5	34,5	34,4
c-$C_6H_{11} \rightarrow$ *c*-$C_6H_{10} + H$	35,3	33,5	34,4
c-$C_7H_{13} \rightarrow$ *c*-$C_7H_{12} + H$	33,2	32,7	34,2

D'après le **Tableau 17**, on observe que l'énergie d'activation de β-scission d'une liaison C-H d'un alkyle linéaire est constante quelque soit la taille de la chaîne alkylique considérée. Il apparaît également que, à l'exception de la réaction impliquant le cyclopropyle, les barrières d'activation de β-scission C-H des radicaux cycloalkyles sont proches de celles des alkyles linéaires. Les différences observées entre les énergies d'activation pour les cycloalkyles et les alkyles linéaires sont dues à la formation de la double liaison dans le cycle pour former le cycloalcène correspondant. Dès lors, on observe une variation importante de tension de cycle entre le cyclopropyle et le cyclopropène (15,5 kcal/mol) et dans une moindre mesure entre le cyclobutyle et le cyclobutène (5,4 kcal/mol). Cette variation de tension de cycle entraîne une augmentation de l'enthalpie de réaction par rapport aux réactions équivalentes d'alkyles linéaires. Etant donné que la barrière d'activation de la réaction inverse d'addition de H sur la double liaison est très faible, les $\Delta_r H°$ sont proches, en première approximation, des énergies d'activation. Les valeurs plus élevées d'énergie d'activation des β-scissions C-H dans le cas du cyclopropyle et du cyclobutyle s'expliquent donc par une variation plus importante de tension de cycle entre le cycloalkyle et le cycloalcène correspondant.

Si l'on compare les énergies d'activation mises en jeu pour les coupures C-C des cycloalkyles à celles des coupures C-H, il apparaît que ces deux réactions sont concurrentes uniquement dans le cas du cyclopentyle. Selon nos calculs, une énergie d'activation de 33,5 kcal/mol est nécessaire pour ouvrir le cycle via la rupture d'une liaison C-C, tandis qu'une énergie d'activation de 34,5 kcal/mol est obtenue pour la coupure C-H menant au cyclopentène. Le **Tableau 18** présente les paramètres cinétiques obtenus à partir de nos calculs pour les β-scissions C-H des radicaux cyclobutyle, cyclopentyle et cyclohexyle.

Tableau 18 : Paramètres cinétiques des réactions de coupure C-H du cyclobutyle, cyclopentyle et cyclohexyle. Pour P = 1 atm et 500 K ≤ T ≤ 2000 K.

Réaction	log A (s^{-1})	n	E ($kcal.mol^{-1}$)
k(*c*-C_4H_7 → *c*-C_4H_6 + H)	11,30	1,001	37,14
k(*c*-C_5H_9 → *c*-C_5H_8 + H)	12,47	0,847	35,42
k(*c*-C_6H_{11} → *c*-C_6H_{10} + H)	11,95	0,834	36,34

Aucune constante de vitesse théorique n'est disponible dans la littérature pour comparer nos paramètres cinétiques, cependant il est intéressant de comparer les constantes de vitesse obtenues pour les β-scissions des liaisons C-C et C-H dans le cas du radical cyclopentyle (**Figure 15**).

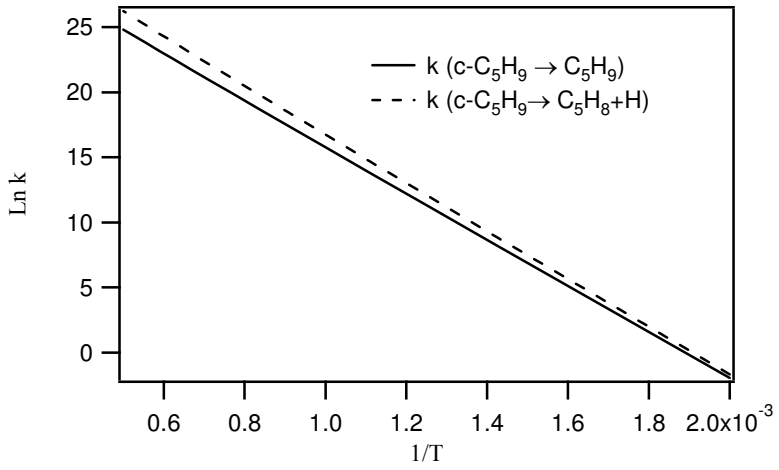


Figure 15 : Comparaison entre les constantes de vitesse calculées associées aux β-scissions des liaisons C-H et C-C du cyclopentyle.

Il apparaît sur la **Figure 15** que, dans le cas du cyclopentyle, les réactions de β-scission des liaisons C-H sont sensiblement plus rapides que celles des liaisons C-C sur le domaine de température considéré. Cet effet, dû à l'énergie d'activation importante mise en jeu dans l'ouverture du cyclopentyle a des conséquences notables sur la réactivité du cyclopentane en particulier et sur les cycles composés de 5 atomes de carbone en général.

1.4. Discussion sur les réactions de β-scission des radicaux monocycloalkyles

Notre étude de la décomposition par β-scission des radicaux monocycloalkyles (substitués ou non) met en évidence l'importance de la tension de cycle et de la formation de la double liaison dans la structure cyclique de l'état de transition. Pour les réactions de β-scission de liaisons C-C, trois types de réactions possédant des caractéristiques différentes apparaissent :

- Les ouvertures de cycle *endo* où la formation de la double liaison dans la partie cyclique de l'état de transition implique une inhibition stérique qui tend à augmenter l'énergie d'activation. Un effet opposé, tendant à diminuer l'énergie d'activation est observé du fait de la diminution de la tension de cycle lors de l'ouverture du cycle. A cause de ces deux effets, il est difficile d'estimer l'énergie d'activation de ces processus par des méthodes de type structure-réactivité. Chaque cycloalkyle de taille différente (du C_3 au C_7) possède ses propres caractéristiques d'ouverture *endo* où les deux effets, jouant sur l'énergie d'activation, sont plus ou moins importants. En revanche, ces caractéristiques semblent être peu sensibles à la présence ou non d'un substituant et à la taille de ce substituant.
- Les ouvertures de cycle *exo*, où la formation de la double liaison à l'extérieur de la partie cyclique de l'état de transition rend négligeable son effet inhibiteur sur l'énergie d'activation. Dès lors, seule la diminution de la tension de cycle, suite à l'ouverture du cycle, semble jouer sur ces processus.
- Les coupures du substituant représentent le troisième type de réactions possibles. Ces réactions peuvent être multiples selon la taille du substituant et conservent la structure cyclique lors du processus. Les énergies d'activation associées sont peu affectées par la taille de la structure cyclique et la longueur de la chaîne aliphatique considérée.

En ce qui concerne les réactions de β-scission de liaisons C-H, l'énergie d'activation de ces processus dépend principalement de l'enthalpie de réaction associée. Comme la barrière d'activation mise en jeu pour la réaction inverse d'addition de H sur la double liaison est très faible, l'énergie d'activation de la coupure C-H est proche de l'enthalpie de réaction. Dans le cas d'un alkyle linéaire, par exemple la réaction *n*-propyle → propène + H, une enthalpie de réaction de 33,08 kcal/mol est obtenue à partir des enthalpies de formation expérimentales [*NIST (2005)*]. Dès lors dans le cas des cycloalkyles, toute déviation par rapport à cette valeur d'environ 33 kcal/mol est principalement due à la variation de tension de cycle entre le cycloalkyle considéré et le cycloalcène correspondant. Une variation importante de tension de cycle est observée entre le cyclopropyle et le cyclopropène et dans une moindre mesure entre le cyclobutyle et le cyclobutène. Pour les cycloalkyles en C_5, C_6 et C_7, la variation de tension de cycle lors de la réaction de coupure C-H est négligeable rapprochant la décomposition de ces radicaux par β-scission C-H de celle des radicaux alkyles acycliques.

A partir de données de la littérature et d'estimations thermocinétiques, Herbinet et al. (2006) ont montré qu'il existait une corrélation linéaire entre l'énergie d'activation et l'enthalpie de réaction pour les réactions de β-scission de liaisons C-C de radicaux acycliques. A partir de ces réactions, une relation de type Evans-Polanyi a été obtenue (les unités sont en kcal/mol, à **1000 K**) : $E_a = 18{,}9 + 0{,}53\ \Delta_r H°$.

Il est intéressant de construire une relation de type Evans-Polanyi pour les réactions de β-scission des radicaux cycliques et de comparer ces résultats à ceux obtenus pour les radicaux alkyles acycliques. Par ailleurs, nous avons déterminé les paramètres obtenus par Herbinet et al. (2006) dans le cas des radicaux alkyles acycliques en effectuant des calculs au niveau CBS-QB3 (à 298 K) pour les radicaux présentés dans le **Tableau 19**.

Tableau 19 : Réactions de β-scission de liaisons C-C et C-H de radicaux acycliques utilisées pour construire une relation de type Evans-Polanyi à 298 K.

Réactions	$\Delta_r H°$*(kcal/mol)*	E_a*(kcal/mol)*
$\bullet C_3H_7 \rightarrow \bullet CH_3 + C_2H_4$	22,8	28,9
$\bullet C_4H_9 \rightarrow \bullet C_2H_5 + C_2H_4$	22,0	27,8
$\bullet C_5H_{11} \rightarrow \bullet C_3H_7 + C_2H_4$	22,8	28,2
$\bullet C_6H_{13} \rightarrow \bullet C_4H_9 + C_2H_4$	22,7	28,0
$\bullet C_7H_{15} \rightarrow \bullet C_5H_{11} + C_2H_4$	22,7	28,0
1-hexèn-6-yle → 1-butèn-4-yle + C_2H_4	22,8	27,8
1-hexèn-3-yle → 1,3-butadiène + $\bullet C_2H_5$	15,7	25,0
1-pentèn-5-yle → $\bullet C_3H_5 + C_2H_4$	7,4	19,2
$\bullet C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$	32,0	34,0
$\bullet C_4H_9 \rightarrow C_4H_8 + H$	32,6	34,4
$\bullet C_5H_{11} \rightarrow C_5H_{10} + H$	32,5	34,4
$\bullet C_6H_{13} \rightarrow C_6H_{12} + H$	32,4	34,4
$\bullet C_7H_{15} \rightarrow C_7H_{14} + H$	32,4	34,2

A partir des énergies d'activation et des enthalpies de réaction calculées au niveau CBS-QB3 à 298 K, la corrélation d'Evans Polanyi de la **Figure 16** peut être construite.

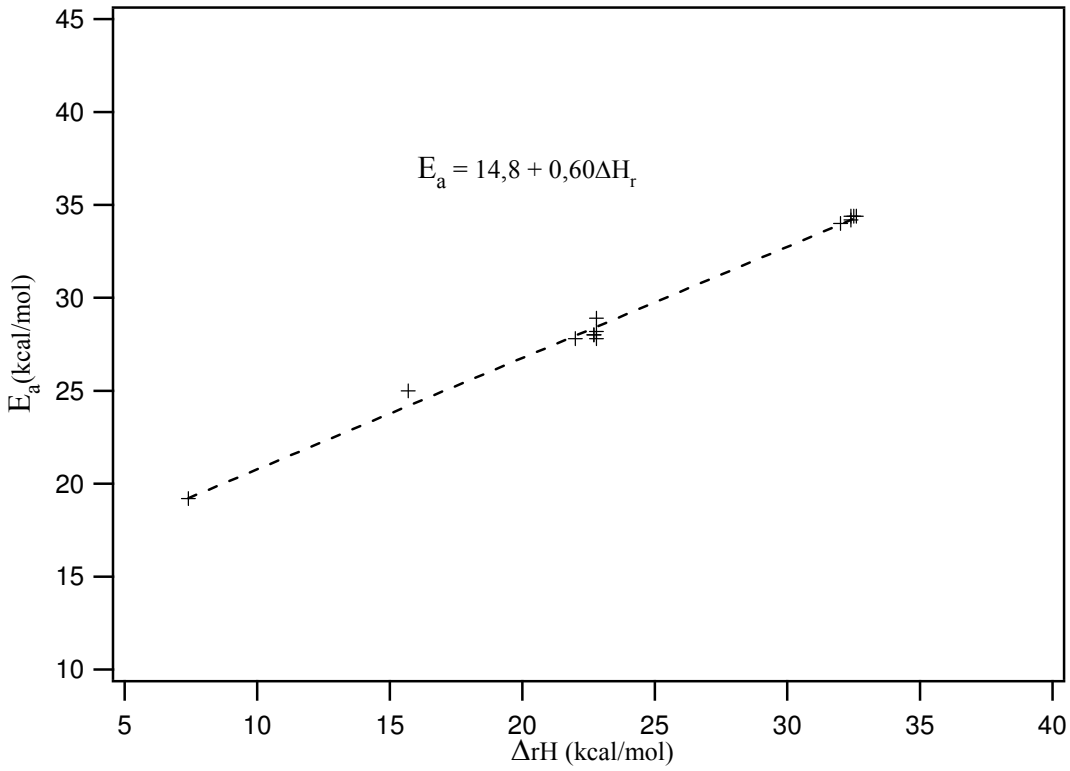


Figure 16 : Corrélations de type Evans-Polanyi obtenues selon nos calculs au niveau CBS-QB3 pour les réactions des radicaux acycliques présentées dans le Tableau 19.

D'après la **Figure 16**, on constate qu'il existe, selon nos calculs, une relation linéaire entre E_a et $\Delta_rH°$ non seulement pour les réactions de β-scission de liaisons C-C, mais également pour les réactions de β-scission C-H de radicaux alkyles non cycliques. Ce résultat est en accord avec le travail de Herbinet et al. (2006). En revanche, une déviation est observée entre notre relation linéaire (en kcal/mol, à 298 K) : $E_a = 14,8 + 0,60\ \Delta_rH$ et celle proposée par Herbinet et al. (2006) menant à une différence d'E_a d'environ 4 kcal/mol pour un Δ_rH de 5 kcal/mol et d'environ 2 kcal/mol pour un $\Delta_rH°$ de 35 kcal/mol.

La corrélation établie permet de comparer les différents types de réaction des radicaux cycloalkyles déterminés précédemment et celles des radicaux acycliques. La **Figure 17** regroupe l'ensemble des données (E_a et $\Delta_rH°$) calculées au niveau CBS-QB3 pour les réactions d'ouverture de cycle *endo*, *exo*, et les coupures du substituant pour les cycloalkyles non substitués, les radicaux méthylcyclopropyles, méthylcyclobutyles, méthylcyclopentyles et éthylcyclopentyles. Les réactions de β-scission des liaisons C-H des cycloalkyles non substitués sont également présentées sur le graphique de la **Figure 17**.

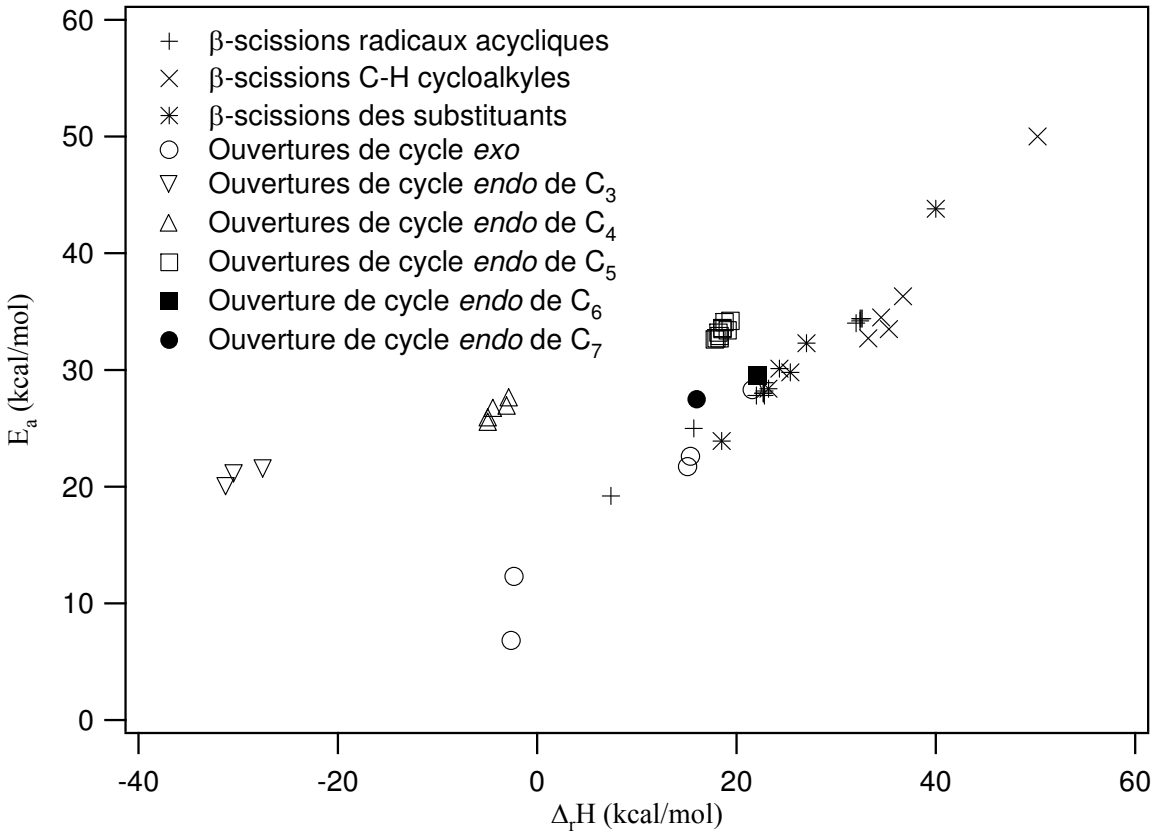


Figure 17 : Corrélation de type Evans-Polanyi obtenue selon nos calculs au niveau CBS-QB3 pour l'ensemble des réactions des radicaux monocycliques et acycliques étudiés.

Il apparaît, sur la **Figure 17**, que les réactions de β-scission ne menant pas à l'ouverture du cycle, c'est-à-dire les coupures de liaisons C-H de cycloalkyles et les coupures du substituant, se corrèlent à celles des radicaux acycliques. C'est également le cas pour les réactions d'ouverture de cycle *exo*. Pour les ouvertures de cycle *endo*, deux cas se présentent selon la taille du cycle considéré. Ainsi, pour les cycles composés de 3 à 5 atomes de carbone, les ouvertures de cycle *endo* ne se corrèlent pas aux réactions des radicaux acycliques. En revanche, les réactions d'ouverture de cycle *endo* des cycles en C_6 et C_7 sont plus proches des réactions des radicaux acycliques.

La corrélation d'Evans-Polanyi apporte un éclairage sur les réactions de β-scission des radicaux monocycliques. Ainsi, on constate que les coupures de liaisons C-C et C-H, ne conduisant pas à une ouverture du cycle, sont équivalentes à celles des radicaux acycliques. Pour ces réactions, le fait de considérer une structure cyclique ne modifie pas foncièrement la réactivité par rapport aux radicaux non cycliques.

La **Figure 17** permet également de confirmer les hypothèses émises lors de l'étude des ouvertures de cycle des radicaux cycloalkyles et de mieux comprendre les effets de la tension de cycle et de la formation de la double liaison lors de ces processus. Ainsi, on observe que le fait de former la double liaison à l'extérieur de la partie cyclique de l'état de transition lors des ouvertures de cycle *exo* permet de rapprocher ces réactions de celles des radicaux acycliques quelle que soit la taille du cycle considéré. En revanche pour les ouvertures de cycle *endo*, la taille du cycle est décisive, indépendamment, du substituant. Ainsi, pour les cycles composés de 6 et 7 atomes de carbone, les effets de la tension de cycle et de la formation de la double liaison dans la partie cyclique du TS sur l'énergie d'activation semblent faibles, permettant de rapprocher l'ouverture de cycle *endo* de ces cycles à des réactions de radicaux acycliques. Pour les cycles composés de 3, 4 ou 5 atomes de carbone, les contraintes dues à la tension de cycle et à la formation de la double liaison sont importantes et éloignent leur réactivité de celle des radicaux acycliques. Il est intéressant de noter que ce résultat est en accord avec l'analyse des TS dans le cadre de la théorie AIM effectuée au **§ 1.2.2**.

La **Figure 18** présente la corrélation de type Evans-Polanyi obtenue en regroupant les données calculées selon chaque type de réaction. Les règles suivantes peuvent être établies pour tout monocycloalkyle constitué de 3 à 7 atomes de carbone, indépendamment du substituant, pour estimer l'énergie d'activation d'une réaction de β-scission :

- Les E_a des réactions d'ouverture de cycle *exo*, des β-scissions de liaisons C-H, et des coupures de liaisons C-C ou C-H du substituant peuvent être estimées en utilisant la relation de type Evans-Polanyi établie à partir de ces réactions sur la **Figure 18** (en kcal/mol, à 298 K) : $E_a = 12{,}3 + 0{,}70\ \Delta_r H$.
- Les E_a des réactions d'ouverture de cycle *endo*, de cycle constitués de 6 et 7 atomes de carbone peuvent être estimées également en utilisant la relation précédente.
- Les E_a de toute ouverture *endo* de cycles respectivement en C_3, C_4 et C_5 peuvent être estimées en utilisant les valeurs de barrières d'activation moyennes suivantes : 20,9 kcal/mol ; 26,5 kcal/mol et 33,3 kcal/mol.

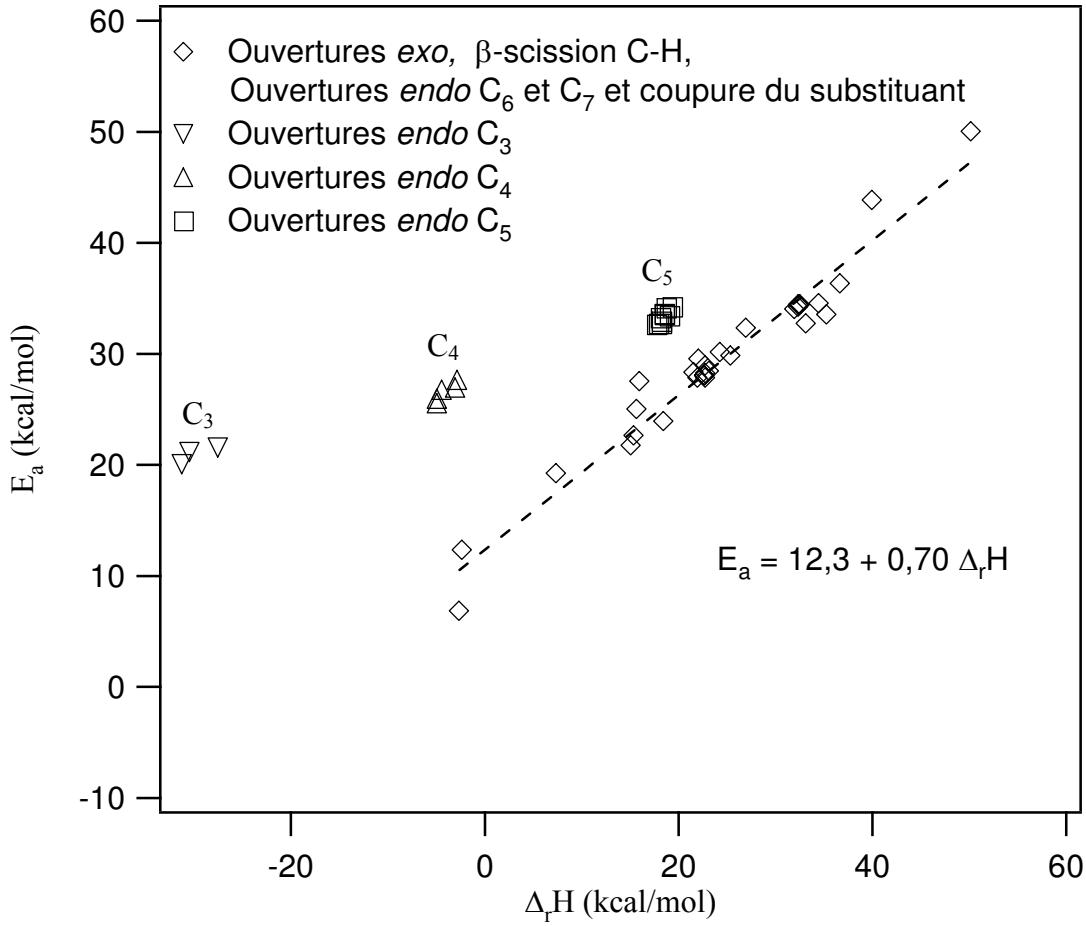


Figure 18 : Corrélation de type Evans-Polanyi établie pour les réactions de β-scission de radicaux alkyles selon le type de réaction envisagé.

Ces règles ont été établies pour des radicaux alkyles monocycliques. La suite de notre étude de la décomposition des radicaux cycloalkyles par β-scission s'intéresse aux réactions de radicaux alkyles polycycliques.

1.5. Radicaux cycloalkyles polycycliques

L'étude des radicaux cycloalkyles polycycliques se concentre sur les radicaux issus de l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur le norbornane. Cette réaction conduit à 3 radicaux norbornyles différents qui se décomposent à leur tour selon différentes voies réactionnelles (**Figure 19**).

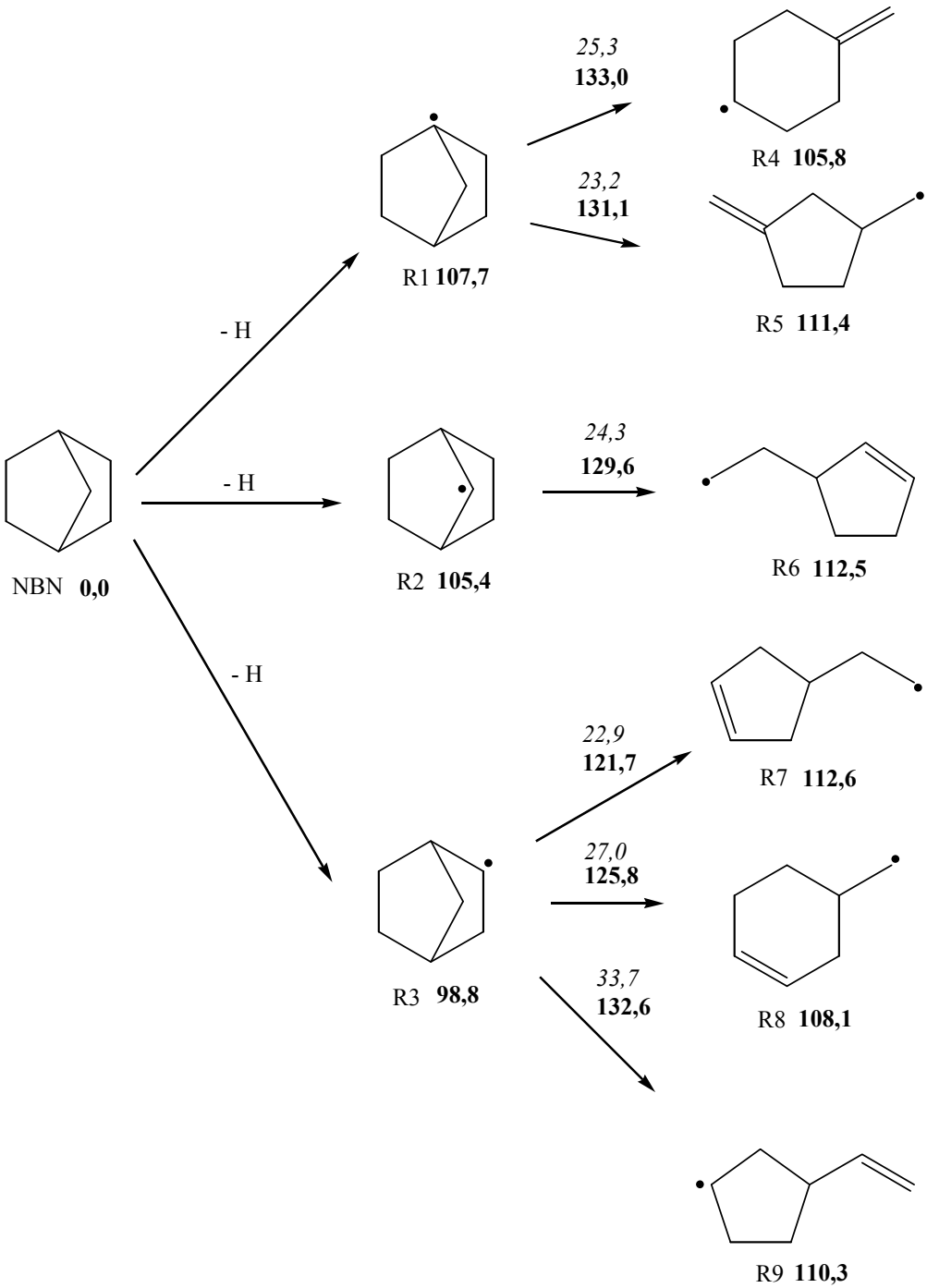


Figure 19 : Schéma de décomposition par β-scission C-C des radicaux nobornyles. Les valeurs en gras sont les enthalpies calculées au niveau CBS-QB3 (kcal/mol, 298,15 K) relatives au norbornane (NBN). Les valeurs en italiques sont les énergies d'activation relatives à chaque réaction considérée (kcal/mol, 298,15 K).

Les énergies de liaison C-H issues des calculs au niveau CBS-QB3 sont différentes de celles tabulées ou estimées en faisant des analogies avec des molécules équivalentes. Ainsi, la réaction **NBN → R1** est caractérisée par une énergie de liaison de 107,7 kcal/mol au niveau CBS-QB3, supérieure de 11 kcal/mol à la valeur expérimentale conseillée par Luo (2003) de 96,7 kcal/mol et tirée des travaux de O'Neal et al. (1970). La valeur conseillée par Luo (2003) est proche de l'énergie de liaison C-H tabulée pour l'atome H tertiaire de l'isobutane de 95,7 kcal/mol [*Tsang (1976)*]. Ceci peut paraître surprenant étant donné la contrainte induite par la structure cyclique. En effet, pour l'isobutane, l'arrachage de l'atome H tertiaire entraîne une déformation par rapport à la molécule initiale (tétraédrique), le radical isobutyle tendant à être plan. La **Figure 20** présente les géométries obtenues au niveau de calcul B3LYP/cbsb7 pour la molécule d'isobutane et le radical isobutyle.

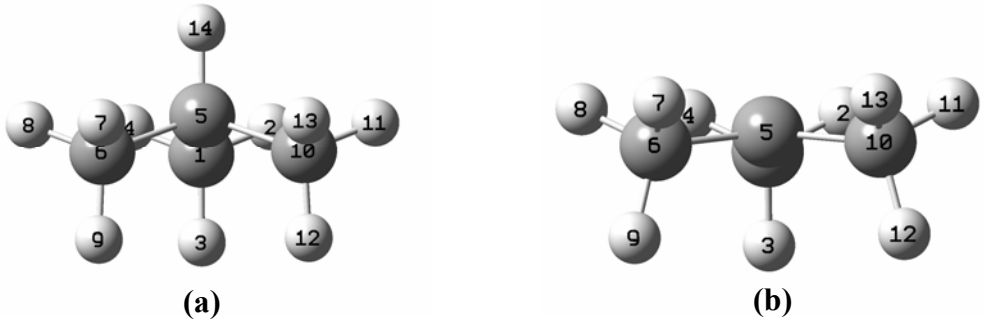


Figure 20 : Géométries au niveau B3LYP/cbsb7 de la molécule d'isobutane (a) et du radical isobutyle (b).

Dans le cas de l'isobutane, un angle dièdre d'environ 42° est mesuré entre le plan défini par les atomes de carbone n° 1, 6 et 10 et l'atome C n° 5. Dans le radical isobutyle cet angle ne mesure plus qu'environ 12°. En se formant, le radical tend donc à devenir plan. Cette tendance se retrouve également dans le cas du méthane où le radical méthyle formé est totalement plan. Dès lors on peut penser que dans le cas du norbornane la formation du radical **R1** induit le même effet de déformation du carbone tertiaire, ce qui entraîne une déformation défavorable en énergie de la structure bicyclique expliquant l'énergie de liaison C-H élevée calculée. La **Figure 21** présente les géométries du norbornane et du radical **R1** (obtenu par arrachage de l'atome H n°19) au niveau B3LYP/cbsb7.

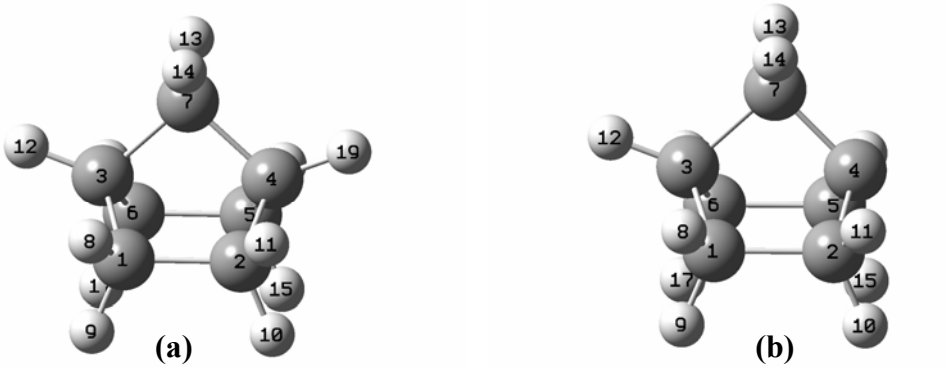


Figure 21 : Géométries au niveau B3LYP/cbsb7 de la molécule de norbornane (a) et du radical norbornyle R1 (b).

La déformation du bicycle est visible sur la **Figure 21** entre le norbornane et le radical **R1** où le carbone (n°4) tertiaire radicalaire tend à appartenir au plan formé par les atomes de carbone n° 2, 5 et 7. Cette déformation est caractérisée entre autre par une diminution d'environ 3° de l'angle formé par les atomes n° 3 ; 7 et 4 et par une diminution des longueurs des liaisons C-C mettant en jeu l'atome de carbone n°4. Les liaisons C-C n° 4-2, 4-5 et 4-7 mesurent respectivement 1,547 ; 1,547 et 1,544 Å dans le norbornane et 1,516 ; 1,516 et 1,523 Å dans le radical **R1**. Il est donc probable que ce phénomène de déformation implique une déstabilisation du radical **R1** qui se traduit par une énergie de liaison C-H élevée par rapport au cas de l'isobutane. Nous verrons plus loin qu'une tendance similaire est observée pour un autre bicycle isomère du norbornane.

Une différence importante est également observée entre les énergies de liaison C-H des différents atomes H secondaires dont l'arrachage mène aux radicaux **R2** et **R3** (**Figure 19**). Etant donné que ces énergies de liaison ne sont pas tabulées dans la littérature, une approximation raisonnable consisterait à considérer l'énergie de liaison du cyclopentane pour la réaction **NBN → R2 + H** car, dans ce cas**,** l'atome d'hydrogène est arraché sur le cycle à 5 atomes de carbone du bicycle et celle du cyclohexane pour la réaction **NBN → R3 + H** (cycle C_6 du bicycle). Les EdL conseillées par Luo (2003) dans ces deux cas sont respectivement de 95,6 kcal/mol et 99,5 kcal/mol. On constate que pour la réaction **NBN → R3 + H**, l'utilisation de l'EdL C-H du cyclohexane mène à une valeur proche de celle obtenue dans nos calculs (99,5 kcal/mol contre 98,8 kcal/mol). En revanche l'utilisation de la valeur d'EdL du cyclopentane conduit à une sous-estimation de l'EdL de la réaction **NBN → R2 + H** de 9,8 kcal/mol. La géométrie du radical **R2**, obtenue au niveau de calcul B3LYP/cbsb7, est présentée sur la **Figure 22**.

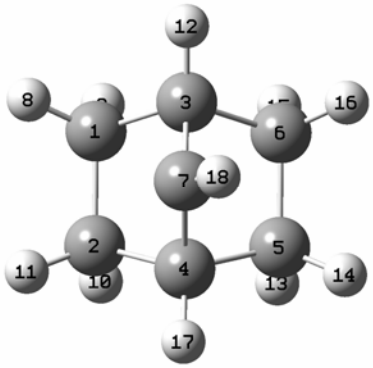


Figure 22 : Géométrie au niveau B3LYP/cbsb7 du radical norbornyle R2.

Une comparaison des géométries des sites radicalaires des radicaux **R2**, **R3**, cyclopentyle et cyclohexyle met en évidence que pour ces trois derniers radicaux, le carbone portant le centre radicalaire et les trois atomes qui lui sont liés (deux C et un H) tendent à appartenir à un même plan. Tandis que dans le cas du radical **R2**, un angle dièdre d'environ 33° est observé entre le plan défini par les atomes de carbone 3 ; 7 et 4 et l'atome d'hydrogène 18. Parmi tous les monocyclanes étudiés, il est intéressant de remarquer que cette particularité géométrique se retrouve uniquement dans le cas du radical cyclopropyle où un angle d'environ 56° est mesuré pour les atomes équivalents. De plus, on constate que la valeur conseillée [*Luo (2003)*] d'énergie de liaison C-H du cyclopropane (106,3 kcal/mol) est proche de celle obtenue dans nos calculs (105,4 kcal/mol).

Les valeurs calculées dans ce travail, pour le norbornane, indiquent que les modifications de la géométrie du bicycle induites par la perte d'un atome d'hydrogène

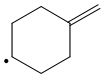
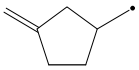
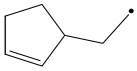
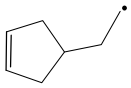
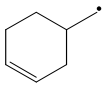
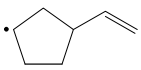
influence fortement les EdL par rapport à celles des monocycles. Ce résultat est très important dans le cadre des méthodes semi-empiriques d'estimation des enthalpies de formation des radicaux. En effet, par manque de donnée sur les polycycles dans la littérature, les énergies de liaison des monocyclanes, mieux connues, sont couramment utilisées pour estimer l'enthalpie de formation des radicaux polycycliques. Des erreurs importantes sur les données thermodynamiques et cinétiques de ces intermédiaires réactionnels clés peuvent donc apparaître dans les modèles cinétiques. Nous verrons plus en détail, dans le modèle cinétique du norbornane au Chapitre 5, l'effet déterminant des données thermodynamiques des radicaux norbornyles sur la décomposition du norbornane.

Si l'on s'intéresse aux barrières d'activation relatives à chaque radical norbornyle, pour l'ouverture des bicycles (**Figure 19**), on constate que les énergies d'activation calculées sont proches pour tous les processus (E_a comprises entre 22,9 et 27 kcal/mol) à l'exception de celle mise en jeu pour l'ouverture de cycle **R3** → **R9** (33,7 kcal/mol). La voie de décomposition du norbornane la plus favorable en enthalpie est celle passant par la formation du radical norbornyle le plus stable (**R3**) suivi de l'ouverture de cycle menant au radical **R7**. Il est a priori difficile de classer ces réactions d'ouverture de cycles en différentes catégories de façon similaire aux monocycloalkyles. Sur la **Figure 19**, toutes les réactions des radicaux norbornyles sont des ouvertures de cycle *endo*. Les réactions de β-scission C-C peuvent impliquer l'ouverture du cycle à 5 atomes de carbone du bicycle (**R1** → **R4** et **R3** → **R8**) ou, pour toutes les autres réactions, l'ouverture du cycle en C_6 du norbornane. Parmi ces réactions, il est également possible de regrouper celles menant à des radicaux de structures similaires :

- L'ouverture du bicycle menant à un cycloalcène substitué où le substituant porte le centre radicalaire (**R2** → **R6** ; **R3** → **R7** ; **R3** → **R8**).
- L'ouverture du bicycle menant à un radical monocycloalkyle et un substituant portant une double liaison (**R1** → **R4** ; **R3** → **R9**).
- L'ouverture du bicycle menant à un cyclane portant un substituant alcène et un substituant radicalaire alkyle (**R1** → **R5**).

Les données données thermodynamiques ($\Delta_fH°$, S° et $C_p°$) de toutes les espèces étudiées dans le schéma de décomposition des radicaux formés à partir du norbornane, ainsi que les enthalpies de formation expérimentales ou obtenues à partir du logiciel THERGAS sont présentées dans le **Tableau 20.**

Tableau 20 : Propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le schéma de décomposition des radicaux norbornyles. $\Delta_fH°_{,298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\ K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}.

Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298}$	S°_{298}	$C_p^\circ(T)$ 300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500K	$\Delta_f H^\circ_{298}$ THERGAS
	-14,4	74,02	26,30	37,74	47,87	56,24	68,85	77,81	91,23	-12,8[(a)]
	41,23	76,58	26,15	37,05	46,59	54,40	66,09	74,36	86,72	31,8[(b)]
	38,48	77,45	26,86	37,75	47,21	54,93	66,45	74,60	86,81	30,7[(b)]
	31,96	77,23	27,01	37,89	47,35	55,06	66,58	74,72	86,91	34,6[(b)]
	38,90	82,81	29,82	39,73	48,46	55,73	66,85	74,85	86,95	*39,01*
	44,13	86,69	30,94	40,51	48,91	55,91	66,62	74,37	86,18	*45,31*
	45,19	88,55	30,58	40,19	48,62	55,59	66,18	73,80	85,41	*46,62*
	45,28	88,82	30,26	39,61	47,97	54,96	65,67	73,42	85,22	*46,67*
	40,83	85,69	29,76	39,45	48,01	55,16	66,10	74,00	85,99	*40,93*
	43,46	85,92	30,77	40,44	48,94	55,99	66,74	74,48	86,26	*43,46*

[(a)] Valeur tirée de Verevkin et Emel'yaneko (2004). [(b)] Valeurs obtenues à partir de la méthode des EdL à partir de $\Delta_fH°$ expérimentale du norbornane et : pour R1, R2 et R3, respectivement EdL(C-$H_{tertiaire}$) du norbornane, EdL(C-H) du cyclopentane et EdL(C-H) du cyclohexane tirées de Luo (2003)

Les enthalpies de formation calculées dans notre travail sont en bon accord avec celles calculées par THERGAS pour l'ensemble des radicaux considérés. Les $\Delta_fH°$ des radicaux norbornyles, calculées à partir des EdL sont largement inférieures à celles obtenues selon notre méthode de chimie quantique. Comme nous l'avons vu, ceci est dû à une sous-estimation des énergies de liaison des monocyclanes modèles utilisées pour calculer l'enthalpie de formation de ces radicaux.

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour la décomposition unimoléculaire des radicaux norbornyles, selon le schéma réactionnel envisagé sur la **Figure 19,** sont présentés dans le **Tableau 21**.

Tableau 21 : Paramètres cinétiques associés à la décomposition des radicaux norbornyles. Pour P = 1 atm et 500 K ≤ T ≤ 2000 K.

	Log A (s^{-1})	n	E (kcal/mol)
k(**R1 → R4**)	12,83	0,366	26,00
k(**R1 → R5**)	12,63	0,511	23,97
k(**R2 → R6**)	12,87	0,492	24,94
k(**R3 → R7**)	12,68	0,380	23,74
k(**R3 → R8**)	12,77	0,270	27,70
k(**R3 → R9**)	12,19	0,397	34,48

Aucune donnée cinétique sur ces réactions n'est disponible dans la littérature pour confronter nos résultats. Ces constantes de vitesse ont été introduites dans le modèle de pyrolyse du norbornane présenté au Chapitre 5.

Afin de vérifier la cohérence des énergies de liaisons ainsi que les différents types de réactions identifiées dans le cas de la décomposition unimoléculaire des radicaux norbornyles, nous avons déterminé le schéma de décomposition d'un bicycle isomère du norbornane, le bicyclo[3.1.1]heptane (**Figure 23**).

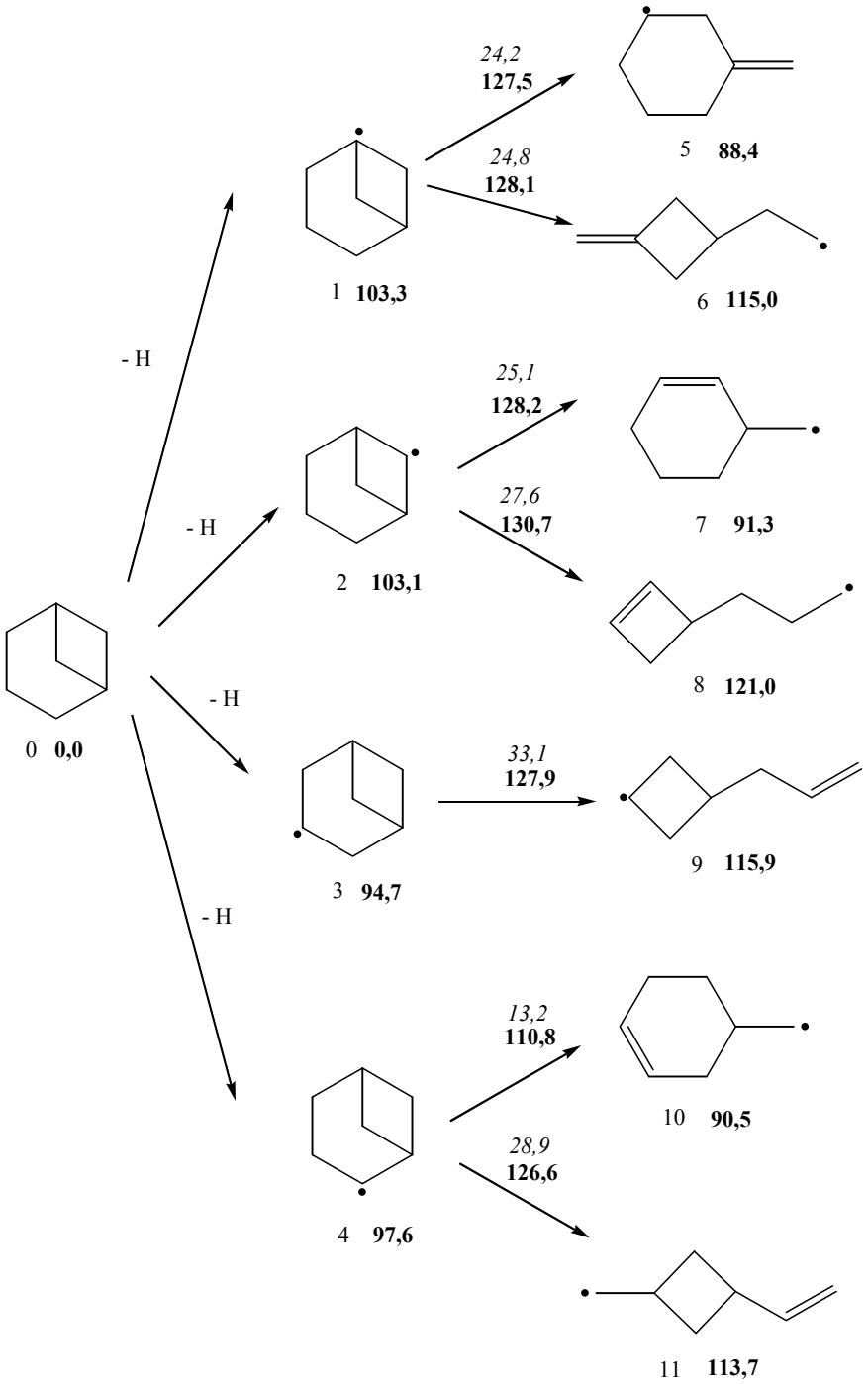


Figure 23 : Schéma de décomposition par β-scission C-C des radicaux bicyclo[3.1.1]heptyles. Les valeurs en gras sont les enthalpies calculées au niveau CBS-QB3 (kcal/mol, 298,15 K) relatives au bicyclo[3.1.1]heptane (0). Les valeurs en italiques sont les énergies d'activation relatives à chaque radical considéré (kcal/mol, 298,15 K).

L'arrachage de l'atome d'hydrogène tertiaire menant au radical **1** (**Figure 23**) implique une énergie de liaison de 103,3 kcal/mol. La modification de la structure bicyclique lors de la perte de l'hydrogène entraîne une EdL supérieure à celle de la liaison C-H équivalente de l'isobutane (95,7 kcal/mol [*Luo (2003)*]). Cependant, cette EdL du bicyclo[3.1.1]heptane est inférieure de 4,4 kcal/mol à celle calculée dans le cas du radical norbornyle **R1**.

La formation du radical **2** est comparable avec celle du radical norbornyle **R2** où un atome d'hydrogène secondaire est arraché sur un carbone de pontage. L'EdL associée à la formation du radical **2** est de 103,1 kcal/mol. Cette valeur est proche de celle associée à une liaison C-H dans le cyclopropane (105,4 kcal/mol [*Luo (2003)*]).

Les radicaux **3** et **4** impliquent tous les deux la coupure d'une liaison C-H sur un carbone secondaire appartenant au cycle à 6 atomes de carbone. On peut donc s'attendre à ce que l'EdL associée soit proche de celle tabulée pour le cyclohexane (99,5 kcal/mol [*Luo (2003)*]. Il apparaît que ces deux radicaux **3** et **4** mettent en jeu pour leurs formations des énergies de liaison inférieures à celles du cyclohexane de respectivement 4,8 kcal/mol et 1,9 kcal/mol. Le radical **4** est comparable au radical norbornyle **R3** car ils possèdent tous les deux une liaison de pontage impliquant un seul atome de carbone en β du centre radicalaire sur le cycle en C_6. Les énergies de liaison associées à la formation de ces deux derniers radicaux sont proches avec des valeurs de respectivement 97,6 kcal/mol et 98,8 kcal/mol.

Sur le schéma de décomposition des radicaux bicyclo[3.1.1]heptyles, on retrouve les trois catégories de réactions listées dans le cas des radicaux norbornyles :

- les réactions **2** → **7** ; **2** → **8** et **4** → **10** qui mènent à un cycloalcène substitué où le substituant porte le centre radicalaire,
- les réactions **1** → **5** et **3** → **9** qui mènent à un radical monocycloalkyle et un substituant portant une double liaison,
- les réactions **1** → **6** et **4** → **11** qui conduisent à un cyclane portant un substituant alcène et un substituant radicalaire alkyle.

Le schéma de décomposition des radicaux bicyclo[3.1.1]heptyles a été construit dans le but de comparer les types de réactions de décomposition et les énergies de liaison C-H associées à la formation des radicaux bicycliques, nous n'avons donc pas dans ce travail déterminé les grandeurs thermodynamiques et cinétiques associées.

Il est intéressant d'ajouter les réactions de β-scission C-C des radicaux bicycliques étudiés à la corrélation de type Evans-Polanyi déterminée dans le cas des radicaux alkyles mono cycliques et acycliques afin de comparer ces réactions (**Figure 24**). Afin de ne pas surcharger la **Figure 24**, les β-scissions C-C et C-H de radicaux alkyles acycliques, C-H des cycloalkyles, les réactions d'ouverture *exo* des monocycloalkyles et les ouvertures de cycle endo de monocycloalkyles en C_6 et C_7 sont représentés par la corrélation linéaire établie au **§ 1.4**.

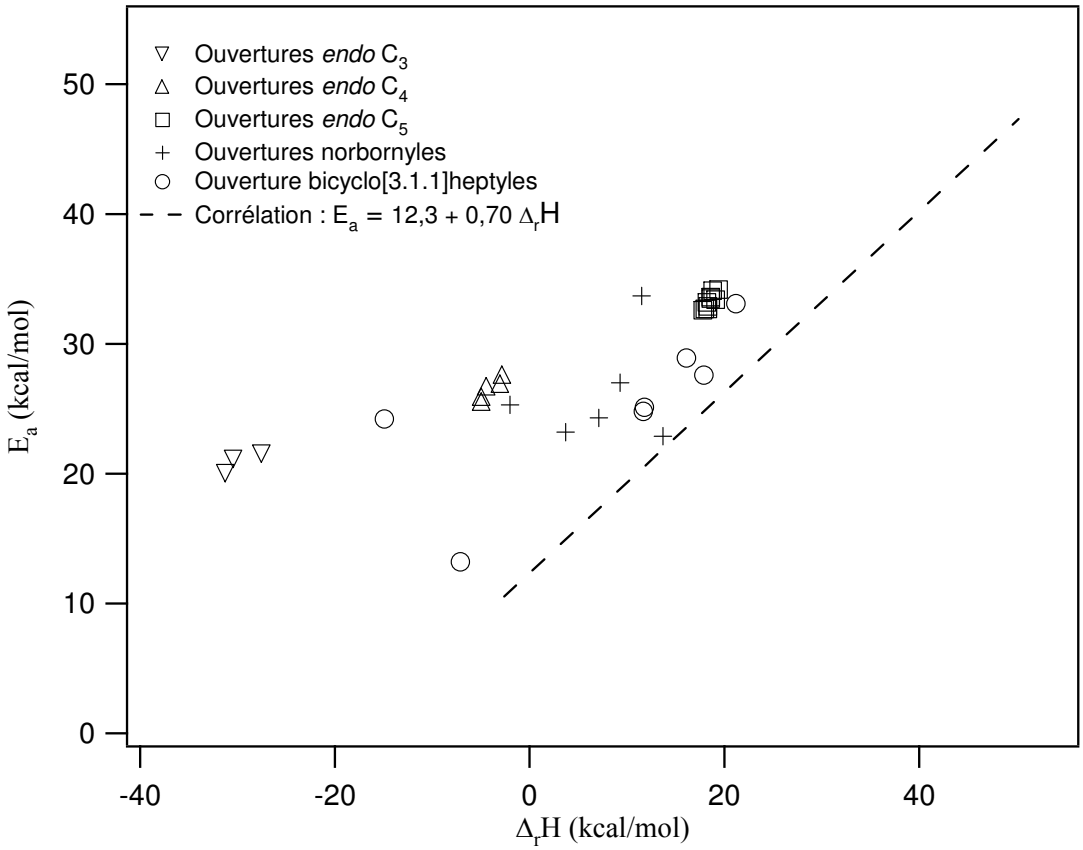


Figure 24 : Corrélation de type Evans-Polanyi établie pour les réactions de β-scission de radicaux alkyles acycliques, monocycliques et bicycliques selon le type de réaction envisagé.

D'après la **Figure 24**, on constate que les réactions propres à chaque type de radicaux bicycliques (norbornyles et bicyclo[3.1.1] heptyles) sont dispersés et ne peuvent être corrélés linéairement. De plus, la plupart des points sont éloignés de la corrélation linéaire établie précédemment. Les réactions des radicaux bicycliques sont des ouvertures de type *endo,* où la double liaison se forme à l'intérieure du TS bicyclique. Il semble donc logique que la plupart des réactions soient éloignées de celles des radicaux acycliques. Cependant, il apparaît que certaines réactions d'ouverture de bicycle sont relativement proches de celles des radicaux acycliques. Pour ces réactions, la formation de la double liaison dans le TS bicyclique semble favorisée par la conformation initiale du radical qui n'exige pas un surplus conséquent d'énergie pour orienter correctement les atomes mis en jeu dans la formation de la double liaison.

Dans la littérature, il existe très peu d'étude sur les réactions de décomposition des radicaux bicyclique par β-scission et la connaissance actuelle de ces processus reste limitée. Dès lors, les paramètres cinétiques associés à ces réactions sont le plus souvent estimés à l'aide de corrélations entre structure et réactivité. Ces estimations sont basées sur l'hypothèse selon laquelle les deux cycles constituant le bicycles peuvent être découplés. Par exemple, le norbornane est un bicycle constitué d'un cycle en C_5 et d'un cycle en C_6. Selon le radical norbornyle considéré, dans le cadre de cette approche semi-empirique, la décomposition par β-scission met donc en jeu deux types de réactions d'ouverture de cycle :

- les ouvertures du cycle en C_6, auxquelles sont associés les paramètres cinétiques d'ouverture du radical cyclohexyle issus de la littérature,
- les ouvertures du cycle en C_5, auxquelles sont associés les paramètres cinétiques d'ouverture du radical cyclopentyle issus de la littérature.

Cette approche semi-empirique consiste donc à postuler que l'énergie d'activation d'ouverture d'un des cycles constitutifs du bicycle est proche de celle du monocycle correspondant. D'après la **Figure 24**, on constate que cette approximation ne s'applique pas dans le cas des bicycles étudiés dans ce travail car les réactions d'ouverture des cycles en C_4, C_5 et C_6 de ces deux bicycles sont éloignées des réactions d'ouverture *endo* des monocycloalkyles correspondants.

Un graphique représentant l'énergie d'activation en fonction de l'enthalpie de réaction, ne prenant en compte que les réactions d'ouverture de cycle *endo* de cycloalkyles peut être construit à partir des mêmes données mais en regroupant les ouvertures de bicycles selon le classement empirique suivant, compatible avec les voies réactionnelles des **Figures 19** et **23** (**Figure 25**) :

- Réactions de type I : ouverture de cycle menant à un cycloalcène substitué où le substituant porte le centre radicalaire,
- Réactions de type II : ouverture de cycle menant à un radical monocycloalkyle et un substituant portant une double liaison,
- Réactions de type III : ouverture de cycle menant à un cyclane portant un substituant alcène et un substituant radicalaire alkyle.

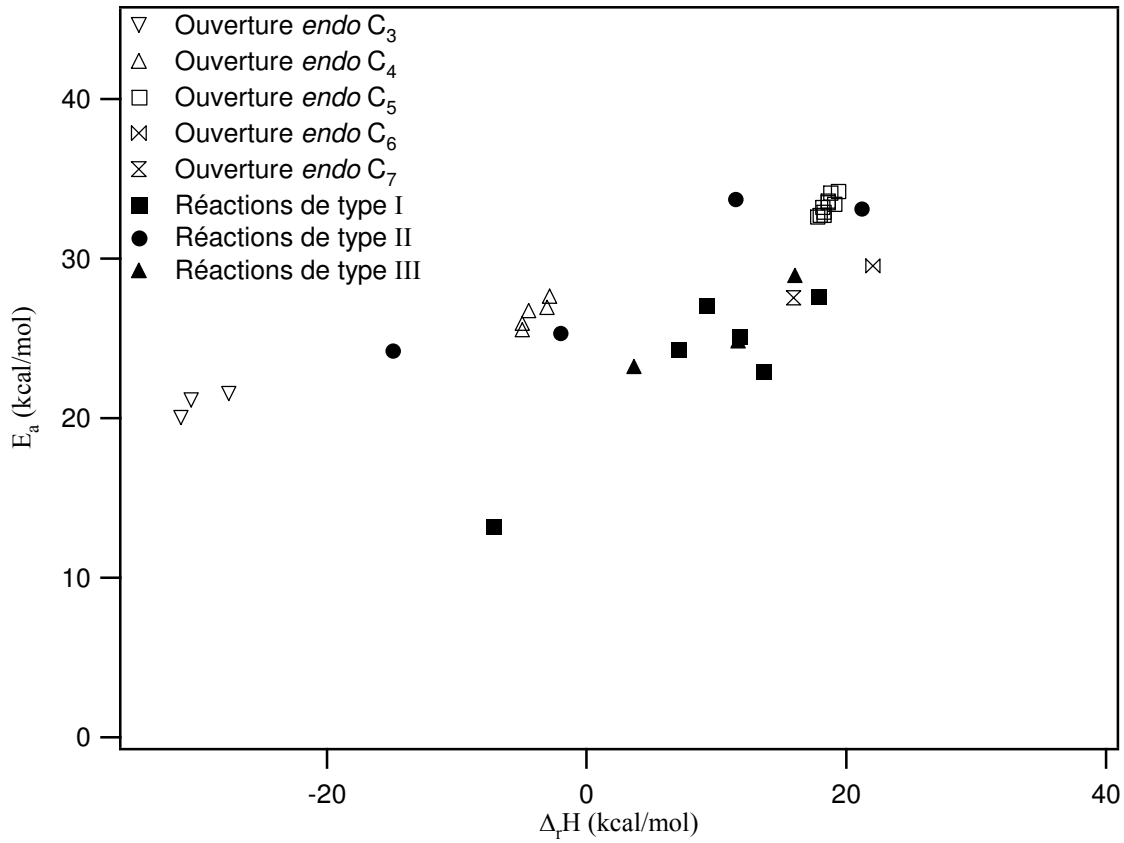


Figure 25 : Corrélation de type Evans-Polanyi établie pour les réactions d'ouverture *endo* de radicaux alkyles monocycliques et bicycliques selon le type de réaction envisagé (voir texte).

On constate, d'après la **Figure 25**, que d'un point de vue qualitatif, les réactions de type II possèdent une énergie d'activation supérieures à celles de type I et III qui sont, quant à elles, indissociables sur le graphique.

Les β-scissions de radicaux alkyles polycycliques font apparaître une complexité beaucoup plus importante que celles impliquant des radicaux monocycliques. Le classement établi selon le type de réaction (I, II et III) est une observation purement empirique (qui reste cohérente avec une approche de type Evans-Polanyi, basée sur l'hypothèse d'une similitude entre les TS pour un même type de processus) mais nécessiterait des travaux plus approfondis qui sortent du cadre de ce travail de thèse.

La première partie de ce chapitre a été consacrée aux réactions unimoléculaires de décomposition des radicaux cycloalkyles. Ces réactions de β-scission sont très importantes non seulement en pyrolyse (comme nous le verrons au **Chapitre 5** dédié à la modélisation de la pyrolyse du norbornane) mais également à haute température en oxydation. La suite de ce chapitre s'intéresse aux réactions favorisées en oxydation, à basse température, pour ces radicaux cycloalkyles.

2. Décomposition des radicaux peroxycycloalkyles et formation d'éthers cycliques

Les réactions des radicaux alkyles avec l'oxygène moléculaire sont des réactions clés non seulement dans les phénomènes de combustion mais également dans les réactions atmosphériques. En oxydation, à basse température, la réaction R• + O_2 conduit aux radicaux peroxyalkyles ROO•. Dans ces conditions, ces radicaux peuvent à leur tour réagir par isomérisation interne, via des états de transition cycliques, pour former des radicaux hydroperoxyalkyles •QOOH dont les réactions de décomposition unimoléculaires forment des éthers cycliques et OH. Comme nous l'avons vu en détail au **Chapitre 1**, ces réactions jouent un rôle essentiel dans la réactivité des hydrocarbures et gouvernent des phénomènes importants tels que la zone du NTC.

La compréhension des réactions d'isomérisation interne des radicaux peroxyalkyles ainsi que les réactions de décomposition des radicaux hydroperoxyalkyles restent un défi. Dans un article récent, Taatjes (2006) recense les connaissances actuelles sur les réactions des radicaux alkyles et O_2 et souligne le rôle déterminant des réactions d'isomérisation des radicaux ROO• et de décomposition des radicaux •QOOH dans la chimie oxydative des alcanes, ainsi que le manque de données associées à ces réactions. Plus spécifiquement dans le cas des cyclanes, Pitz et al. (2007) mettent en avant le rôle crucial des constantes de vitesse des processus d'isomérisation interne des radicaux peroxyalkyles dans leur modèle cinétique de l'oxydation du méthylcyclohexane pour reproduire leurs délais d'auto-inflammation expérimentaux ainsi que la zone du NTC.

Dans cette partie, nous avons entrepris d'étudier l'isomérisation de deux radicaux peroxycycloalkyles : le peroxycyclopentyle et le peroxycyclohexyle. Les réactions de formations d'éthers cycliques à partir des radicaux hydroxycyclopentyles et hydroxycyclohexyles formés ont également été étudiées.

2.1. Isomérisation du radical peroxycyclopentyle et formation d'éthers cycliques

2.1.1. Etude bibliographique

Il existe peu d'études portant sur la modélisation de l'oxydation du cyclopentane et donc peu de travaux sur l'isomérisation des radicaux peroxycyclopentyles (*c*-C_5H_9OO•) et la décomposition des radicaux hydroxycyclopentyles (*c*-•C_5H_8OOH) en éthers cycliques (c-C_5H_8O).

Handford-Styring et Walker (1995) ont également étudié l'oxydation du cyclopentane entre 673 K et 783 K et observent le cyclopentène comme produit majoritaire. Cependant ces auteurs détectent également, dans de plus faibles proportions : de l'acroléine (CH_2CHCHO) et l'éther cyclique 1,2-époxycyclopentane. Hanford–Styring et Walker utilisent une réaction globale pour modéliser leurs résultats à des pressions en O_2 supérieures à 1 Torr :

$$c\text{-}C_5H_9 + O_2 \rightarrow c\text{-}C_5H_8 + HO_2$$

Pour expliquer l'apparition d'acroléine et d'époxycyclopentane, ces auteurs proposent, pour des pressions en O_2 inférieures à 1 Torr, la voie de formation décrite sur la **Figure 26**.

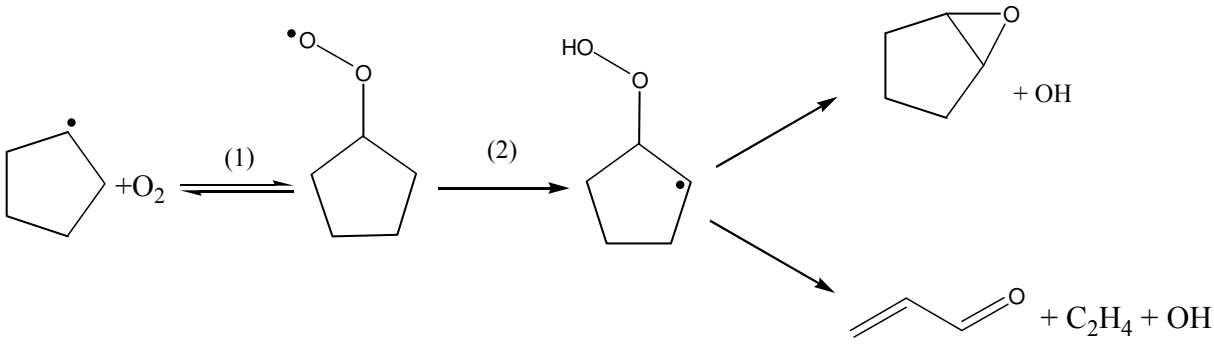


Figure 26 : Schéma proposé par Hanford-Styring et Walker (1995) pour expliquer la formation d'acroléine et de 1,2-epoxycyclopentane, observée dans leurs expériences.

Aucun paramètre cinétique associé à ces réactions n'est proposé par ces auteurs qui estiment uniquement la constante de vitesse k' à 753 K définie par : $k' = K_{(1)}k_{(2)}$ avec $K_{(1)}$ la constante d'équilibre associée à la réaction (1) et $k_{(2)}$ la constante de vitesse associée à la réaction d'isomérisation interne (2) sur la **Figure 26**.

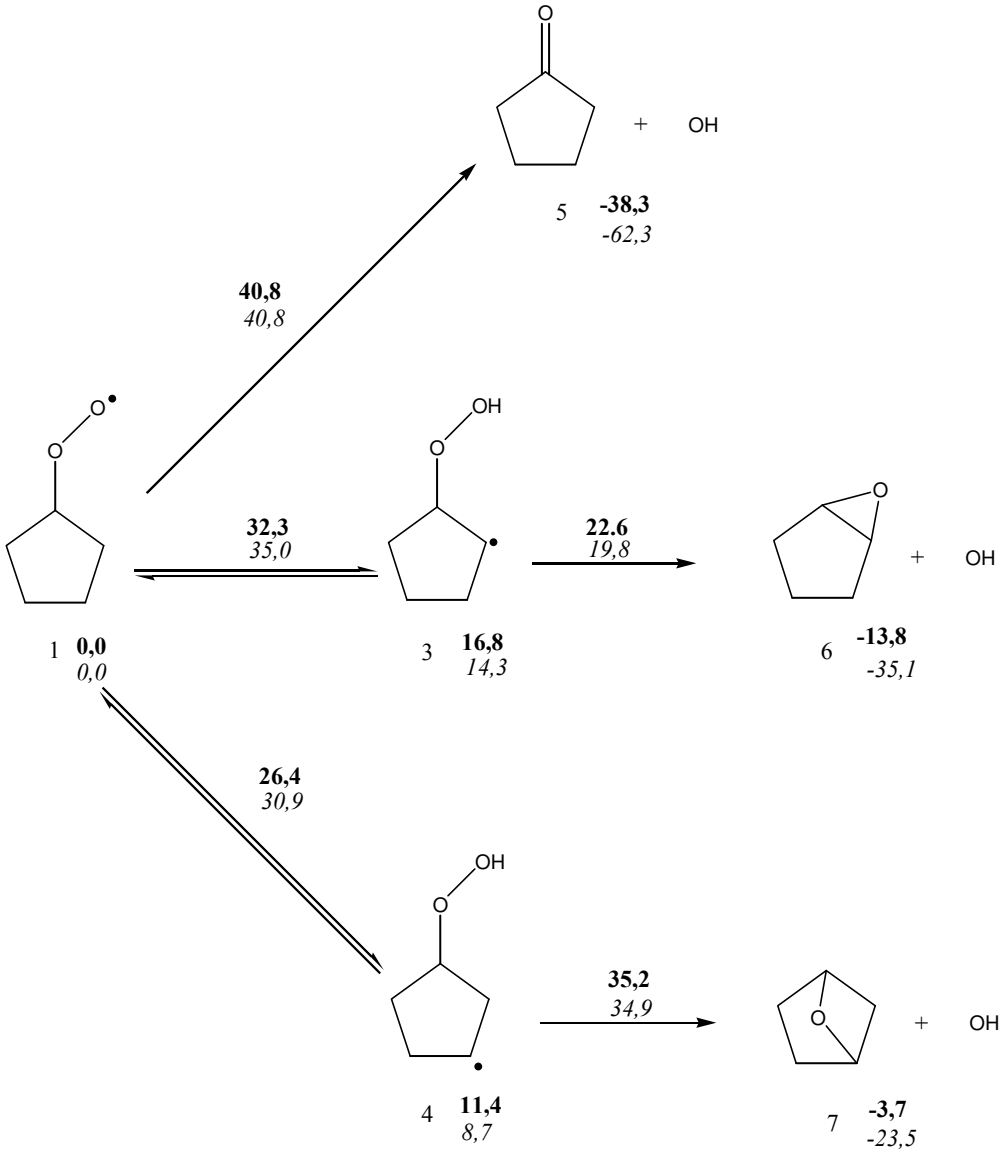
Simon et al. (1997) ont étudié l'oxydation du cyclopentane en réacteur parfaitement agité à 873 K. D'après leurs résultats expérimentaux, ces auteurs ne détectent pas d'éthers cycliques mais principalement du cyclopentène. Ils proposent donc un mécanisme de décomposition des radicaux peroxycyclopentyles selon deux étapes : une réaction d'isomérisation *c*-C_5H_9OO• → *c*-•C_5H_8OOH et la décomposition de *c*-•C_5H_8OOH en cyclopentène et HO_2.

DeSain et Taatjes (2001) ont étudié expérimentalement la production de radicaux HO_2 à partir de la réaction *c*-$C_5H_9 + O_2$, en fonction de la température (de 296 K à 723 K). D'après

leurs résultats, ces auteurs concluent que HO_2 et le cyclopentène sont formés directement à partir du radical peroxycyclopentyle.

2.1.2. Isomérisations internes du radical peroxycyclopentyle et formation d'éther cycliques

La **Figure 27** présente le schéma réactionnel envisagé pour le radical peroxycyclopentyle en énergie libre. Pour le radical peroxycyclopentyle (**1**) et chaque radical hydroperoxycyclopentyle (**3** et **4**), la conformation la plus stable en énergie a été déterminée en traçant le profil d'énergie électronique en fonction de la rotation autour de la liaison C-O au niveau B3LYP/cbsb7.

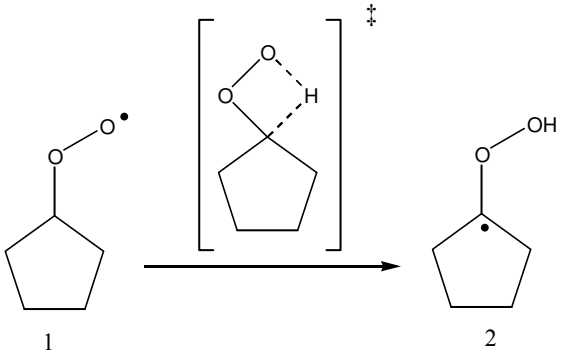


*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : **T= 298K**, italique : T=1000K)*

Figure 27 : Schéma de décomposition du peroxycyclopentyle et formation des éthers cycliques. Les énergies libres présentées sont relatives au peroxycyclopentyle (1).

A partir du radical peroxycyclopentyle, trois voies d'isomérisation peuvent être envisagées impliquant des états de transition bicycliques.

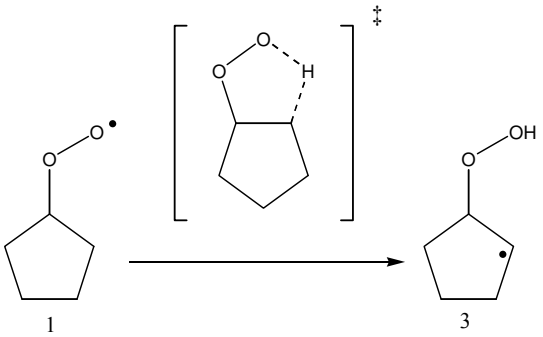
✓ La première réaction envisageable est le transfert interne de l'atome d'hydrogène lié au carbone tertiaire via un état de transition bicyclique constitué d'un cycle à 4 atomes et d'un cycle en C_5.



1 2

Cette réaction a été envisagée dans nos calculs et un état de transition bicyclique a été mis en évidence. Cependant le calcul IRC montre que ce TS mène au peroxycyclopentyle d'un coté et à la cyclopentanone **5** et OH. De plus, au niveau de calcul B3LYP/cbsb7, le radical hydroperoxycyclopentyle **2**, formé par cette isomérisation interne, est instable et l'optimisation de géométrie tend vers la cyclopentanone et OH. Dans notre travail, nous avons donc considéré que le radical peroxycyclopentyle mène directement à la cyclopentanone et OH (**1** → **5**) via un état de transition bicyclique mettant en jeu l'énergie libre d'activation la plus élevée du schéma de 40,8 kcal/mol (à 298 K) correspondant à une énergie d'activation de 40,6 kcal/mol.

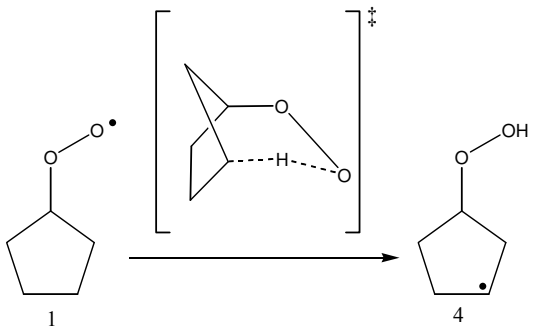
✓ La seconde isomérisation interne possible implique le transfert d'un H lié à un carbone secondaire via un état de transition bicyclique constitué de deux cycles à 5 atomes, menant au radical hydroperoxycyclopentyle **3**.



1 3

Cette réaction met en jeu une énergie libre d'activation de 32,3 kcal/mol à 298 K correspondant à une énergie d'activation de 31,1 kcal/mol. Celle-ci est inférieure à celle de la réaction **1** → **5** de 9,5 kcal/mol.

✓ La dernière réaction d'isomérisation possible consiste à transférer un atome H lié à un atome de carbone secondaire via un état de transition bicyclique constitué de 7 atomes.



1 4

Cette dernière isomérisation interne est la plus favorable du schéma avec une énergie libre d'activation de 30,9 kcal/mol à 298 K, correspondant à une énergie d'activation de 24,4 kcal/mol. Le radical **4** formé est plus stable en énergie libre de Gibbs de 5,4 kcal/mol à 298 K par rapport au radical hydroperoxycyclopentyle **3**.

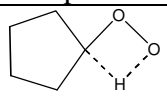
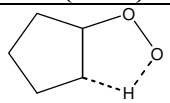
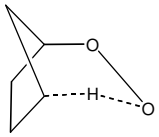
Il est intéressant de comparer les valeurs d'énergie d'activation obtenues selon nos calculs à celles estimées à l'aide des méthodes semi-empiriques basées sur la formule suivante :

$$E_a = E_{arr} + \Delta E_{TC} \qquad (4.2)$$

où E_{arr} est l'énergie d'arrachage par ROO• de l'atome d'hydrogène transféré et ΔE_{TC} est la variation entre l'énergie de tension de cycle du bicycle formé dans l'état de transition et celle de la partie cyclique du peroxycycloalkyle initial. Des valeurs de E_{arr} ont été proposées par Buda et al. (2005), en revanche, il n'existe pas de valeur de tension de cycle pour les bicycles hétéroatomiques mis en jeu dans les états de transition. Dans le cadre de cette approche, la tension de cycle du bicycle est donc estimée comme celle du bicycle hydrocarboné, si elle est tabulée dans la littérature ou par analogie avec les réactions d'alcanes acycliques [*Buda et al. (2006)*].

Le **Tableau 22** présente la comparaison entre les énergies d'activation calculées au niveau CBS-QB3 et celles estimées à partir de l'équation (4.2) pour les réactions d'isomérisation du radical peroxycyclopentyle.

Tableau 22 : Comparaison entre les E_a calculées dans ce travail ($E_a^{CBS\text{-}QB3}$) et celles estimées à partir de la formule (4.2) ($E_a^{semi\text{-}empirique}$) pour les réactions d'isomérisation des radicaux peroxycyclopentyles.

Structure bicyclique théorique du TS	E_{arr} (kcal/mol) [*Buda et al. (2005)*]	TC (kcal/mol) Bicycle modèle hydrocarboné	ΔTC (kcal/mol)	$E_a^{semi\text{-}empirique}$ (kcal/mol)	$E_a^{CBS\text{-}QB3}$ (kcal/mol)
 **TS(1→5)**	12	*Inconnue*	23[(b)]	35	40,6
 **TS(1→3)**	17	16,5[(a)]	16,5 – 7,1 = 9,4	26,4	31,1
 **TS(1→4)**	17	*Inconnue*	10,6[(c)] – 7,1 = 3,5	20,5	24,4

[(a)] tirée de Cohen (1996). [(b)] Dans ce cas d'un cycle à 4 atomes, l'influence du cycle en C_5 est négligée [*Buda et al. (2006)*] et ΔTC est considéré comme la tension de cycle mise en jeu dans un TS (hétéroatomique) monocyclique dont la valeur a été proposée par Buda et al. (2005) pour les alcanes acycliques. [(c)] Aucune valeur de TC n'est disponible dans la littérature pour ce bicycle hydrocarboné, cependant cette TC a été calculée précédemment dans notre travail au Chapitre 3 (Tableau 23).

Le **Tableau 22** met d'abord en évidence le nombre limité de tensions de cycle dans la littérature, non seulement pour des bicycles composés d'oxygène, mais également pour des bicycles hydrocarbonés.

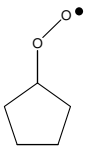
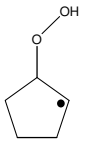
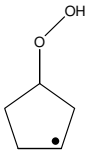
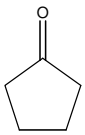
D'après le **Tableau 22**, il apparaît que les énergies d'activation estimées par la méthode semi-empirique sont sous-estimées de façon importante par rapport à celles calculées au niveau CBS-QB3. Des écarts de, respectivement, 4,7, 5,6 et 3,9 kcal/mol sont observés entre $E_a^{semi\text{-}empirique}$ et $E_a^{CBS\text{-}QB3}$ pour les processus **1** → **5**, **1** → **3** et **1** → **4,** conduisant, à 750 K, à des différences de respectivement 43, 23 et 14 sur les constantes de vitesse. L'apport des calculs quantiques est donc intéressant pour la détermination des données thermodynamiques et cinétiques de ces réactions.

A partir des deux radicaux hydroperoxycyclopentyles stables **3** et **4**, deux éthers cycliques peuvent être formés, respectivement le 1,2-epoxycyclopentane (**6**) et le 1,3-epoxycyclopentane (**7**). La réaction **3** → **6** est beaucoup plus facile que la réaction **4** → **7** car ces réactions impliquent des énergies d'activation de respectivement 10,0 kcal/mol et 23,0 kcal/mol.

La voie de décomposition du radical peroxycylopentyle la plus favorable énergétiquement est donc l'isomérisation menant au radical hydroperoxycyclopentyle **3**, suivie de la formation du 1,2-epoxycyclopentane. Dans cette voie l'étape la plus difficile énergétiquement est l'isomérisation interne qui implique une énergie libre d'activation de 32,3 kcal/mol à 298 K. La voie de formation du 1,3-epoxycyclopentane est moins favorable en énergie libre car l'étape limitante (la réaction **4** → **7**) nécessite un $\Delta G^{\ddagger}$(298K) de 35,2 kcal/mol.

Le **Tableau 23** présente les données thermodynamiques ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) de toutes les espèces étudiées dans le schéma de décomposition du radical peroxycyclopentane, ainsi que les enthalpies de formation expérimentales ou obtenues à partir du logiciel THERGAS.

Tableau 23 : Propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le schéma de décomposition du radical peroxycyclopentyle. $\Delta_f H°_{298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\,K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}.

			$C_p^\circ(T)$							$\Delta_f H^\circ_{298}$
Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298}$	S°_{298}	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500K	THERGAS
	-11,74	84,60	27,56	36,17	43,81	50,14	59,71	66,52	76,71	*-7,98*
	4,28	86,42	30,71	39,02	46,15	51,99	60,71	66,89	76,30	*3,52*
	3,65	86,63	30,61	39,03	46,22	52,07	60,93	67,21	76,59	*-0,68*
	-47,51	75,21	23,06	30,73	37,51	43,16	51,76	57,91	67,13	-47,19[(a)]
	-22,94	71,82	21,67	29,85	37,04	42,93	51,73	57,92	67,13	-23,2[(a)]
	-13,35	69,99	20,82	29,43	36,87	42,90	51,77	57,95	67,14	-

[(a)] tirées de NIST (2005)

Les enthalpies de formation calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales tabulées pour la cyclopentanone et la molécule de 1,2-époxycyclopentane. Aucune valeur expérimentale de $\Delta_f H°$ n'a pu être trouvée dans la littérature pour le 1,3-epoxycyclopentane. Pour le radical peroxycyclopentyle une différence d'environ 4 kcal/mol est observée entre la valeur de THERGAS et la valeur calculée dans notre travail. Cette différence peut être expliquée par le fait qu'il n'existe aucune valeur d'énergie de liaison O-H du peroxycyclopentane et que THERGAS utilise l'EdL tabulée pour un éthylperoxyde linéaire ($CH_3CH(OH)OOH$). Pour le radical hydroperoxycyclopentyle **3** un bon accord est observé entre la valeur de THERGAS et notre valeur (3,52 kcal/mol contre 4,28 kcal/mol). Pour le radical hydroperoxycyclopentyle **4** une différence d'environ 4 kcal/mol est obtenue sur les valeurs de $\Delta H_f°$ entre nos calculs et THERGAS qui peut être

expliquée par l'utilisation de l'énergie de liaison C-H du cyclopentane qui néglige la présence des atomes d'oxygène.

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour les isomérisations internes du radical peroxycyclopentyle et la formation des éthers cycliques, selon le schéma réactionnel envisagé sur la **Figure 27,** sont présentés dans le **Tableau 24**.

Tableau 24 : Paramètres cinétiques associés aux isomérisations internes du radical peroxycyclopentyle et à la formation d'éthers cyclique.
Pour P = 1 atm et 300 K ≤ T ≤ 1000 K.

	Log A (s^{-1})	n	E (kcal/mol)
k(**1** → **5**)	8,98	1,370	40,24
k(**1** → **3**)	7,15	1,767	28,16
k(**1** → **4**)	6,80	1,712	24,34
k(**3** → **6**)	10,21	0,997	7,27
k(**4** → **7**)	10,17	0,802	22,79

Aucune constante de vitesse pour les processus élémentaires de notre schéma réactionnel du peroxycyclopentyle n'est disponible à notre connaissance. Cependant, il est utile de noter que dans leurs expériences, Hanford-Styring et Walker (1995) ne détectent qu'un seul éther cyclique : le 1,2-epoxycyclopentane. Qualitativement, ceci est cohérent avec la valeur élevée de la constante de vitesse de formation du 1,2-epoxycyclopentane (**3** → **6**) calculée dans notre travail par rapport à celle de formation du 1,3-epoxycyclopentane (**4** → **7**) pour lesquelles un rapport d'environ 10^5 est observé à 750 K.

2.2. Isomérisation du radical peroxycyclohexyle et formation d'éthers cycliques

2.2.1. Etude bibliographique

Comme nous l'avons vu au **Chapitre 1**, le cyclohexane est la molécule modèle généralement utilisée pour représenter la famille des cyclanes. L'intérêt croissant pour ce type d'alcane a engendré plusieurs études récentes sur l'oxydation à basse température du cyclohexane ou du cyclohexane substitué. Ces études ont notamment montré l'importance sur la réactivité du système des réactions d'isomérisation des radicaux peroxycyclohexyles et des réactions de décomposition des radicaux hydroperoxycyclohexyles formés. De plus, il a été montré que l'utilisation des constantes de vitesse établies pour des processus équivalents dans le cas des alcanes acycliques, ne permet pas de reproduire correctement la réactivité de ces espèces à cause de la nature bicyclique des états de transition [*Buda et al. (2006)* ; *Pitz et al. (2007)*]. Dès lors, plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont tenté d'établir des données cinétiques pour ces réactions de basse température.

Gulati et Walker (1989) et Hanford-Styring et Walker (2001) ont étudié expérimentalement l'oxydation du cyclohexane à basse température (670 K < T < 770 K) en réacteur statique dans des conditions de pression comprises entre 15 et 500 Torr. A partir de leurs mesures de produits formés initialement par le radical peroxycylohexyle, ces auteurs ont déduit les constantes de vitesse d'isomérisation des radicaux peroxycyclohexyles.

Lemaire et al. (2001) ont étudié l'oxydation à basse température du cyclohexane en machine à compression rapide pour des températures variant de 600 à 900 K et des pressions de 0,7 MPa à 1,4 MPa. Ces auteurs observent une inflammation de deuxième stade à basse température pour le cyclohexane mais ne proposent pas de données cinétiques pour les réactions d'isomérisation du peroxycyclohexyle.

Tanaka et al. (2003) observent également une inflammation de deuxième stade pour le méthylcyclohexane avec un délai d'auto-inflammation proche de celui du 2-heptène. Ces expériences ont également été conduites en machine à compression rapide.

Granata et al. (2003) ont modélisé l'oxydation du cyclohexane en développant un mécanisme primaire contenant deux réactions globalisées pour reproduire la décomposition à haute température et six réactions globalisées pour la basse température. Pour construire ce mécanisme, les auteurs ont utilisé un mécanisme primaire détaillé, généré automatiquement, prenant en compte toutes les réactions élémentaires possibles pour tous les isomères des radicaux peroxydes et hydroperoxydes. Les paramètres cinétiques de ces réactions élémentaires ont été évalués sur la base de données cinétiques de référence pour l'oxydation et la pyrolyse d'alcanes linéaires ou branchés acycliques.

Buda et al. (2006) ont développé un modèle pour l'oxydation du cyclohexane pour des températures basses et intermédiaires (650 < T < 1050 K) permettant de reproduire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux de Lemaire et al. (2001) et les résultats à haute température de Voisin et al. (1998) et El Bakali et al. (2000). D'après leur étude, ces auteurs mettent en avant la nécessité de déterminer de nouveaux paramètres cinétiques pour l'isomérisation du radical peroxycyclohexyle et la formation des éthers cycliques à cause de la structure cyclique de l'alcane. Cette étude propose donc des paramètres cinétiques pour les réactions d'isomérisation à partir de corrélations entre structure et réactivité et de données de la littérature (principalement les données expérimentales de Gulati et Walker (1989)). Les énergies d'activation des constantes de vitesse de formation des éthers cycliques ont été calculées au niveau B3LYP/cbsb7 et les facteurs préexponentiels calculés à l'aide de la formule de O'Neal [*Brocard et al. (1983)*] présentée au **§ 2.1.2** du **Chapitre 3**.

Récemment, Cavallotti et al. (2007) ont déterminé les paramètres cinétiques des isomérisations du radical peroxycyclohexyle ainsi que des réactions de formation d'éthers cycliques à l'aide de la chimie quantique. Dans leur travail ces auteurs ont optimisé les géométries des espèces stables et des états de transition au niveau B3LYP/6-31G(d,p) tandis que les énergies ont été déterminées au niveau G2MP2. Les paramètres cinétiques obtenus ont été ensuite introduits dans un modèle cinétique détaillé. L'approche G2MP2 est une méthode composite de la famille G*n* développée par Pople et co-auteurs [*Curtiss et al. (1993)]*. Les différentes étapes effectuées lors d'un calcul G2MP2 sont les suivantes :

1) Optimisation de géométrie et calcul de fréquence au niveau HF/6-31G(d). Les fréquences de vibration obtenues sont multipliées par un facteur d'échelle de 0,893.

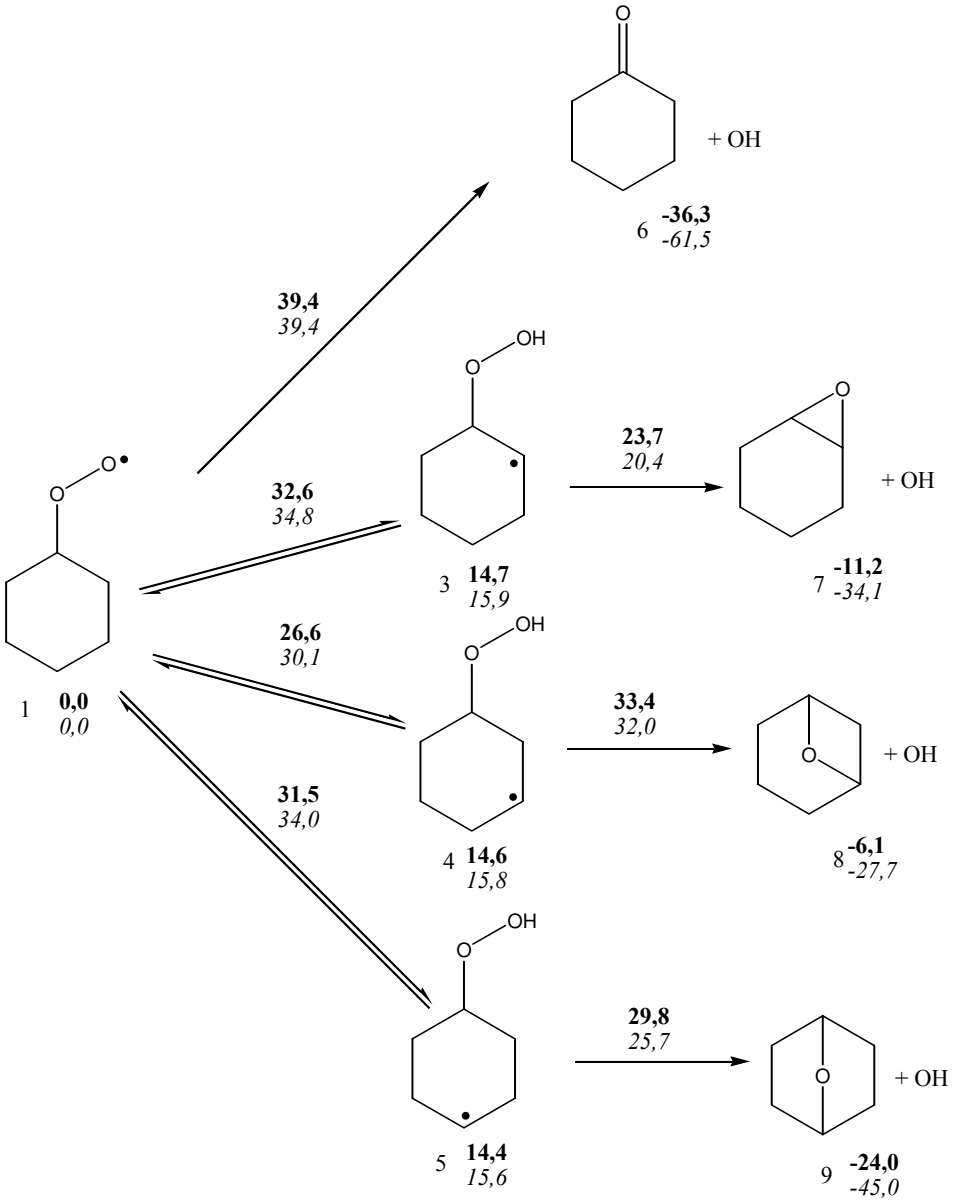
2) La géométrie est réoptimisée au niveau MP2/6-31G(d). A partir de cette géométrie de référence des calculs d'énergies sont effectués.
3) Calcul d'énergie au niveau MP2/6-311+G(2df,2p)
4) Calcul d'énergie au niveau QCISD(T)/6-311G(d,p)
5) Une correction empirique est ajoutée à l'énergie totale pour prendre en compte l'énergie de corrélation qui n'est pas obtenue par le calcul QCISD(T) et le fait d'utiliser des bases tronquées : $\Delta E(\text{empirique}) = -0{,}00481\ N_\alpha - 0{,}00019\ N_\beta$ où N_α et N_β sont respectivement le nombre d'électrons α et β. Les constantes numériques ont été déterminées pour reproduire un jeu de données expérimentales.

Dans leur approche théorique, Cavallotti et al. (2007) ont remplacé l'optimisation de géométrie et le calcul de fréquence de la méthode G2MP2 ((1) et (2)) par une optimisation de géométrie et un calcul de fréquence au niveau B3LYP/6-31G(d,p). Cette modification soulève deux questions sur la cohérence théorique de ce calcul. On peut d'abord se demander si les paramètres empiriques (5) déterminés pour des géométries MP2/6-31G(d) et des fréquences HF/6-31G(d) (permettant de calculer les corrections à l'énergie électronique pour obtenir les grandeurs thermodynamiques, voir Annexe 1) restent valides lors de l'utilisation du niveau B3LYP/6-31G(d,p). Le second point concerne la multiplication des fréquences calculées par un facteur d'échelle. Ce facteur est habituellement utilisé pour corriger une erreur systématique entre les fréquences de vibration calculées et celles déterminées expérimentalement. Dans la méthode G2MP2 un facteur de 0,893 pondère les fréquences obtenues au niveau HF/6-31G(d), Cavallotti et al. ne mentionnent aucun facteur d'échelle pour pondérer leur calcul de fréquence alors qu'un facteur de 0,9613 est couramment utilisé [*Scott et Radom (1996)*]. Un tel facteur peut entraîner des variations non négligeables sur la ZPE et sur les fonctions de partitions. Enfin, notons que ces auteurs ne prennent pas en compte l'effet tunnel pour les réactions de transfert d'atome H. Cet effet quantique est pourtant plus important à basse température et tend à augmenter la valeur de la constante de vitesse du processus d'isomérisation.

Pitz et al. (2007) ont développé un mécanisme d'oxydation du méthylcyclohexane à basse température pour reproduire leurs résultats expérimentaux obtenus en machine à compression rapide. Leur étude pointe l'importance des paramètres cinétiques d'isomérisation du radical peroxyméthylcyclohexane. L'influence des ces constantes de vitesse sur la modélisation a été testée en utilisant différentes valeurs proposées pour ces processus : celles utilisées habituellement pour les alcanes acycliques puis celles, équivalentes, modifiées pour prendre en compte les structures bicycliques, et enfin celles proposées successivement par Gulati et Walker (1989) puis Hanford-Styring et Walker (2001). Les constantes de vitesse estimées sur la base des travaux de Walker et co-auteurs permettent à Pitz et al. de proposer des constantes de vitesse d'isomérisation permettant à leur modèle de reproduire leurs résultats expérimentaux. Ces constantes de vitesse ont par la suite été utilisées par Silke et al. (2007) pour modéliser l'oxydation du cyclohexane sur un plus large domaine de conditions.

2.2.2. Isomérisations internes du radical peroxycyclohexyle et formation d'éthers cycliques

La **Figure 29** présente le schéma réactionnel envisagé pour le radical peroxycyclohexyle en énergie libre. Les conformations les plus stables ont été déterminées au niveau de calcul B3LYP/cbsb7 en examinant l'énergie électronique de la structure en fonction de la rotation autour de la liaison C-O de chaque radical considéré.

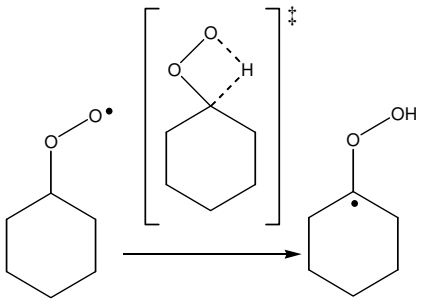


*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : **T= 298K**, italique : T=1000K)*

Figure 28 : Schéma de décomposition du péroxycyclohexyle et formation des éthers cycliques. Les énergies libres présentées sont relatives au radical peroxycyclohexyle (1).

Les quatre voies d'isomérisation interne suivantes peuvent être écrites pour le radical peroxycyclohexyle :

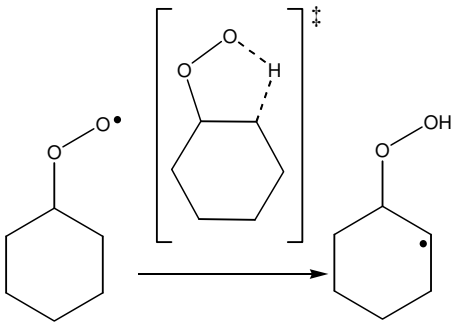
- ✓ Le transfert interne de l'atome d'hydrogène lié au carbone tertiaire via un état de transition bicyclique de type spiro[5.3]nonane constitué d'un cycle à 4 atomes et d'un cycle en C_6.



1 2

Cette réaction a été envisagée dans notre étude mais, comme dans le cas du peroxycyclopentyle, le radical hydroperoxyhexyle **2** est instable à notre niveau de calcul et converge vers la cyclohexanone et OH. Ceci est cohérent avec le fait que le TS obtenu au niveau B3LYP/cbsb7, qui est bien un bicycle comme l'envisage la figure ci dessus, relie selon le calcul IRC le radical peroxyle **1** au cyclohexanone et OH (réaction **1 → 6** sur la **Figure 29**). Cette réaction met en jeu une énergie d'activation de 39,2 kcal/mol proche de celle obtenue pour le processus équivalent (où un cycle à 4 atomes se créé dans le TS) dans le cas du peroxycyclopentyle (40,6 kcal/mol). On peut donc penser que lorsque l'état de transition bicyclique est de type spiro (un seul atome en commun pour les deux cycles) l'énergie d'activation est peu sensible à la taille du cyclane initiale.

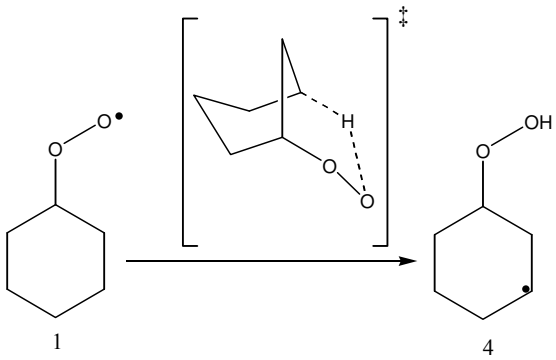
- ✓ La seconde isomérisation interne possible implique le transfert d'un H lié à un carbone secondaire via un état de transition bicyclique de type bicyclo[4.3.0]nonane constitué d'un cycle à 5 atomes et d'un cycle concomittant en C_6. Cette réaction mène au radical hydroperoxycyclohexyle **3.**



1 3

L'énergie libre d'activation de ce processus, à 298 K, est de 32,6 kcal/mol correspondant à une barrière d'activation de 31,6 kcal/mol qui est inférieure à celle de l'isomérisation interne envisagée précédemment. On constate à nouveau que cette barrière d'activation est équivalente à celle observée dans le cas de la réaction correspondante (où un cycle à 5 atomes se créé dans le TS) du peroxycyclopentyle (31,1 kcal/mol). Dans ces deux cas ou l'état de transition est un bicycle formé de deux cycles concomitants, il semble que seule la taille de l'hétérocycle se formant (à 5 atomes) est déterminante quelle que soit la taille du cycle initial.

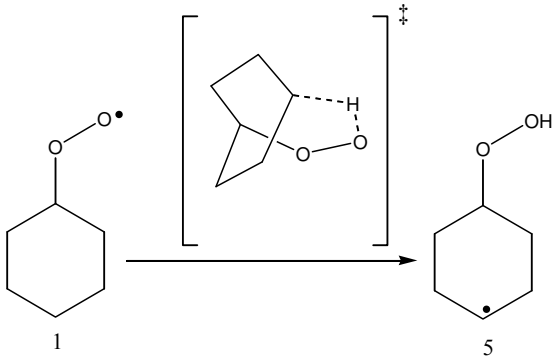
✓ La troisième isomérisation interne possible implique le transfert d'un H lié à un carbone secondaire via un état de transition bicyclique de type bicyclo[3.3.1]nonane constitué d'un cycle à 6 atomes et d'un cycle en C_6. Cette réaction conduit à la formation du radical hydroperoxycyclohexyle **4.**



1 4

Cette réaction est la plus favorable des isomérisations internes car elle possède une énergie d'activation de 25,1 kcal/mol qui est la plus basse parmi ces processus de transfert interne d'hydrogène. Cette réaction met en jeu une barrière d'activation équivalente à celle de la réaction correspondante (où un cycle à 6 atomes se créé dans le TS) du peroxycyclopentyle ($\Delta H^{‡}$ = 24,4 kcal/mol).

✓ La dernière isomérisation interne possible implique le transfert d'un H lié à un carbone secondaire via un état de transition bicyclique de type bicyclo[3.2.2]nonane constitué d'un cycle à 7 atomes et d'un cycle en C_6. Cette réaction conduit à la formation du radical hydroperoxycyclohexyle **5.**

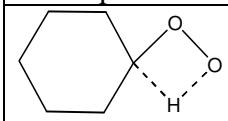
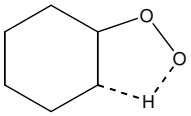
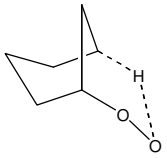
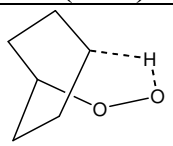


1 5

Ce processus implique dans le TS la création d'un cycle à 7 atomes sur le cycle en C_6 correspondant à une énergie d'activation de 30,3 kcal/mol.

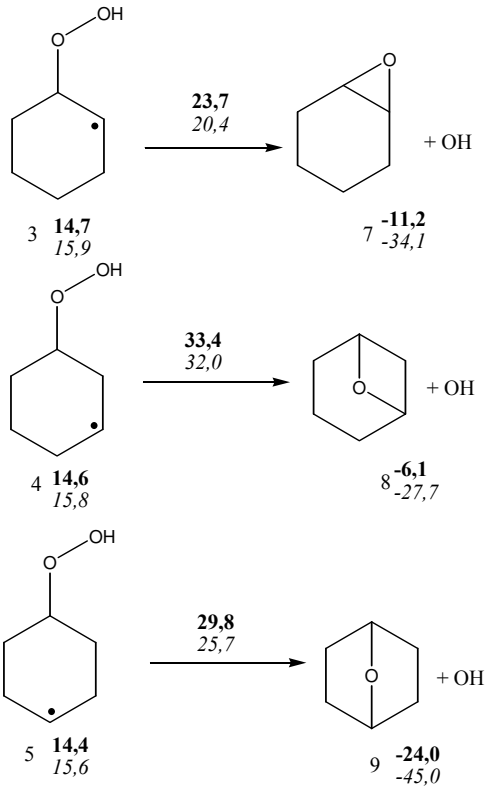
A nouveau il est intéressant de comparer les énergies d'activation calculées dans notre travail à celles obtenues dans le cadre des méthodes semi-empiriques pour les réactions d'isomérisation du radical peroxycyclohexyle. A partir de l'équation (4.2) et des données de la littérature, Buda et al. (2006) ont estimé les barrières d'activation associées à ces processus. Les résultats de ces auteurs sont comparés à nos valeurs dans le **Tableau 25**.

Tableau 25 : Comparaison entre les E_a calculées dans ce travail ($E_a^{CBS\text{-}QB3}$) et celles estimées à partir de la formule (4.2) ($E_a^{semi\text{-}empirique}$) pour les réactions d'isomérisation des radicaux peroxycyclohexyles. Les paramètres utilisés pour déterminer $E_a^{semi\text{-}empirique}$ sont tous tirés de Buda et al. (2006) et TC(cyclohexane) est considérée comme nulle.

Structure bicyclique théorique du TS	E_{arr} (kcal/mol)	TC (kcal/mol) Bicycle modèle hydrocarboné	$E_a^{semi\text{-}empirique}$ (kcal/mol)	$E_a^{CBS\text{-}QB3}$ (kcal/mol)
 **TS(1→6)**	12	23	35	39,2
 **TS(1→3)**	17	18,3	35,3	31,6
 **TS(1→4)**	17	15,8	32,8	25,1
 **TS(1→5)**	18	7,5	25,5	30,3

Une différence importante est observée entre les valeurs d'énergie d'activation calculées dans notre travail et celles estimées par la méthode semi-empirique, caractérisée par un écart absolu compris entre 4,2 kcal/mol (réaction **1 → 6**) et 7,7 kcal/mol (réaction **1 → 4**). Les réactions **1 → 6** et **1 → 5** possèdent des énergies d'activation sous-estimées par rapport à nos calculs et les réactions **1 → 3** et **1 → 4** mettent en jeu des barrières d'activation surestimées par rapport au calcul au niveau CBS-QB3. De telles différences ont des conséquences importantes sur les constantes de vitesse et donc sur le ratio entre les différentes voies d'isomerisation qui est très important pour reproduire de façon satisfaisante la réactivité du cyclohexane à basse température [*Pitz et al. (2007)*].

Les réactions de formation des éthers cycliques dans le cas du radical peroxycyclohexyle du schéma réactionnel présenté précédemment sont rappelées sur la **Figure 29**.



*ΔG°(T) en kcal.mol⁻¹ (gras : **T= 298K**, italique : T=1000K)*

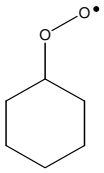
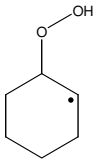
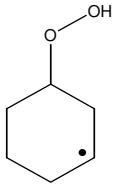
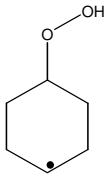
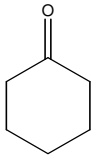
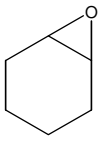
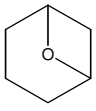
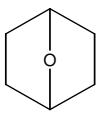
Figure 29: Réactions de formation des éthers cycliques présentées sur la Figure 28.

D'après nos calculs, la réaction formant le 1,2-epoxycyclohexane (**3** → **7**) est la plus favorable en énergie libre. Ce processus implique un $\Delta G^{\ddagger}$ = 9 kcal/mol à 298 K contre des énergies libres de 18,8 kcal/mol pour la formation du 1,3-epoxcyclohexane (**4** → **8**) et de 15,4 kcal/mol pour la formation du 1,4-epoxycyclohexane (**5** → **9**) à la même température. Ce dernier éther cyclique est le plus stable des trois molécules de type époxyde pouvant être formées à partir des différents radicaux hydroperoxycyclohexyles. De plus, on constate que les barrières d'activation associées à la formation des molécules 1,2-epoxydes sont équivalentes pour le peroxycyclohexyle et le peroxycyclopentyle avec des valeurs de respectivement 10,1 et 10,0 kcal/mol. La formation du 1,3-epoxyde est moins favorable dans le cas de $C_6H_{10}OOH$ ($\Delta H^{\ddagger}$ = 23,0 kcal/mol) que pour C_5H_8OOH ($\Delta H^{\ddagger}$ = 19,0 kcal/mol).

Si l'on considère le schéma de formation globale des éthers cycliques à partir du peroxycyclohexyle (**Figure 28**), on constate que la voie de formation du 1,4-epoxycyclohexane est la plus favorable en énergie libre à 298 K

Les données thermodynamiques ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) de toutes les espèces étudiées dans le schéma de formation des éthers cycliques à partir du peroxycyclohexane, ainsi que les enthalpies de formation expérimentales ou obtenues à partir du logiciel THERGAS sont présentées dans le **Tableau 26.**

Tableau 26 : Propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le schéma de décomposition des radicaux peroxycyclohexyles. $\Delta_f H°_{298K}$ est exprimé en kcal.mol^{-1} et $S°_{298\ K}$ et $C_p°(T)$ en cal.mol^{-1}.K^{-1}.

			$C_p^\circ(T)$							$\Delta_f H_{298}^\circ$
Espèces	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000K	1500K	THERGAS
	-22,33	87,73	32,01	42,26	51,42	59,08	70,76	79,10	91,59	*-19,59*
	-4,35	91,08	34,77	44,70	53,44	60,67	71,76	79,70	91,74	*-8,09*
	-4,46	91,67	35,18	45,07	53,68	60,87	71,84	79,64	91,34	*-7,29*
	-4,64	91,32	35,16	45,04	53,66	60,86	71,80	79,60	91,28	*-7,29*
	-55,66	80,07	27,39	36,65	44,98	51,98	62,72	70,43	81,97	*-55,23*[(a)]
	-30,31	77,22	26,25	35,92	44,57	51,78	62,70	70,45	82,00	*-30,00*[(a)]
	-25,63	75,73	25,40	35,46	44,36	51,69	62,69	70,45	81,98	-
	-43,80	74,93	24,85	35,18	44,24	51,65	62,67	70,41	81,92	*-42,45*[(b)]

[(a)] tirées de NIST (2005) ; [(b)] tirée de Buda et al. (2006)

Les enthalpies de formation calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales tabulées pour la cyclohexanone et la molécule de 1,2-époxycyclohexane. Une différence de 3-4 kcal/mol est observée entre les enthalpies de formation calculées avec la chimie quantique et celles calculées par THERGAS. THERGAS utilise l'enthalpie de formation de la molécule $C_6H_{11}OOH$ et les énergies de liaisons C-H et C-O de molécules modèles pour calculer les enthalpies de formation des radicaux. La différence de $\Delta_fH°$ observée peut donc provenir d'une sous-estimation de l'enthalpie de formation de $C_6H_{11}OOH$ ou d'écart trop important entre les EdL des molécules modèles et celles de l'hydroperoxycyclohexane.

Les paramètres cinétiques issus de nos calculs pour les isomérisations internes du radical peroxycyclohexyle et la formation des éthers cycliques, selon le schéma réactionnel envisagé sur la **Figure 28,** sont présentés dans le **Tableau 27**.

Tableau 27 : Paramètres cinétiques associés aux isomérisations internes du radical peroxycyclohexyle et à la formation des éthers cycliques.
Pour P = 1 atm et 300 K ≤ T ≤ 1000 K.

	Log A (s^{-1})	n	E (kcal/mol)
k(**1 → 6 + OH**)	9,02	1,355	38,85
k(**1 → 3**)	8,56	1,401	31,74
k(**1 → 4**)	7,26	1,668	25,10
k(**1 → 5**)	7,02	1,739	30,25
k(**3 → 7 + OH**)	11,69	0,564	10,25
k(**4 → 8 + OH**)	13,52	0,248	20,44
k(**5 → 9+ OH**)	10,62	0,935	16,40

Ces constantes de vitesses peuvent être comparées à celles proposées dans la littérature. Nous nous intéressons d'abord aux réactions d'isomérisation du peroxycyclohexyle et comparons nos valeurs calculées à celles proposées par Cavallotti et al. (2007), Buda et al. (2006), Pitz et al. (2007) (paramètres cinétiques estimés à partir des travaux de Gulati et Walker (1989)), et Hanford-Styring et Walker (2001). La **Figure 30** compare les constantes cinétiques de la littérature à celle calculée dans ce travail dans le cas de l'isomérisation du peroxycyclohexyle créant un hétérocycle à 5 atomes dans l'état de transition (**1 → 3**).

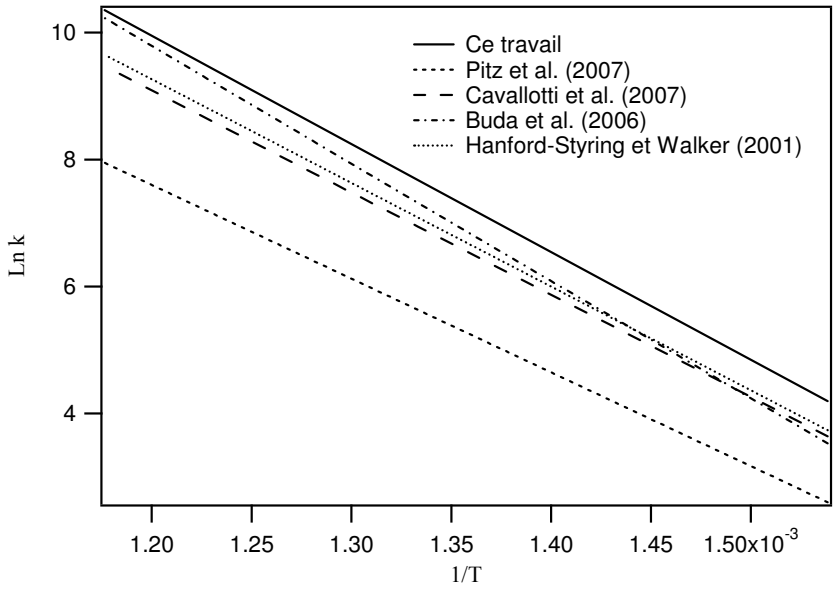


Figure 30 : Comparaison, pour 650 < T < 850 K, entre la constantes de vitesse calculée dans ce travail et celles proposées dans la littérature, pour l'isomérisation du peroxycyclohexyle créant un hétérocycle à 5 atomes dans le TS (réaction 1 → 3).

Les constantes de vitesses calculées dans ce travail sont systématiquement supérieures à celles proposées dans la littérature. Les paramètres cinétiques proposés pour ce processus par Pitz et al. (2007) mènent à des valeurs de constantes de vitesse très inférieures à celles des autres auteurs ainsi qu'à nos valeurs. A 750 K un facteur d'environ 8 est constaté entre notre constante de vitesse et celle Pitz et al. (2007). A 750 K notre valeur de constante est plus élevée que celle de Cavallotti et al., Buda et al. et Handford-Styring et Walker de facteurs, respectivement, 2 ; 1,4 et 1,8 ce qui constitue un accord raisonnable. Il est utile de noter que les estimations de constantes de vitesse de Buda et al. s'appuient en partie sur les résultats de Hanford-Styring et Walker. Nous avons déjà noté que les paramètres cinétiques de Cavallotti et al. ne prennent pas en compte l'effet tunnel. Selon nos calculs, dans le cadre de l'approximation de Wigner (voir Annexe 1), cette effet quantique multiplie la constante de vitesse d'un facteur 1,7 à 750 K.

La **Figure 31** compare les constantes cinétiques associées à l'isomérisation du peroxycyclohexyle créant un hétérocycle à 6 atomes dans l'état de transition (**1 → 4**).

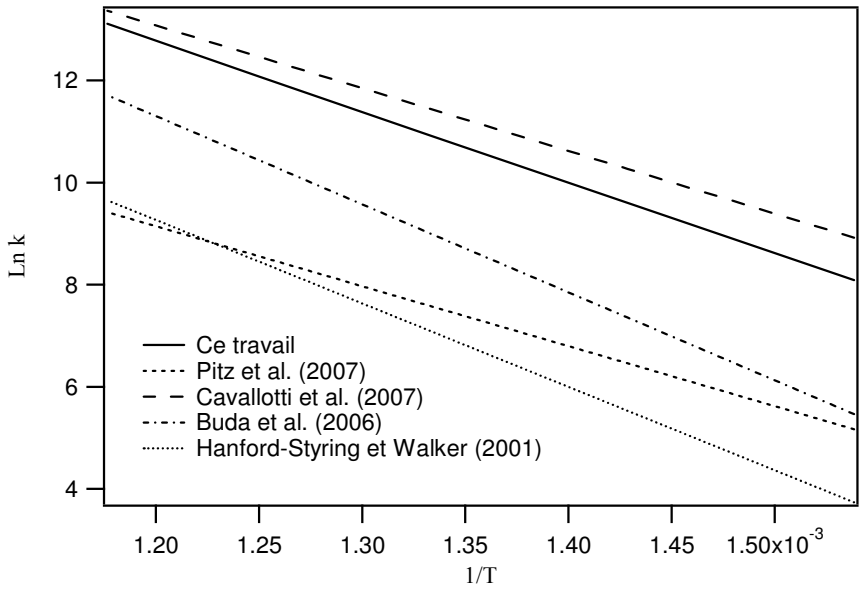


Figure 31 : Comparaison, pour 650 < T < 850 K, entre la constante de vitesse calculée dans ce travail et celles proposées dans la littérature, pour l'isomérisation du peroxycyclohexyle créant un hétérocycle à 6 atomes dans le TS (réaction 1 → 4).

Nos constantes de vitesse sont à nouveau supérieures à toutes celles de la littérature exceptée celle proposées par Cavallotti et al. qui, à 750 K est plus rapide d'un facteur 1,7. Les autres constantes de vitesse de la littérature sont inférieures, à 750 K, d'un facteur respectivement égal à 28 ; 6,8 et 8,8 pour les travaux de Pitz et al., Buda et al., Handford-Styring et Walker. Pour cette réaction, les paramètres cinétiques de Cavallotti et al. sont en accord acceptable, en revanche, ceux proposés par les autres auteurs diffèrent de manière importante de notre travail.

La **Figure 32** compare les constantes cinétiques associées à l'isomérisation du peroxycyclohexyle créant un hétérocycle à 7 atomes dans l'état de transition (**1 → 5**).

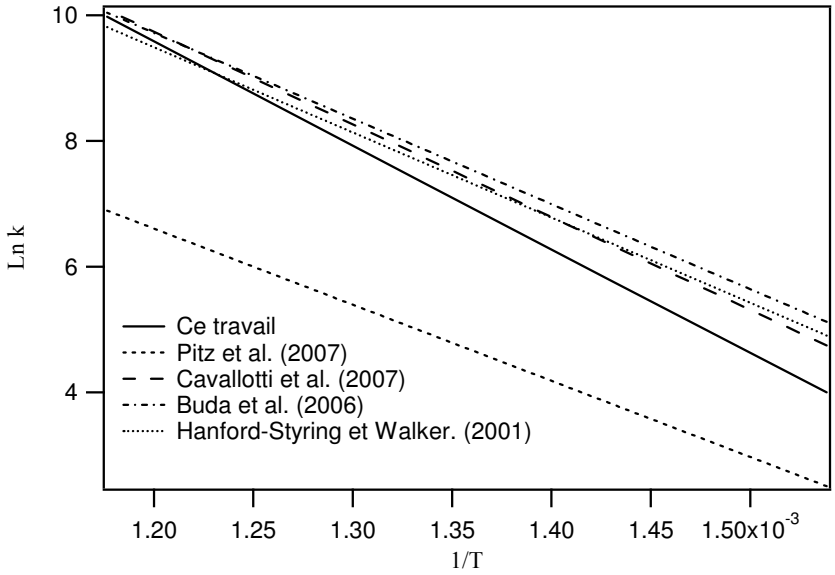


Figure 32 : Comparaison, pour 650 < T < 850 K, entre la constante de vitesse calculée dans ce travail et celles proposées dans la littérature, pour l'isomérisation du peroxycyclohexyle créant un hétérocycle à 7 atomes dans le TS (réaction 1 → 5).

Il apparaît sur la **Figure 32** qu'il existe un accord satisfaisant, surtout aux plus hautes températures de la gamme représentée sur le graphique, entre toutes les valeurs de la littérature à l'exception de celle proposée par Pitz et al. (2007) qui est inférieure à nos valeurs d'un facteur variant de 22 (à 650 K) à 4,5 (à 850 K). Les constantes de vitesse des autres études sont proches de nos valeurs avec des différences caractérisées par des facteurs compris entre 1,4 et 1,7 à 750 K.

Les paramètres cinétiques obtenus pour les processus de formation des éthers cycliques à partir des radicaux hydroperoxycyclohexyles peuvent être également comparés aux valeurs proposées par Cavallotti et al. (2007) et de Buda et al. (2006). La **Figure 33** présente cette comparaison pour la réaction formant le 1,2-epoxycyclohexane (réaction **3 → 7**).

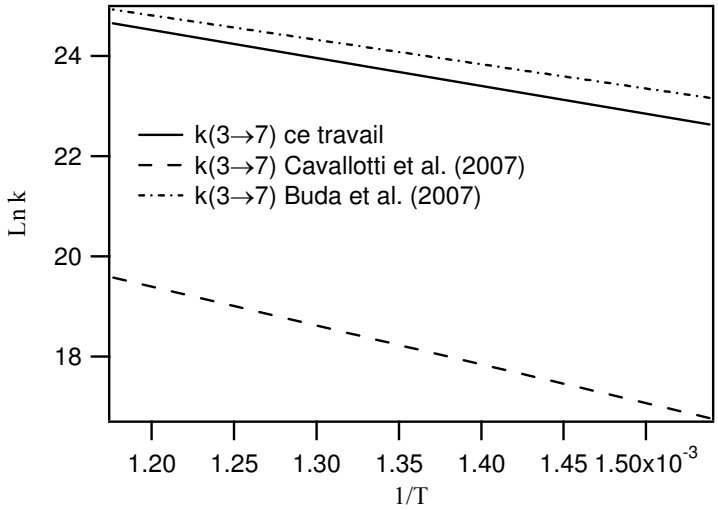


Figure 33 : Comparaison, pour 650 < T < 850 K K, entre la constante de vitesse calculée dans ce travail et celles proposées dans la littérature, pour la formation du 1,2-epoxycyclohexane (réaction 3 → 7).

Un accord satisfaisant est observé entre nos valeurs de constante de vitesse et celle de Buda et al. (2007) caractérisé par un facteur de 1,5 à 750 K. En revanche les valeurs de Cavallotti et al. sont inférieures d'un facteur d'environ 200 par rapport à nos valeurs et à celles de Buda et al. (2007). Les facteurs préexponentiels de Cavallotti et al. et Buda et al. sont diffèrents d'un facteur 7 avec des valeurs de respectivement de $2{,}06.10^{13}$ et $2{,}9.10^{12}$. En ce qui concerne les énergies d'activation, nos calculs mènent à une valeur de 10,1 kcal/mol, proche de celle de Buda et al. (9,68 kcal/mol) tandis que les calculs quantiques de Cavallotti et al. donnent une valeur de 15,4 kcal/mol. A 750 K une telle différence conduit à un écart caractérisé par un facteur 37 sur la valeur de la constante de vitesse.

Les **Figure 34a** et **34b** compare les données cinétiques pour les réactions formant le 1,3-epoxycyclohexane (réaction **4 → 8**) et le 1,4 epoxycyclohexane (réaction **4 → 8**).

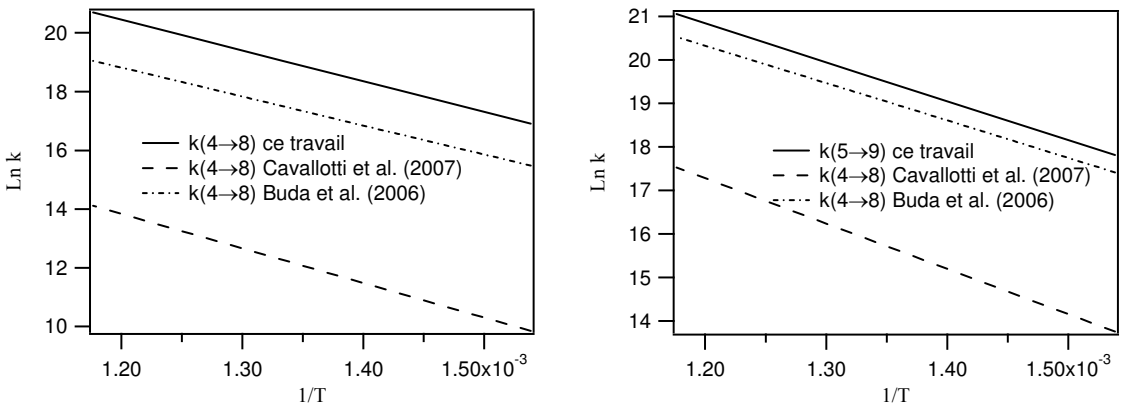


Figure 34 : Comparaison, pour 650 < T < 850 K, entre les constantes de vitesse calculées dans ce travail et celles proposées dans la littérature, pour la formation du 1,3-epoxycyclohexane (a) (réaction 4 → 8) et du 1,4-epoxycyclohexane (b) (réaction 5 → 9).

Pour ces deux réactions, le même constat est effectué que pour la formation du 1,2-epoxycyclohexane : les valeurs des constantes de vitesse de Buda et al. sont en accord raisonnable avec nos calculs et celles proposées par Cavallotti et al. sont nettement inférieures au deux précédentes.

A 750 K, pour la formation du 1,3-epoxycyclohexane (**4 → 8**), la constante de vitesse de Buda et al. est inférieure à notre constante d'un facteur 4 tandis que celle proposée par Cavallotti et al. (2007) est inférieure d'un facteur 880. Cette différence importante entre les données cinétiques de ces derniers auteurs et, à la fois, nos valeurs et celles de Buda et al. s'explique d'une part par la faible valeur du facteur préexponentiel proposé par Cavallotti et al. (inférieur d'un facteur 14 par rapport à celui proposé par Buda et al.) et d'autre part par une valeur élevée de E_a (supérieure de 3,8 kcal/mol par rapport aux valeurs de Buda et de 4,4 kcal/mol par rapport à nos calculs).

Pour la formation du 1,4-epoxycyclohexane (**5 → 9**), la valeur de constante de vitesse à 750 K de Buda et al. est en bon accord avec notre calcul (facteur 1,6) tandis qu'un facteur 42 est observé entre nos valeurs et celles de Cavallotti et al. (2007). Cette différence s'explique à nouveau par une valeur élevée de E_a (20,7 kcal/mol) proposée par ces auteurs par rapport à la valeur de Buda et al. (17,1 kcal/mol) et à notre valeur (16,7 kcal/mol).

2.3. Discussion sur les isomérisations de radicaux peroxycycloalkyles et la formation d'éthers cycliques

Cette étude a permis de déterminer les voies les plus favorables d'isomérisation des radicaux peroxycyclopentyles et peroxycyclohexyles. Dans ces deux cas, la voie d'isomérisation la plus favorable en terme de barrières énergétiques est celle s'effectuant via l'état de transition bicyclique dans lequel s'est formé un mono hétérocycle à 6 atomes sur le cycle initial. Cette voie met en jeu une énergie d'activation équivalente pour les deux radicaux étudiés d'environ 25 kcal/mol. Les autres voies d'isomérisation mettent quant à elles en jeu des barrières d'activation sensiblement supérieures ou égales à 30 kcal/mol. Les voies d'isomérisation menant aux cycloalcanones correspondantes sont défavorables dans les deux cas étudiés.

Pour les deux radicaux hydroperoxycyclopentyles et hydroperoxycyclohexyles, la voie de formation de l'éther cyclique la plus favorisée est celle menant au 1,2-epoxycycloalcane correspondant. Cette voie met en jeu une enthalpie d'activation équivalente pour les deux radicaux hydroperoxydes considérés. Les voies de formation des autres éthers cycliques mettent en jeu des barrières d'activation de plus de 30 kcal/mol par rapport au peroxycycloalkyle initial.

Il n'existe pas de constante de vitesse associée aux processus de décomposition unimoléculaire des radicaux peroxycyclopentyles dans la littérature. Nos paramètres cinétiques constituent donc les seuls disponibles. Pour les réactions du peroxycyclohexyle, la comparaison avec les paramètres cinétiques de la littérature montre une grande hétérogénéité de valeurs proposées par différents auteurs, nos valeurs étant le plus souvent cohérentes avec celles proposées par Buda et al. (2006).

Cette étude des radicaux peroxycycloalkyles apporte de nouvelles valeurs thermodynamiques et cinétiques sur ces réactions encore mal connues. Il aurait été intéressant d'utiliser ces constantes pour modéliser l'oxydation du cyclopentane et du cyclohexane à basse température mais, par manque de temps, nous n'avons pas pu mener à bien cette possibilité de validation.

Références du Chapitre 4

Alaya et Schlegel (1998)
P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **108**, 2314 (1998)

Arnold et Carpenter (2000)
Arnold P.A., Carpenter B.K., *Chem. Phys. Lett*., **328**, 90 (2000)

Bader (1990)
R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules.* Clarendon Press, Oxford (1990)

Biegler-König et al. (2001)
F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.*, **22**, 545 (2001)

Brocard et al. (1983)
J.C. Brocard, F. Baronnet, H.E. O'Neal, *Combust. Flame*, **52**, 25 (1983)

Buda et al. (2005)
F. Buda, R. Bounaceur, V. Warth P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc , *Combust. Flame,* **142,**170 (2005)

Buda et al. (2006)
F. Buda, B. Heyberger, R. Fournet, P.A. Glaude, V. Warth, F. Battin-Leclerc, *Energy & Fuel,* **20,**1450 (2006)

Cavallotti et al. (2007)
C. Cavallotti, R. Rota, T. Faravelli, E. Ranzi, Proc. Comb. Inst., **31**, 201 (2007)

Chatgilialoglu et al. (1981)
C. Chatgilialoglu, K.U. Ingolg, J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7739 (1981)

Cohen (1996)
N. Cohen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25(6)**, 1411 (1996)

Cooksy et al. (2003)
A.L. Cooksy, H.F. King, W.H.J. Richardson, *J. Org. Chem.*, **68**, 9441 (2003)

Curtiss et al. (1993)
L.A. Curtiss, K. Raghavachari, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1293 (1993)

DeSain et Taatjes (2001)
J.D. DeSain, C.A. Taatjes, *J. Phys. Chem. A.*, **105**, 6646 (2001)

El Bakali et al. (2000)
A. El Bakali, M. Braun-Unkhoff, P. Dagaut, P. Franck, M. Cathonnet, *Proc. Comb. Inst.*, **28**, 1631 (2000)

Gierzack et al. (1986)
T. Gierczak, J. Gawlowski, J. Niedzielski*, Int. J. Chem. Kin.,* **18**, 623 (1986)

Gordon (1965)
A. S. Gordon, *Can. J. Chem.*, 43, 570 (1965)

Granata et al. (2003)
S. Granata, T. Faravelli, E. Ranzi, *Combust. Flame.*, **132**, 533 (2003)

Greig et Thynne (1967)
G. Greig, J.C.J. Thynne, Trans. Faraday Soc., **63**, 1369 (1967)

Gulati et Walker (1989)
S.K. Gulati, R.W. Walker, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, **2**, 2043 (1989)

Hanford-Styring et Walker (1995)
S.M. Handford-Styring, R.W. Walker*, J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, **91,** 1431 (1995)

Hanford-Styring et Walker (2001)
S.M. Handford-Styring, R.W. Walker*, Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2043 (2001)

Herbinet et al. (2006)
O. Herbinet, B. Sirjean, R. Bounaceur, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, P.M. Marquaire, *J. Phys. Chem. A,* **110**, 11298 (2006)

Houle et Beauchamp (1981)
F.A. Houle, J.L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3456 (1981)

Kerr et al. (1969)
J.A. Kerr, A. Smith, A.F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc. A*, 1400 (1969)

Lemaire et al. (2001)
O. Lemaire, M., Ribaucour, M. Carlier, R. Minetti, *Combust. Flame*, **127**, 1971 (2001)

Luo (2003)
Y.R. Luo, Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds, CRC Press LLC (2003)

Matheu et al. (2003)
D.M. Matheu, W.H. Green, J.M. Grenda, *Int. J. Chem. Kin.*, **35**, 95 (2003)

McMillen et Golden (1982)
D.J. McMillen, D.M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 493 (1982)

Muller et al. (1995)
C. Muller, V. Michel, G. Scacchi G.M.Côme, *J. Chim. Phys.* **92**, 1154 (1995)

Newcomb (1993)
M. Newcomb, *Tetrahedron*, **49**, 1151 (1993)

Newcomb et Glenn (1989)
M. Newcomb, A.G. Glenn, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 275 (1989)

NIST (2005)
NIST Chemistry WebBook: http://webbook.nist.gov/chemistry

Olivella et al. (1990)
S. Olivella, A. Solé, J.M. Bofill, *J. Am. Chem. Soc.,* **112**, 2160 (1990)

O'Neal et al. (1970)
H.E. O'Neal, J.W. Bagg, W.H. Richardson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2**, 493 (1970)

Orme et al. (2006)
J. Orme, H.J. Curran, J.M. Simmie, *J. Phys. Chem. A.*, **110**, 114 (2006)

Pitz et al. (2007)
W.J. Pitz, C.V.Naik, T. Ni Mhaolduin, C.K. Westbrook, H.J. Curran, J. Orme, J.M. Simmie, *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 267 (2007)

Reed et al. (2001)
D.R. Reed, S.R. Kass, K.R. Mondanaro, W.P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2790 (2001)

Scott et Radom (1996)
A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem*., **100**, 16502 (1998)

Silke et al. (2007)
E.J. Silke, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, M. Ribaucou, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3761 (2007)

Simon et al. (1997)
V. Simon, Y. Simon, G. Scacchi, F. Barronet, *Can. J. Chem.*, **75**, 575 (1997)

Stein et Rabinovitch (1975)
S.E. Stein, B.S. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, **79,** 191 (1975)

Taatjes (2006)
C.A. Taatjes, *J. Phys. Chem. A.*, 110, 4299 (2006)

Tanaka et al. (2003)
S. Tanaka, F. Ayala, J.C. Keck, J.B. Heywood, Combust. Flame, **132**, 219 (2003)

Tsang (1976)
W. Tsang, Int. J. Chem. Kinet., **8**, 173 (1976)

Tumanov et Denisov (2001)
V.E. Tumanov, E.T. Denisov, *Neftekhimiya*, **41**, 109 (2001)

Verevkin et Emel'yaneko (2004)
S.P. Verevkin, V.N. Emel'yaneko, *J. Phys. Chem. A.,* **109**, 6575 (2004)

Voisin et al. (1998)
D. Voisin, A. Marchal, M. Reuillon, J.C. Boettner, M. Cathonnet, *Combust. Sci. Tech.*, **138**, 137 (1998)

Walsh (1970)
R. Walsh, *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol II, 71 (1970)

CHAPITRE -5-

Modélisation de la pyrolyse du norbornane

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont donné lieu à des collaborations avec des études de modélisation de la combustion de cyclanes, effectuées au laboratoire [*Buda (2006) ; Herbinet (2006)*].

Lors de son travail de thèse, F. Buda [*Buda (2006)*] a développé un mécanisme d'oxydation à haute température du cyclopentane, dans lequel les constantes de vitesse calculées dans ce travail pour les réactions de β-scission du radical cyclopentyle (coupures C-C et C-H) ont été introduites. Ce mécanisme a été validé à partir de mesures de délais d'auto-inflammation obtenus en tube à onde de choc. Un résultat très intéressant de cette étude concerne la différence de réactivité observée entre le cyclohexane (plus réactif) et le cyclopentane. Cette différence peut être attribuée au rapport entre les constantes de vitesse de coupures C-C et C-H des radicaux cyclopentyle et cyclohexyle et montre donc toute l'importance d'une bonne évaluation de ces grandeurs.

Par ailleurs, la modélisation de la pyrolyse du tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]décane a été réalisée dans le cadre du travail de thèse de O. Herbinet [*Herbinet (2006a)*]. Des constantes de vitesse associées à des réactions de décomposition par β-scission de radicaux polycycliques ont été introduites dans le mécanisme cinétique détaillé, à partir des calculs réalisés dans ce travail. La validation du mécanisme, effectuée par O. Herbinet, a pu être menée à bien à l'aide de ses résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux (cf. **§ 1.1.1**). Même si des écarts subsistent entre simulations et expériences pour la distribution des produits, la réactivité est globalement bien reproduite et les analyses de sensibilité ont pu mettre en évidence l'importance des processus unimoléculaires (amorçages, β-scission, isomérisations).

Ces collaborations ont conduit à la réalisation de deux publications dans lesquelles plus de détails peuvent être trouvés [*Herbinet et al. (2006b)* ; *Sirjean et al. (2007)*].

Dans ce chapitre, nous abordons la modélisation détaillée de la pyrolyse du norbornane étudiée expérimentalement par Herbinet et al. (2007). Le norbornane est une molécule polycyclique modèle et sa pyrolyse à faible conversion doit permettre de mettre en exergue les réactions unimoléculaires comme les amorçages ou les β-scissions. Un premier modèle détaillé, non validé, a été proposé par O. Herbinet et a constitué le point de départ de notre analyse.

1. Modélisation de la pyrolyse du norbornane

Nous décrivons d'abord brièvement le pilote expérimental développé par Herbinet (2006a) ainsi que les conditions de son étude. Le mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse du norbornane, proposé par ces auteurs, est ensuite décrit. Puis, les développements effectués lors de notre travail à partir de ce mécanisme initial sont présentés. Les simulations effectuées à partir du modèle final de pyrolyse du norbornane sont finalement comparées aux résultats expérimentaux de Herbinet et al. (2007) et sont suivis d'une analyse et d'une discussion des résultats.

1.1. Résumé de l'étude expérimentale de pyrolyse du norbornane

1.1.1. Description du dispositif expérimental de pyrolyse du norbornane

Le pilote expérimental de Herbinet (2006a) a été spécialement conçu pour étudier la décomposition thermique d'un alcane tricyclique. Le cœur du pilote est constitué d'un réacteur auto-agité par jets gazeux qui est un réacteur bien adapté aux études cinétiques en phase gazeuse. Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la **Figure 1**.

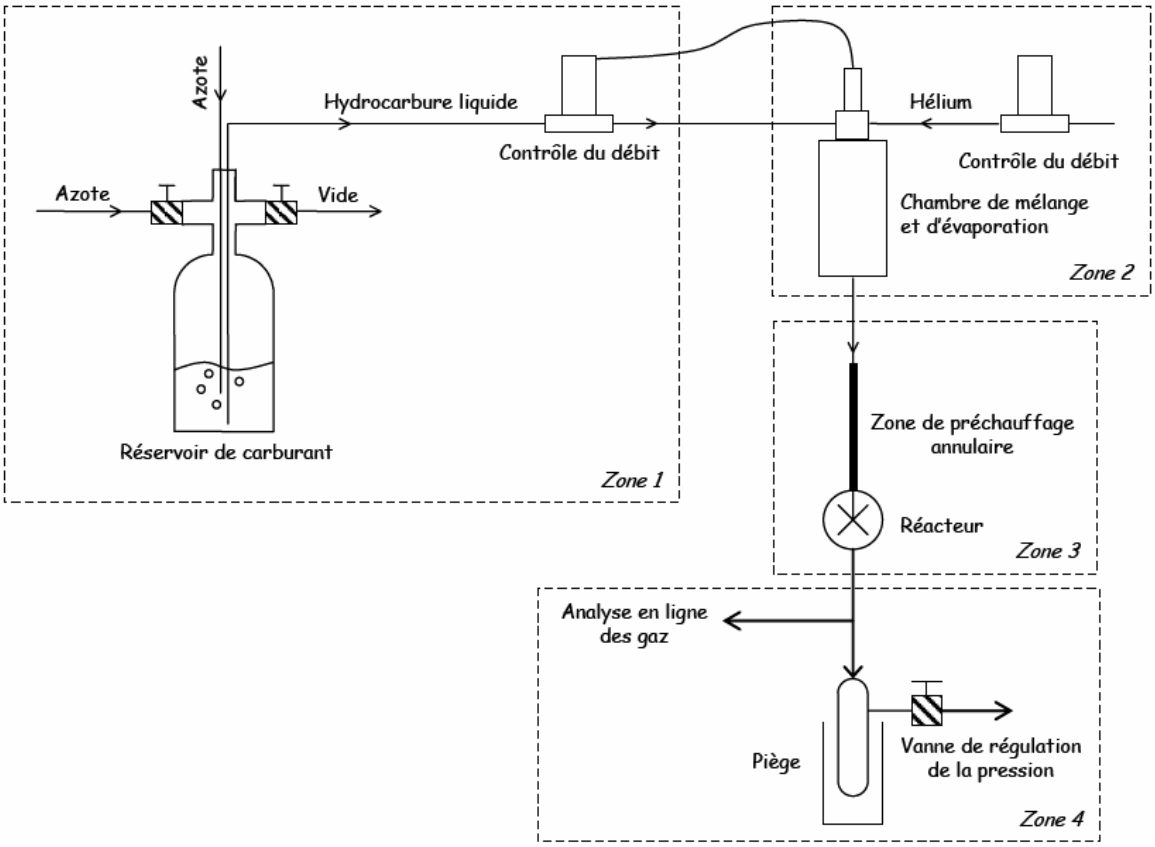


Figure 1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la pyrolyse du norbornane [*Herbinet et al. (2006a)*]. La zone 1 représente le dispositif d'alimentation du réacteur, la zone 2 le dispositif de mélange et d'évaporation, la zone 3 le réacteur et la zone 4 le dispositif d'analyse des produits.

Les caractéristiques détaillées du montage expérimental peuvent être trouvées dans plusieurs publications [*Herbinet (2006a)* ; *Herbinet et al. (2006b)* ; *Herbinet et al. (2007)*]. Le réacteur est un réacteur sphérique en quartz au centre duquel les gaz sont introduits par un injecteur en forme de croix. Ce réacteur a été dessiné de manière à ce qu'il soit parfaitement agité pour des temps de passage compris entre 0,5 et 5s. La pression dans le réacteur est fixée à 106 kPa (800 Torr).

Les analyses sont réalisées en fonction de la nature des produits : les espèces les plus légères sont analysées en ligne par chromatographie en phase gazeuse, tandis que les espèces

les plus lourdes sont piégées et respectivement analysées et identifiées par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse.

Contrairement à la plupart des hydrocarbures de masses molaires voisines, le norbornane est solide à température ambiante. Sa température de fusion est de 360 K [*Burwell et al. (1957)*] et sa température d'ébullition est de 381 K [*Desty et Whyman (1957)*]. Par conséquent, pour pouvoir étudier la décomposition thermique de ce composé avec leur dispositif expérimental prévu pour les liquides, Herbinet et al. (2007) ont choisi de dissoudre le norbornane dans un solvant. Le solvant choisi est le benzène qui selon ces auteurs présente deux avantages majeurs en dépit de sa toxicité :

- D'abord, c'est un très bon solvant pour de nombreux hydrocarbures et en particulier pour le norbornane. Un mélange contenant 20% en masse de norbornane et 80% en masse de benzène est utilisé dans le cadre de leur étude expérimentale.
- Ensuite, le benzène est un hydrocarbure très stable en raison de son aromaticité et il est donc peu réactif à basse température. Herbinet (2006a) a vérifié expérimentalement cette deuxième hypothèse.

Les résultats expérimentaux de la pyrolyse du norbornane dissous dans le benzène ont été obtenus pour les conditions suivantes :

- composition molaire du mélange réactionnel en entrée du réacteur :
  - norbornane : 0,7%
  - benzène : 3,6 %
  - helium (gaz inerte diluant) : 95,7%
- gamme de températures : 873 à 973 K,
- pression : 106 kPa (800 Torr),
- gamme de temps de passage : 1 à 4s.

1.1.2. Résultats expérimentaux

L'étude expérimentale du norbornane a été effectuée pour de faibles conversions (inférieures à 25%) afin de mieux comprendre les phénomènes intervenant lors de l'étape d'amorçage de la réaction : ouverture du bicycle et devenir des biradicaux obtenus.

Dans ses travaux, Herbinet (2006a) utilise la méthode suivante, à partir de ses résultats expérimentaux, pour calculer la conversion du réactif : un bilan de matière réalisé sur l'ensemble du réacteur montre que la masse de réactif converti correspond à la masse de produits en sortie du réacteur m_P^S. Dans ce cas l'expression de la conversion peut s'exprimer par :

$$X = \frac{m_P^S}{m_R^E} \tag{5.1}$$

où m_R^E est la masse de réactif qui entre dans le réacteur. La **Figure 2** présente la conversion obtenue pour la pyrolyse du norbornane. Dans le domaine de l'étude, la conversion atteint 23% pour une température de 973 K et un temps de passage de 4 s.

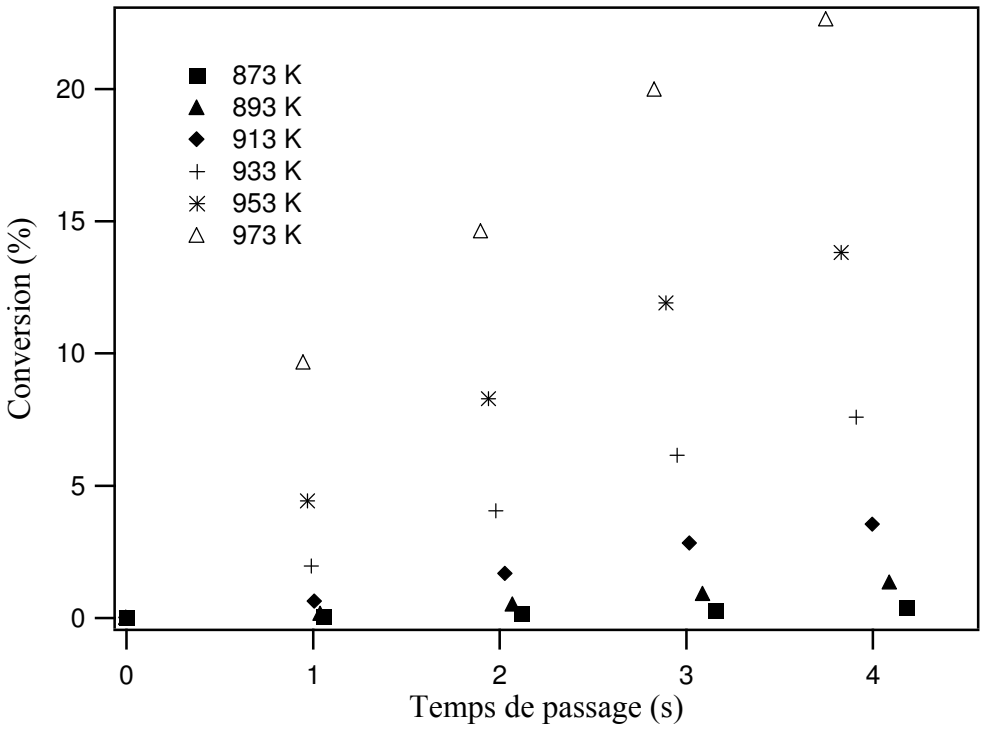


Figure 2 : Conversion expérimentale du norbornane [*Herbinet (2006a)*].

Lors de son étude, Herbinet (2006a) a identifié et quantifié 25 produits de réaction. Ces produits sont présentés dans le **Tableau 1**. L'étude expérimentale de la pyrolyse du norbornane s'inscrit dans le cadre d'une étude de la décomposition d'un alcane tricyclique : l'exo-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]décane (**Figure 3**) où la structure du norbornane est présente.

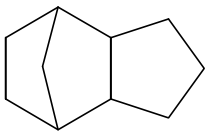
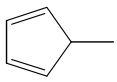
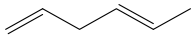
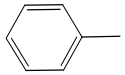
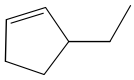
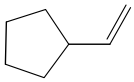
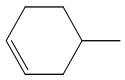
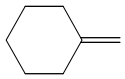
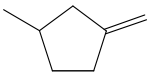
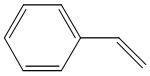
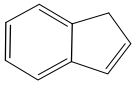
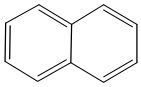
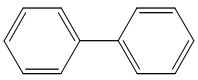


Figure 3 : Structure du tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]décane

Dès lors Herbinet (2006a) a pu comparer les produits formés lors de la décomposition du norbornane et du tricyclodécane et comparer les produits formés spécifiquement lors de la pyrolyse du norbornane par rapport à la pyrolyse du tricyclodécane qui n'est pas abordée ici. Cette étude conduit à cinq produits spécifiques : le 3-éthyl-cyclopentène, l'éthényl-cyclopentane, le 4-méthylcyclohexène, le méthylène-cyclohexane et le 1-méthyl,3-méthylène-cyclopentane (**Tableau 1**).

Herbinet (2006a) note également que le benzène peut faire parti des produits de réaction mais que la quantité de benzène produite par la réaction est masquée par la quantité importante de benzène présent dans le mélange réactionnel en entrée du réacteur en tant que solvant du norbornane. De plus, le benzène va conduire à la formation de radicaux phényles qui sont à l'origine de la formation du toluène, du styrène, de l'indène, du naphtalène et du biphényle observés expérimentalement. Ces espèces ne sont donc pas prises en compte pour calculer la conversion du norbornane.

Tableau 1: Produits de réaction identifiés et quantifiés expérimentalement par Herbinet (2006a) lors de la pyrolyse du norbornane.

Nom de l'espèce	Formule ou structure	Nom de l'espèce	Formule ou structure
hydrogène	H_2	5-méthyl-1,3-cyclopentadiène	
méthane	CH_4	1,5-hexadiène	
acétylène	C_2H_2	toluène	
éthylène	C_2H_4	3-éthyl-cyclopentène	
éthane	C_2H_6	éthényl-cyclopentane	
allène	C_3H_4	4-méthylcyclohexène	
propyne	C_3H_4	méthylène-cyclohexane	
propène	C_3H_6	1-méthyl,3-méthylène-cyclopentane	
1-butène	C_4H_8	styrène	
1,3-butadiène	C_4H_6	indène	
1,3-cyclopentadiène		naphtalène	
1,3-cyclohexadiène		biphényle	
1,4-cyclohexadiène			

Les produits de réaction, dont les fractions molaires sont les plus importantes dans le domaine d'étude de Herbinet (2006a) sont l'hydrogène, l'éthylène et le 1,3-cyclopentadiène. Des quantités notables de méthane, de propène et de 1,3-butadiène ont également été détectées, mais dans des proportions moins importantes que les trois principaux produits de réaction (**Figure 4**).

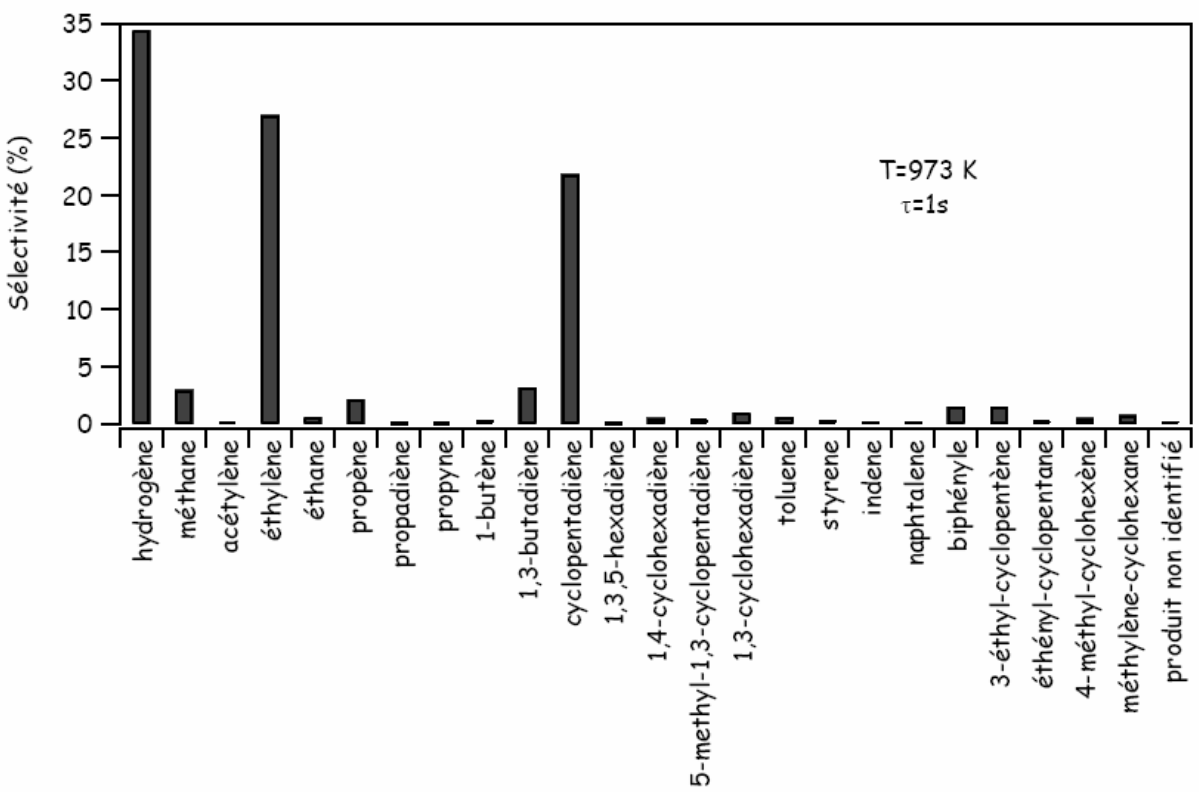


Figure 4 : Distribution des produits de la réaction (T = 973 K et temps de passage de 1s) [*Herbinet (2006a)*].

Selon l'étude expérimentale, la distribution des produits présentée sur la **Figure 4** varie très peu dans la gamme de température et de temps de passage étudiée.

1.2. Mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse du norbornane

Afin de simuler ses résultats expérimentaux, Herbinet (2006a) a développé un mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse pour le norbornane, même si la modélisation du norbornane ne constituait pas l'objectif principal du travail de thèse. Dès lors, ce mécanisme constitue un premier essai à partir duquel nous avons développé un modèle de pyrolyse plus complet.

1.2.1. Mécanisme initial de Herbinet (2006a)

Le logiciel de génération automatique EXGAS ne peut pas être utilisé pour générer automatiquement un mécanisme de pyrolyse de cyclanes polycycliques. Dans le cas du norbornane, le mécanisme de pyrolyse a dû être construit « manuellement », en utilisant une systématique d'écriture identique à celle implantée dans EXGAS. Cette écriture manuelle concerne uniquement les réactions du mécanisme qui ne sont pas incluses dans les bases C_0-C_2 [*Barbé et al. (1995)*] et C_3-C_6 [*Fournet et al. (1999)*]. La base de réaction C_0-C_2, inclus toutes les réactions de radicaux ou molécules constitués de moins de trois atomes de carbone [*Barbé et al. (1995)*]. Cette base est couplée à une base de réaction pour les hydrocarbures insaturés en C_3-C_6 incluant les réactions menant à la formation du benzène [*Fournet et al. (1999)*].

Dans le mécanisme du norbornane initial de Herbinet (2006a), les processus élémentaires génériques suivant ont été écrits :

- les réactions d'amorçage unimoléculaire,
- les réactions de méthathèse,
- les réactions de décomposition par β-scission et les réactions d'isomérisation internes,
- les réactions de terminaison,
- ainsi que les réactions moléculaires et les réactions d'ipso addition.

Les données thermodynamiques et cinétiques associées à la plupart de ces réactions élémentaires sont tirées des travaux de Herbinet et al. (2006b). Les réactions spécifiques de décomposition du norbornane ainsi que les méthodes de détermination des paramètres cinétiques associés proposées par Herbinet (2006a) sont présentés ci-après :

❖ ***Mécanisme primaire : réactions d'amorçage unimoléculaire (cf. chapitre 3)***

Herbinet (2006a) envisage la formation de trois biradicaux par amorçage unimoléculaire (**Figure 5**). Les données thermodynamiques de ces espèces biradicalaires sont calculées à l'aide de la méthode des énergies de liaison.

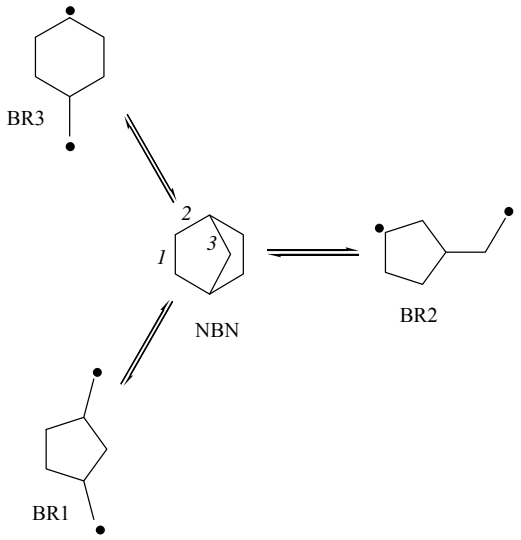


Figure 5 : Réactions d'amorçages unimoléculaire du norbornane.

Dans son étude, les énergies d'activation des ces trois processus ont été estimées à partir des énergies de liaison C-C d'alcanes acycliques correspondants et de la variation de tension de cycle (cf. chapitre 3, **§ 2.2.2**). Cette méthode mène à des énergies d'activation estimées de respectivement 71 kcal/mol pour la coupure de la liaison 3, et de 77 kcal/mol pour les coupures des liaisons 1 et 2.

Nous avons vu au chapitre 3 que cette méthode d'estimation des énergies d'activation conduit à une sous-estimation importante des valeurs par rapport aux calculs CBS-QB3 dans le cas des bicyclanes. En effet, une tension de cycle résiduelle, non négligeable, subsiste dans l'état de transition (TS) à cause d'une conformation défavorable du monocycle hydrocarboné constituant une partie du TS.

Dans ce mécanisme, les réactions de décomposition unimoléculaire des biradicaux par dismutation interne et β-scission des liaisons C-C sont envisagées :

- Dans le cadre des méthodes semi-empiriques, les énergies d'activation (E_a) des réactions de dismutation internes sont estimées en additionnant l'énergie de dismutation entre deux radicaux alkyles (E_D = 1 kcal/mol [*Buda et al. (2005)*]) et la variation de tension de cycle entre le bicycle hydrocarboné modèle du TS et le réactif (ΔTC) (cf . Chapitre 3, **Tableau 20** et **21**). Cette méthode conduit, en général, à une sous-estimation de l'énergie d'activation.
- Les énergies d'activation des réactions de décomposition par β-scission sont estimées différemment selon la taille du cycle hydrocarboné composant le biradical. Le cycle en C_6 est assimilé à un alcane acyclique tandis pour le cycle en C_5, les énergies d'activation sont celles calculées dans notre travail pour les réactions de β-scission des radicaux méthylcyclopentyles et éthylcyclopentyles (cf. **Chapitre 4**, **§ 1.3**).

La **Figure 6** présente toutes les réactions possibles de dismutation internes et de décomposition par β-scission des biradicaux formés par amorçage unimoléculaire. Il est très intéressant de remarquer que les molécules **MA1**, **MA2**, **MA4**, **MA5** et **MA6** ont été quantifiées dans les travaux expérimentaux d'Herbinet (2006a) (**Tableau 1**). De plus, nous avons vu que ces produits de pyrolyse ont été identifiés comme spécifiques à la décomposition thermique du norbornane.

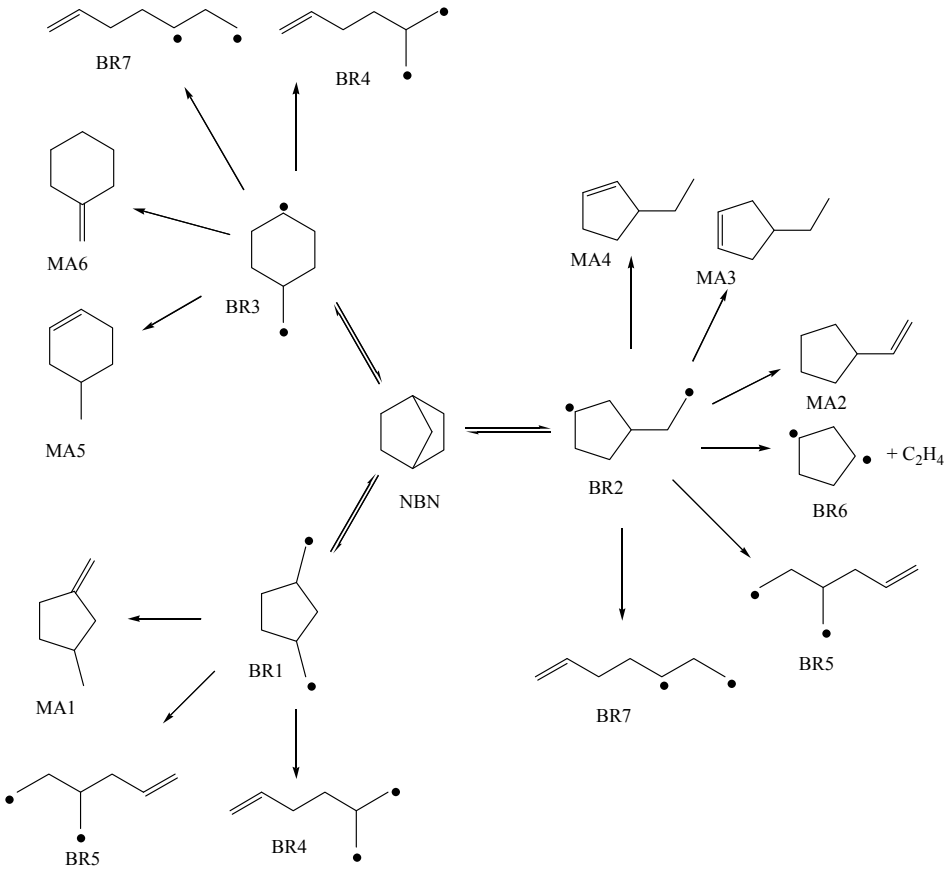


Figure 6 : Réactions de β-scission et de dismutation des biradicaux obtenus par amorçage unimoléculaire du norbornane.

❖ ***Mécanisme primaire : décomposition des radicaux norbornyles (cf. chapitre 4)***

A partir du norbornane, trois radicaux norbornyles différents peuvent être formés par réaction de métathèse avec les radicaux du milieu réactionnel (**Figure 7**). Il est utile de noter que les constantes de vitesse des réactions de métathèse sur le norbornane ont été assimilées à celles équivalentes sur des alcanes acycliques [*Buda et al. (2005)*].

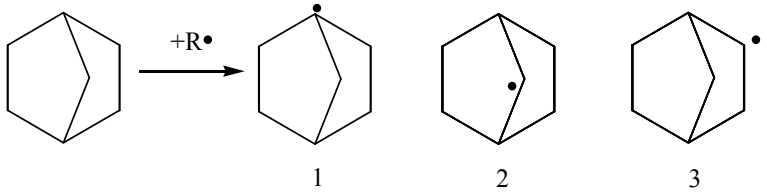


Figure 7 : Radicaux norbornyles obtenus par métathèse sur le norbornane.

Au chapitre 4 nous avons vu que les décompositions par β-scission des radicaux bicycliques sont très complexes et Herbinet (2006a) souligne que les paramètres cinétiques des ces processus ne sont pas connus. Afin d'estimer les énergies d'activation de ces réactions de décomposition par rupture de liaisons C-C, l'auteur a fait la distinction entre les réactions ouvrant le cycle en C_5 du norbornane et celui en C_6. Les énergies d'activation des ouvertures du cycle en C_5 du bicycle sont prise comme équivalentes à celles des ouvertures de cycle *endo* du radical cyclopentyle (environ 33 kcal/mol). Celles des ouvertures du cycle en C_6 du bicycle sont assimilées aux ouvertures de cycle *endo* du radical cyclohexyle (environ 30 kcal/mol).

Nous avons noté au chapitre 4 que cette approche découplant les cycles en C_5 et C_6 du bicycle ne permet pas d'estimer de manière satisfaisante les énergies d'activation des réactions d'ouverture des radicaux norbornyles et mène généralement à une surestimation des énergies d'activation mises en jeu.

❖ ***Réactions de couplage avec le benzène***

L'utilisation du benzène comme solvant oblige à prendre en compte les espèces produites lors de sa décomposition thermique ainsi que leurs réactions sur les composés du milieu réactionnel. Dans le domaine de température de l'étude, le benzène va réagir par métathèse avec des radicaux issus de la décomposition thermique du norbornane pour former des radicaux phényles. Ces radicaux phényles peuvent à leur tour réagir par métathèse sur d'autres molécules du milieu ou réagir par terminaison entre eux (pour former du biphényle) ou avec d'autres radicaux. Ces radicaux peuvent également réagir par addition avec d'autres molécules insaturées du milieu.

En conséquence, Herbinet (2006a) a ajouté à son mécanisme les réactions de métathèse sur le benzène des radicaux H, CH_3, C_2H_5, aC_3H_5 (allyle) en utilisant les paramètres cinétiques proposés par Ziegler et al. (2005). Les réactions de terminaison du radical phényle avec ces petits radicaux ont aussi été prises en compte [*Ziegler et al. (2005)*].

Des réactions de couplage entre le sous-mécanisme du benzène et le mécanisme du norbornane ont finalement été écrites :

- les réactions de métathèse des radicaux phényles sur le norbornane menant à la formation des radicaux norbornyles. Les paramètres cinétiques utilisés pour

ces processus sont basés sur une analogie avec les réactions équivalentes sur des alcanes.

- Les réactions de métathèse des radicaux stabilisés par résonance issus de la décomposition thermique du norbornane sur le benzène qui mènent à la formation de radicaux phényles. La constante de vitesse de ces processus est assimilée à celle de la réaction équivalente du radical allyle sur le benzène [*Ziegler et al. (2005)*]

❖ ***Mécanisme secondaire : Décomposition du 3-éthyl-cyclopentène***

Une analyse des premières simulations de Herbinet (2006a) a montré que le flux principal d'amorçage menait au 3-éthyl-cyclopentène (**MA4**). Dès lors, cet auteur a ajouté à son modèle le mécanisme cinétique détaillé de décomposition thermique du 3-éthyl-cyclopentène qui avait été développé dans son modèle de pyrolyse du tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]décane [*Herbinet et al. (2006b)*].

❖ ***Simulations de Herbinet (2006a)***

Le modèle final de pyrolyse du norbornane de Herbinet et al. (2006a) a été confronté aux résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux. La **Figure 8** présente cette comparaison pour la conversion du norbornane à 933 K, 953 K et 973 K. Pour toutes les comparaisons simulation/expérience de ce chapitre, les points correspondent aux resultats expérimentaux et les courbes aux simulations.

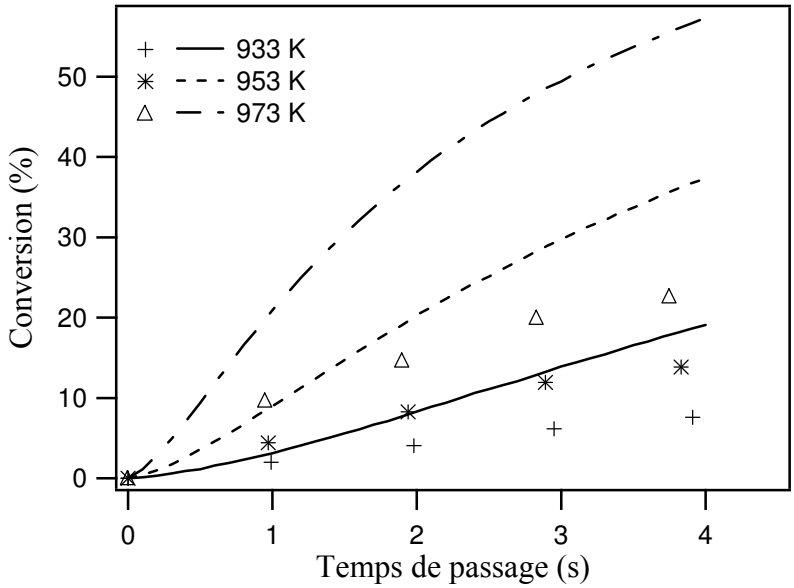


Figure 8 : Conversion du norbornane en fonction du temps de passage à partir du modèle initial de Herbinet (2006a).

Les simulations réalisées à partir du modèle initial de Herbinet et al. (2006a) conduisent à une conversion trop importante du norbornane à toutes les températures considérées. Un tel écart entre expérience et simulation ne permet pas de reproduire de façon satisfaisante la distribution des produits de pyrolyse.

Ces écarts peuvent être dus à plusieurs causes. Une des causes principales est liée aux incertitudes sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions constituant le mécanisme primaire. L'absence de réactions importantes dans le mécanisme peut également être à l'origine d'une telle différence entre expérience et simulation. Nous avons donc travaillé sur le mécanisme de pyrolyse du norbornane selon ces deux axes de recherche. Les données thermodynamiques et cinétiques obtenues dans nos travaux sur l'amorçage d'alcanes mono et poly cycliques et sur les réactions de β-scission des radicaux alkyles mono et poly cycliques ont été prises en compte dans le mécanisme de pyrolyse du norbornane. Les réactions de décomposition d'espèces formées en quantités importantes dans les simulations et non traitées dans le mécanisme initial ont également été ajoutées.

1.2.2. Mécanisme de la pyrolyse du norbornane

Ce paragraphe présente les modifications et ajouts apportés au mécanisme initial de la pyrolyse du norbornane de Herbinet (2006a). L'ensemble de ces corrections conduisent au modèle final obtenu dans ce travail. Le mécanisme complet est présenté en Annexe 2.

1.2.2.1. Réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane

Les paramètres suivants, obtenus au chapitre 3 sur les amorçages unimoléculaires du norbornane, ont été pris en compte dans le mécanisme :

- les données thermodynamiques calculées au niveau CBS-QB3 ($\Delta_f H°$, S° et $C_p°$) du norbornane, des biradicaux formés et des molécules issues des réactions de dismutation interne des biradicaux (**Chapitre 3**, **Tableau 22**),
- les constantes de vitesse calculées d'ouverture de cycle du norbornane par amorçage unimoléculaire,
- les énergies d'activation calculées des réactions de dismutation interne des biradicaux,
- les facteurs préexponentiels des constantes de vitesse des réactions d'isomérisation interne ont été calculés à partir de la formule de O'Neal [*Brocard et al. (1983), équation (3.19)*],
- La voie de formation de MA1 à partir de BR1 (BR1 → BR15 → MA1, cf. **Chapitre 3**, **Figure 25**) a été globalisée sous la forme BR1 → MA1. L'énergie d'activation associée à ce processus global est prise comme celle de l'étape limitante BR1 → BR15.

Les paramètres cinétiques associés aux réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane, utilisés dans le modèle final, sont présentés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Paramètres cinétiques utilisés pour les réactions d'amorçage et de dismutation interne liés au norbornane, présentées sur la Figure 6 (500 ≤ T ≤ 2000 K). Unités : cm^3, s, kcal, mol.

Réaction	A	n	E
NBN ⇌ BR1	$7{,}24.10^{13}$	0,947	81,29
NBN ⇌ BR2	$1{,}95.10^{14}$	0,835	81,79
NBN ⇌ BR3	$4{,}37.10^{13}$	0,754	78,97
BR1 → MA1	$3{,}20.10^{9}$	1	36,3
BR2 → MA2	$3{,}30.10^{9}$	1	8,2
BR2 → MA3	$3{,}30.10^{9}$	1	5,4
BR2 → MA4	$3{,}30.10^{9}$	1	3,6
BR3 → MA5	$3{,}8.10^{10}$	1	7,8
BR3 → MA6	$1{,}9.10^{10}$	1	10,1

1.2.2.2. Réactions de transfert et de propagation

❖ ***Réactions de β-scission***

Les données thermodynamiques et cinétiques associées aux réactions de décomposition par β-scission des radicaux norbornyles ont été prises en compte dans le mécanisme (**Chapitre 4**, **Tableau 20**). La **Figure 9** rappelle ces réactions dont les constantes de vitesse correspondantes sont présentées dans le **Tableau 3**.

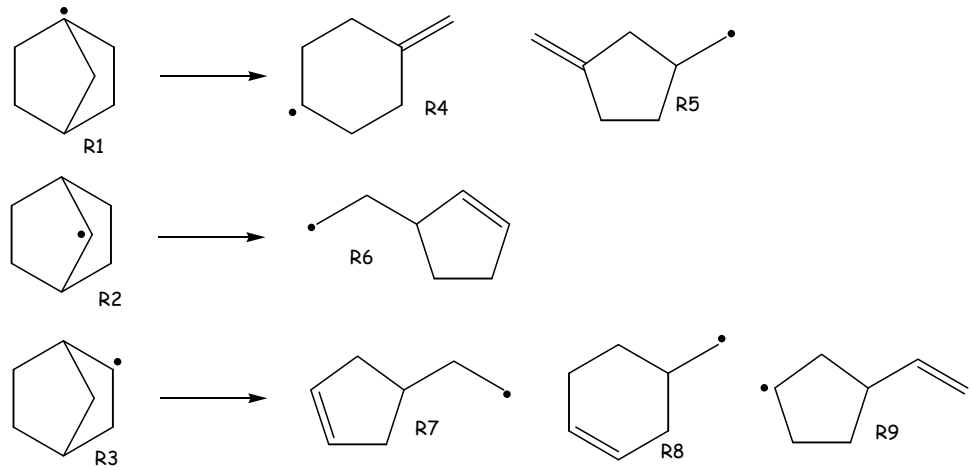
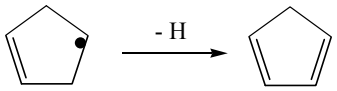


Figure 9 : Radicaux norbornyles et radicaux produits par décomposition par β-scission des radicaux norbornyles.

Tableau 3 : Paramètres cinétiques utilisés pour les réactions de décomposition par β-scission des radicaux norbornyles présentées sur la Figure 9 (500 ≤ T ≤ 2000 K). Unités : cm^3, s, kcal, mol.

Réaction	A	n	E
R1 → R4	$6{,}76.10^{12}$	0,366	26,00
R1 → R5	$4{,}27.10^{12}$	0,511	23,97
R2 → R6	$7{,}41.10^{12}$	0,492	24,94
R3 → R7	$4{,}79.10^{12}$	0,380	23,74
R3 → R8	$5{,}89.10^{12}$	0,270	27,70
R3 → R9	$1{,}55.10^{12}$	0,397	34,48

Etant donné que notre étude des réactions de β-scission des radicaux cycloalkyles a montré que les coupures de liaisons C-H pouvait être concurrentes des coupures C-C sur une large gamme de températures, nous avons pris en compte ces processus dans le mécanisme pour les réactions les plus faciles. Les réactions de rupture de liaisons C-H ont donc été ajoutées pour tous les radicaux pour lesquels ce processus mène à la formation de molécules stabilisées par résonance. Par exemple la réaction suivante :



Les énergies d'activation de ces processus de coupure C-H ont été estimées à partir de la corrélation d'Evans-Polanyi établie au chapitre 4 : $E_a = 12{,}3 + 0{,}70\ \Delta_r H°$. Les facteurs préexponentiels sont quant à eux estimés à partir de corrélations entre structure et réactivité basée sur des données de la littérature [*Buda et al. (2005)*]. Cette estimation conduit à une valeur de $A = 1{,}5.10^{13}$ par atome d'hydrogène pouvant être arraché. Finalement, 19 réactions de coupure C-H ont été écrites et ajoutées au modèle (cf. **Annexe 2**).

Les analyses de sensibilité ont montré a posteriori que les réactions de décomposition de **R17** (**Figure 9**) par β-scission jouaient un rôle très important sur la consommation du norbornane ainsi que sur la formation du cyclopentadiène qui est un des trois produits principaux détecté expérimentalement avec l'hydrogène et l'éthylène (**Figure 4**). Nous avons donc déterminé, au niveau de calcul CBS-QB3, les voies de décomposition du radical **R7** jusqu'à la formation du cyclopentadiène (**Figure 10**).

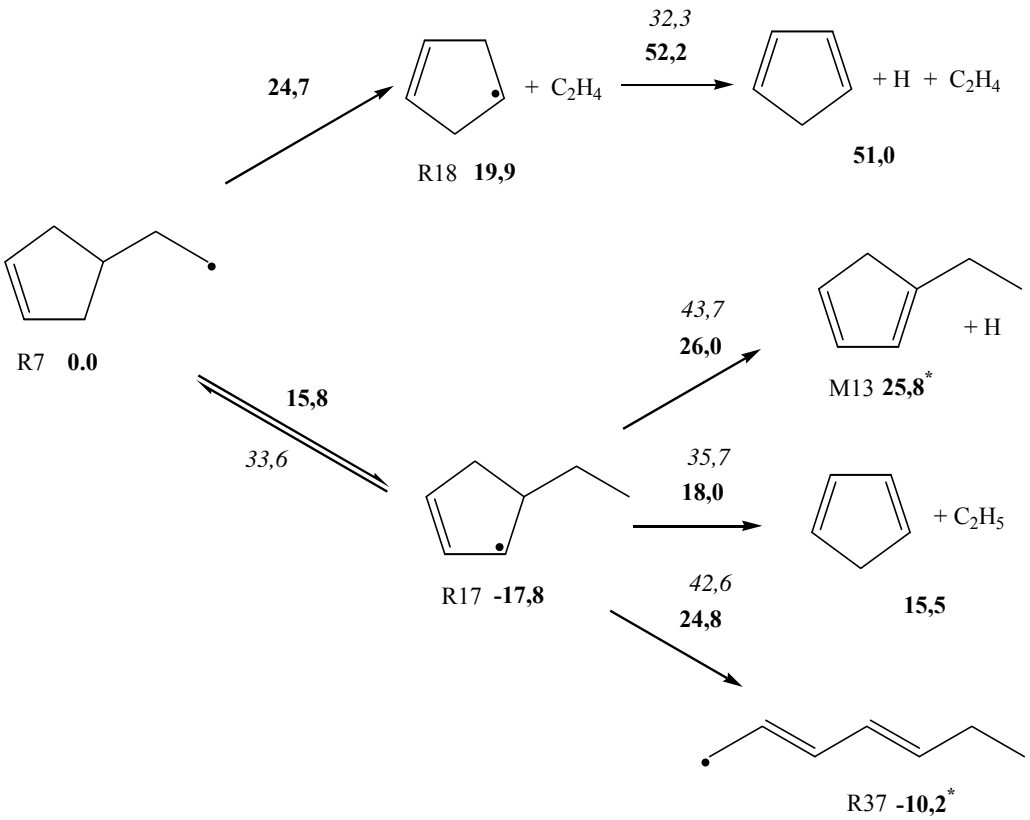


Figure 10 : Voies de décomposition du radical R7 par β-scission et isomérisation. Les enthalpies de réaction et les énergies d'activation (en gras) sont calculées au niveau CBS-QB3 (à 298,15 K, en kcal/mol) et sont présentées par rapport au radical R7. Les valeurs en italiques sont les énergies d'activation relatives respectivement à R18 et R17. *Enthalpies de réaction calculées avec THERGAS [*Muller et al. (1995*] à 298 K.

On constate sur le schéma de décomposition obtenu que les voies de formation du cyclopentadiène sont les plus favorables en énergie. La coupure de liaison C-C par β-scission du radical **R7** conduit à **R18** et à l'éthylène. Le radical **R18** peut réagir à sont tour par coupure d'une liaison C-H pour former le cyclopentadiène. Ce processus met en jeu une énergie d'activation de 32,3 kcal/mol. Le radical **R7** peut également mener au radical stabilisé par résonance **R17,** par isomérisation, via un état de transition bicyclique. Cette réaction implique une énergie d'activation plus faible que celle de la coupure du substituant menant à **R18** et C_2H_4 **(**15,8 kcal/mol contre 26,3 kcal/mol). Trois réactions de β-scission peuvent être envisagées pour décomposer **R17** :

- la rupture de liaison C-H (**R17 → M13 + H**), menant à la molécule de 1-méthyl-1,3-cyclopentadiène qui met en jeu une barrière d'activation de 43,7 kcal/mol,
- la coupure du substituant menant au cyclopentadiène et au radical éthyle constitue la β-scission la plus favorable et implique une énergie d'activation de 35,7 kcal/mol,
- l'ouverture du cycle menant au radical **R37** dont la barrière d'activation est élevée (42,6 kcal/mol) par rapport à la réaction de coupure du substituant.

La réaction mettant en jeu l'énergie d'activation la plus faible (33,6 kcal/mol) par rapport à **R17** est la réaction d'isomérisation conduisant à nouveau à **R7**.

Etant donné les différentes voies de décomposition du radical **R17** pouvant mener au cyclopentadiène (**CPD**) et à l'éthylène (le radical éthyle va se décomposer rapidement en éthylène en libérant un atome H), deux des trois principaux produits de pyrolyse détectés expérimentalement, il n'est pas surprenant que les réactions de décomposition de **R17** soient très sensibles par rapport à la conversion du réactif et à la formation du cyclopentadiène. Les constantes de vitesse utilisées dans le mécanisme cinétique du norbornane sont présentées dans le **Tableau 4**. Pour la réaction d'isomérisation (**R7 → R17**) le facteur préexponentiel a été calculé à partir de la formule de O'Neal [*Brocard et al. (1983), équation (3.19)*]. Ceux des réactions de β-scission sont estimés à partir de corrélations entre structure et réactivité basées sur des données de la littérature [*Buda et al. (2005)*].

Tableau 4 : Paramètres cinétiques utilisés pour les réactions de décomposition du radical R7 présentées sur la Figure 10 (500 ≤ T ≤ 2000 K). Unités : cm^3, s, kcal, mol.

Réaction	A	n	E
R7 → R18 + C_2H_4	$2{,}00.10^{13}$	0	24,7
R18 → CPD + H	$6{,}40.10^{13}$	0	32,3
R7 → R17	$6{,}60.10^{9}$	1	15,8
R17 → M13 + H	$3{,}20.10^{13}$	0	43,7
R17 → CPD + C_2H_5	$1{,}30.10^{13}$	0	35,7
R17 → R37	$2{,}00.10^{13}$	0	42,6

❖ ***Réactions de métathèse***

Une différence importante (**Tableau 5**) entre les enthalpies de formation des radicaux norbornyles calculées dans notre travail et celles calculées par Herbinet (2006a) nous a conduit à reconsidérer certains paramètres cinétiques associées aux réactions de métathèse du modèle initial. Les valeurs élevées d'enthalpie de formation des radicaux norbornyles, issues de nos calculs, ne permettent plus d'utiliser les corrélations entre structure et réactivité tabulées pour les alcanes [*Buda et al. (2005)*]. En effet, en utilisant les valeurs de métathèse pour les alcanes, les valeurs élevées de $\Delta_fH°$ des radicaux norbornyles conduisent à des réactions de métathèse fortement endothermiques où la valeur de $\Delta_rH°$ devient supérieure à l'énergie d'activation. Les énergies d'activation des processus inverses sont alors fortement négatives ! Cet effet est du aux valeurs importantes des énergies de liaison C-H calculées pour le norbornane par rapport aux alcanes acycliques (**Chapitre 4**, **§ 1.5**).

Tableau 5 : Comparaison entre les enthalpies de formation des radicaux norbornyles calculées dans notre travail et celle proposées par Herbinet (2006a) (à 298K, en kcal/mol).

Radical norbornyle	$\Delta_fH°$ ce travail	$\Delta_fH°$ Herbinet (2006a)
	41,23	31,80
	38,48	30,70
	34,60	31,96

✓ *Réactions de métathèse des radicaux H et CH_3 sur le norbornane*

Dans le but d'assurer la cohérence entre les énergies d'activation et les enthalpies de réaction des processus de métathèse des radicaux H et CH_3, les énergies d'activation des constantes de vitesse de ces réactions importantes ont été réévaluées à partir des enthalpies de réaction ($\Delta_rH°_{298}$) issues de nos calculs et de la corrélation de type Evans-Polanyi proposée par Dean et Bozzelli (2000) pour ces processus : $E = E_{ref} - f(\Delta_rH°_{ref,298} - \Delta_rH°_{298})$. Ces auteurs proposent les paramètres présentés dans le **Tableau 7** pour estimer les constantes de vitesse de métathèse des radicaux H et CH_3 sur des alcanes. Grâce à cette relation qui corrèle les enthalpies de réaction et les énergies d'activation, il existe une cohérence entre ces deux grandeurs. Il est utile de noter que cette relation ne s'applique, dans le cas des radicaux hydrocarbonés, qu'à H et CH_3 et ne peut être utilisée pour des radicaux hydrocarbonés de plus grande taille comme le cyclopentadiènyle.

Tableau 6 : Paramètres proposés par Dean et Bozzelli (2000) pour estimer les constantes de vitesse des réactions de métathèse de H et CH_3 sur des alcanes.

Radical	A	n	E_{ref} (kcal/mol)	$\Delta_rH°_{ref}$ (kcal/mol)	*f*
H	$2{,}4.10^8$	1,5	7,4	-3,1	0,65
CH_3	$8{,}1.10^5$	1,87	10,6	-3,7	0,65

Les constantes de vitesse des réactions de métathèse des radicaux H et CH_3 sur le norbornane, estimées à partir des paramètres de Dean et Bozzelli (2000), du nombre d'atome H pouvant être arraché et des enthalpies de réaction calculées dans notre travail, sont présentées dans le **Tableau 8**.

Tableau 7 : Paramètres cinétiques utilisés pour les réactions de métathèse des radicaux H et CH_3 sur le norbornane. Unités : cm^3, s, kcal, mol.

Réaction	A	n	E
NBN + H → R1 + H_2	$4{,}8.10^8$	1,5	11,7
NBN + H → R2 + H_2	$4{,}8.10^8$	1,5	7,14
NBN + H → R3 + H_2	$1{,}92.10^9$	1,5	5,75
NBN + CH_3 → R1 + CH_4	$1{,}62.10^6$	1,87	14,76
NBN + CH_3 → R2 + CH_4	$1{,}62.10^6$	1,87	13,0
NBN + CH_3 → R3 + CH_4	$6{,}48.10^6$	1,87	8,78

Un examen rapide des constantes de vitesse montre que les métathèses de H et CH_3 sur le norbornane menant à la formation de **R3** sont plus faciles que celles conduisant à **R1** et **R2**. Cet effet s'observe d'une part sur les facteurs préexponentiels dont les valeurs sont plus élevées pour les métathèses menant à **R3** que pour celles menant à **R1** et **R2**. Ceci est dû au fait que, pour former **R3**, 8 atomes d'hydrogène équivalents peuvent être arrachés contre 2 seulement pour former **R1** et **R2**. On constate également que les énergies d'activation correspondantes sont moins élevées pour former **R3** que **R1** et **R2**. La plus grande stabilité de **R3** par rapport à **R1** et **R2** (cf. **Tableau 5**) conduit à une enthalpie de réaction plus basse et donc à une énergie d'activation moins élevée dans le cas des métathèses conduisant à **R3**.

✓ *Réactions de métathèse des radicaux cyclopentadiènyles sur le norbornane*

Les réactions de métathèse du radical stabilisé cyclopentadiènyle sur le norbornane ont été écrites et ajoutées au mécanisme. Ces réactions sont très importantes étant donné la grande quantité de cyclopentadiène dans le milieu réactionnel. Les paramètres cinétiques associés varient selon que l'atome d'hydrogène arraché par le radical est lié à un atome de carbone secondaire (formation de **R2** et **R3**) ou tertiaire (formation de **R1**). Le **Tableau 6** présente les paramètres cinétiques de Buda et al. (2005) pour les réactions de métathèses avec de gros ($C_n > C_3$) radicaux stabilisés par résonance (noté Y•), proposés dans le cas des alcanes. Les constantes de vitesse modifiées pour le cas du norbornane, basées sur celles de Buda et al. (2005), sont également présentées.

Tableau 8 : Paramètres cinétiques utilisés pour les réactions de métathèse du radical cyclopentadiènyle (cC_5H_5) sur le norbornane. Unités : cm^3, s, kcal, mol.

Réaction	*Constante de vitesse pour les métathèses de Y• sur un alcane proposée par Buda et al. (2005)*			*Constante de vitesse modifiée pour les métathèses de Y• sur le norbornane*		
	A	n	E	A	n	E
NBN + cC_5H_5 → R1 + CPD	1,6	3,3	17,17	4	3,3	24,17
NBN + cC_5H_5 → R2 + CPD	1,6	3,3	18,17	4	3,3	22,41
NBN + cC_5H_5 → R3 + CPD	1,6	3,3	18,17	4	3,3	20,17

Etant donné les différences d'enthalpie de formation des radicaux norbornyles entre le calcul CBS-QB3 et le calcul de THERGAS, d'environ respectivement 9 ; 8 et 3 kcal/mol pour **R1**, **R2** et **R3**, les énergies d'activation des réactions de métathèse menant aux radicaux correspondants ont été augmentées de 7 ; 4 et 2 kcal/mol et les facteur préexponentiels ont été multiplié par un facteur 2,5. Ces modifications sur A et E ont été définies à partir de la réaction inverse d'arrachage d'un atome H allylique du cyclopentadiène par un radical alkyle, grâce aux relations thermocinétiques.

✓ *Réactions de métathèse des radicaux phényles sur le norbornane*

Parmi les trois réactions de métathèse possibles du radical phényle sur le norbornane seule celle menant à la formation du radical norbornyle R3, le plus stable, (**Tableau 5**) a été réécrite. Les paramètres cinétiques utilisés pour cette réaction sont ceux proposés par Park et al. (2001) lors de leur étude de la réaction *néo-pentane + phényle → néopentyle + benzène*. Deux raisons justifient le fait de ne considérer que la voie de formation menant à R3 : les données cinétiques de Park et al. (2001) ne s'appliquent plus pour les réactions de métathèse menant aux radicaux R1 et R2 étant donné les valeurs élevées des énergies de liaison C-H associées à la formation de ces radicaux qui sont dès lors moins favorables thermodynamiquement ; les analyses des résultats de simulation ont montré *a posteriori* que les réactions de métathèse des radicaux phényle sur le norbornane jouaient un rôle négligeable par rapport aux autres flux de consommation du réactif par métathèse, notamment par H et CH_3.

Tableau 9 : Paramètres cinétiques utilisés pour la réaction de formation de R3 par métathèse du radical phényle sur le norbornane [*Park et al. (2001)*]. Unités : cm^3, s, kcal, mol.

Réaction	A	n	E_a
NBN + phényle → R3 + benzène	$1,56.10^{11}$	0	3,83

1.2.2.3. Consommation de produits moléculaires

Les réactions de décomposition de certains produits primaires, non traitées dans le mécanisme initial de Herbinet et al. (2006a), ont été ajoutées au mécanisme de pyrolyse du norbornane :

✓ *Consommation du cyclopentadiène*

Les réactions de consommation du cyclopentadiène ont été ajoutées au modèle initial. Ces réactions de consommation ainsi que les paramètres cinétiques et thermodynamiques associés sont tirées du modèle d'oxydation du toluène proposé par Bounaceur et al. (2005). Les réactions considérées sont les suivantes :

- les réactions de métathèse des radicaux H, CH_3 et C_3H_5 (allyle) sur le cyclopentadiène (CPD),
- la terminaison entre le radical cyclopentadiènyle et le radical méthyle menant à la formation du méthylcyclopentadiène,
- les réactions de métathèse sur le méthylcyclopentadiène,
- la formation du fulvène à partir des radicaux méthylcyclopentadiènyles et la décomposition de celui-ci en benzène.

✓ *Consommation du cyclohexadiène*

Les voies de consommation du cyclohexadiène ont été ajoutées au mécanisme étant donné qu'aux températures considérées celui-ci mène rapidement au benzène. Les réactions de consommation du 1,3 et du 1,4-cyclohexadiène ainsi que les constantes thermodynamiques et cinétiques associées sont tirées du modèle d'oxydation du toluène de Bounaceur et al. (2005).

✓ *Formation du toluène, du styrène et du biphényle*

Bien que le toluène, le styrène et le biphényle soient détectés dans l'étude expérimentale de la pyrolyse du norbornane de Herbinet (2006a) (**Figure 4**), les réactions du modèle initial ne permettaient pas de former ces espèces. A partir du modèle d'oxydation du toluène de Bounaceur et al. (2005), les réactions de formation et de consommation du toluène ainsi que les processus de formation du styrène et du biphényle ont été insérés dans le mécanisme de pyrolyse du norbornane (cf. Annexe 2).

✓ *Consommation d'autres produits moléculaires*

Les réactions détaillées de consommation de 4-méthylcyclohexène (**Tableau 1**) issu de l'amorçage du norbornane ont été ajoutées au mécanisme :

- Pour l'amorçage unimoléculaire, la décomposition du 4-méthylcyclohexène en 1,3-butadiène et propène a été considérée selon un mécanisme rétro Diels-Alder. La constante de vitesse utilisée pour ce processus est celle proposée par

Tsang (1986). La réaction moléculaire d'élimination de H_2 a également été écrite en utilisant les paramètres cinétiques de Dayma et al. (2003).

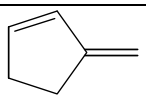
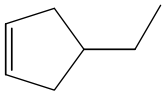
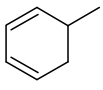
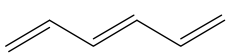
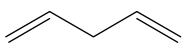
- Les réactions de métathèses des petits radicaux et des radicaux stabilisés par résonance sur le 4-méthylcyclohexène, ainsi que les réactions de décomposition des radicaux produits ont été écrites. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques de ces processus sont tirés des corrélations proposées par Buda et al. (2005).

Des réactions de consommation de molécules formées en quantités importantes ont également été ajoutées. L'écriture des voies de consommation de ces molécules consiste à considérer pour chacune d'elles les réactions suivantes :

- les réactions d'amorçage unimoléculaire ou de décomposition par réactions moléculaires de type rétro-Diels-Alder et éliminations de H_2 pour les molécules de type cycloalcène,
- les réactions de métathèse avec les radicaux H, CH_3, C_2H_5, C_3H_5, cyclopentadiènyle et phényle,
- les réactions de β-scission des radicaux formés.

Les données thermodynamiques et cinétiques utilisées sont basées sur des données de la littérature ou sur les corrélations entre structure et réactivité proposées par Buda et al. (2005) et Touchard et al. (2005). Les énergies d'activation des réactions de décomposition par β-scission sont calculées à partir de la corrélation d'Evans Polanyi établie au chapitre 4 (**Chapitre 4**, **Figure 18**). Les molécules dont les réactions de décomposition ont été ajoutées sont présentées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10 : Produits moléculaires dont les réactions de consommation ont été ajoutées au mécanisme de pyrolyse du norbornane.

Nom de référence de la molécule dans le mécanisme	Structure
M1	
MA3	
M20	
M5	
C5H8-14	

L'ensemble des modifications et ajouts au mécanisme initial de Herbinet (2006a), énumérées dans ce paragraphe, conduisent **au modèle final de pyrolyse du norbornane** (209 espèces et 497 réactions) obtenu dans notre travail qui est présenté dans l'**Annexe 2**. Ce modèle final peut dès lors être confronté aux résultats expérimentaux de Herbinet et al. (2007).

1.2.3. Résultats des simulations et discussion

Etant donné les incertitudes expérimentales sur la conversion du norbornane aux températures les plus basses de l'étude de Herbinet (2006a), nos comparaisons entre expériences et simulations sont effectuées pour les températures les plus élevées (933 K à 973 K). A partir du modèle décrit précédemment, les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel PSR de CHEMKIN II [*Kee et al. (1993)*] dont une brève description est présentée dans l'**Annexe 3**. La **Figure 11** présente la conversion du norbornane en fonction du temps de passage.

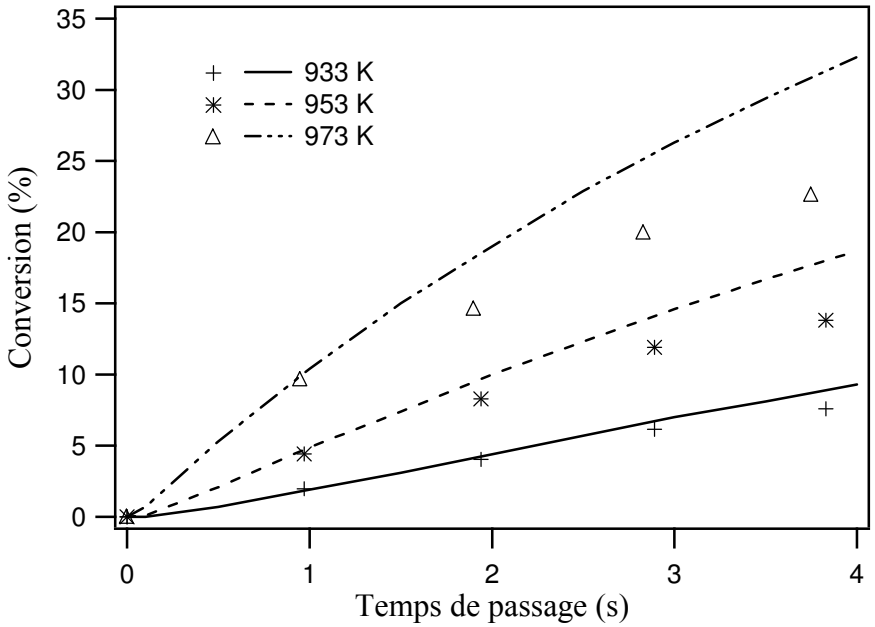


Figure 11 : Conversion du norbornane en fonction du temps de passage.

D'après la **Figure 11** on constate un bon accord entre simulation et expérience pour toutes les températures, pour des conversions du réactif inférieures à environ 15%. Un écart plus important de 6 à 9 % absolu est observé entre la simulation et l'expérience à 973 K.

Comme nous l'avons déjà noté, Herbinet et al. (2006a) calculent la conversion du norbornane à partir de leurs résultats expérimentaux, en faisant le rapport entre la masse de produits en sortie du réacteur et la masse de réactif en entrée [*équation 5.1*]. Pour être efficace, ce calcul suppose que le bilan massique, comparant la masse totale des hydrocarbures en sortie du réacteur à la masse des hydrocarbure y entrant, soit le plus complet possible. Aux plus fortes conversions, il existe une incertitude plus importante sur la conversion calculée selon cette méthode car de nombreux produits n-aires formés ne sont pas pris en compte. Parmi ces hydrocarbures, certains sont quantifiés mais ne sont pas utilisés dans le calcul de la conversion (toluène, styrène, indène naphtalène et biphényle) et d'autres ne sont pas quantifiables (benzène formé à partir du norbornane, hydrocarbures plus lourds non détectés et dépôt de pyrocarbone par exemple). D'après Herbinet et al. (2006a), cette approche reste fiable pour des conversions modérées.

La deuxième méthode de calcul de conversion envisagée par Herbinet et al. (2006a) consiste à calculer la masse de réactif convertie par différence entre la masse de réactif qui

entre dans le réacteur m_R^E et la masse qui en sort m_R^S. Dans ce cas, l'expression de la conversion, notée X', est :

$$X' = \frac{m_R^E - m_R^S}{m_R^E} \tag{5.2}$$

Cette méthode est efficace pour des conversions élevées mais présente une incertitude importante aux conversions les plus basses car il est difficile, dans ces conditions, de déterminer de manière précise expérimentalement m_R^E et m_R^S. La **Figure 12** présente l'évolution de la fraction molaire de norbornane en fonction du temps de passage (τ). Pour la lisibilité de la figure, les trois profils de températures sont présentés sur des graphiques séparés.

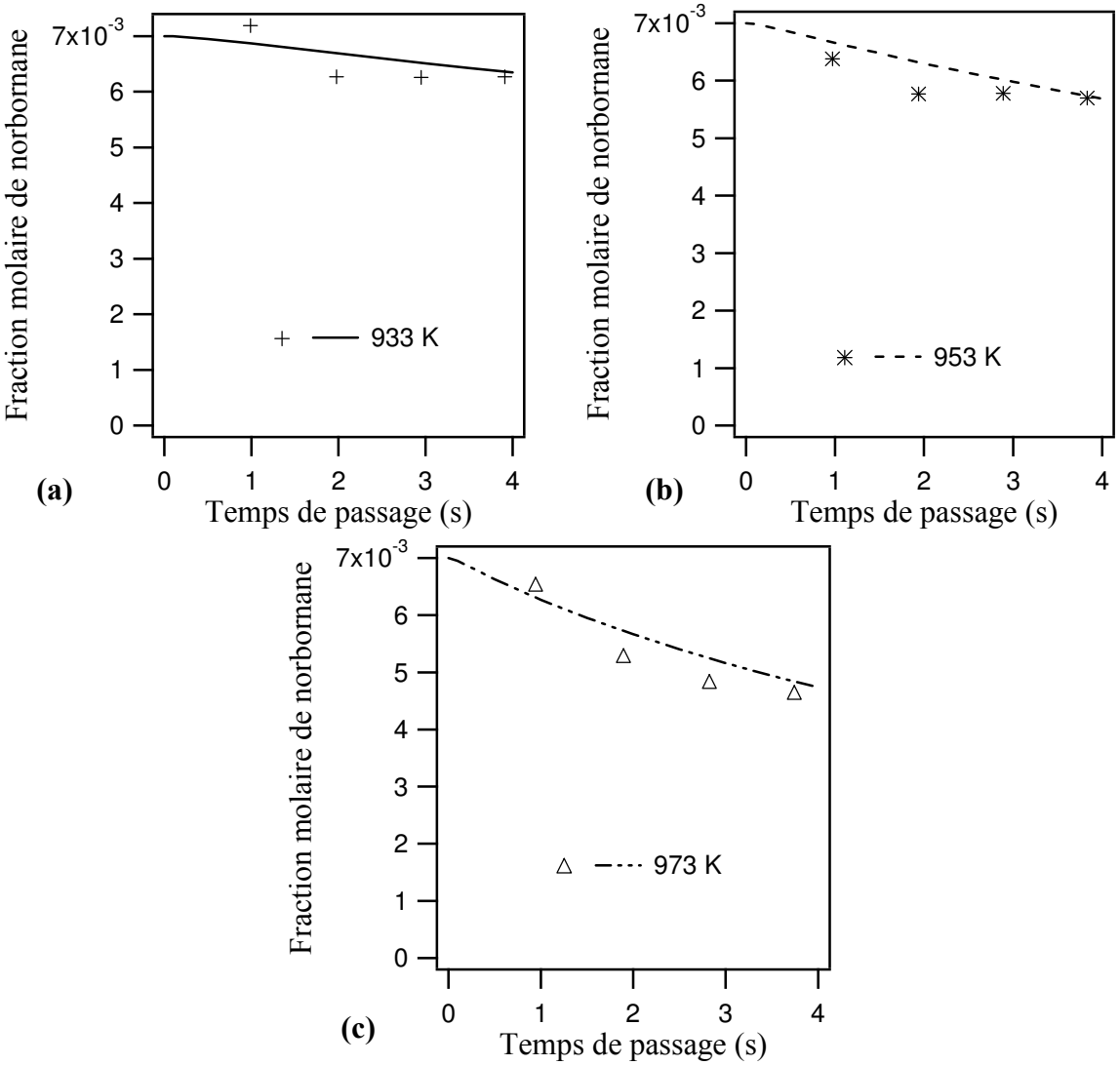


Figure 12 : Fraction molaire du norbornane en fonction du temps de passage pour trois températures : (a) 933 K, (b) 953 K et (c) 973 K.

Un accord satisfaisant est observé entre expérience et simulation surtout pour les conversions les plus élevées c'est-à-dire à 973 K et pour des temps de passage de 3 et 4 secondes à 933 et 953 K.

Etant données les incertitudes expérimentales détaillées précédemment, un accord globalement satisfaisant est observé entre les valeurs expérimentales et celles issues des simulations. Les fractions molaires obtenues à partir du modèle de pyrolyse du norbornane sont confrontées à celles mesurées expérimentalement (**Figure 13)** pour les produits principaux, c'est-à-dire H_2, l'éthylène et le cyclopentadiène, et de petites molécules hydrocarbonées telles que le méthane, l'éthane et le propène.

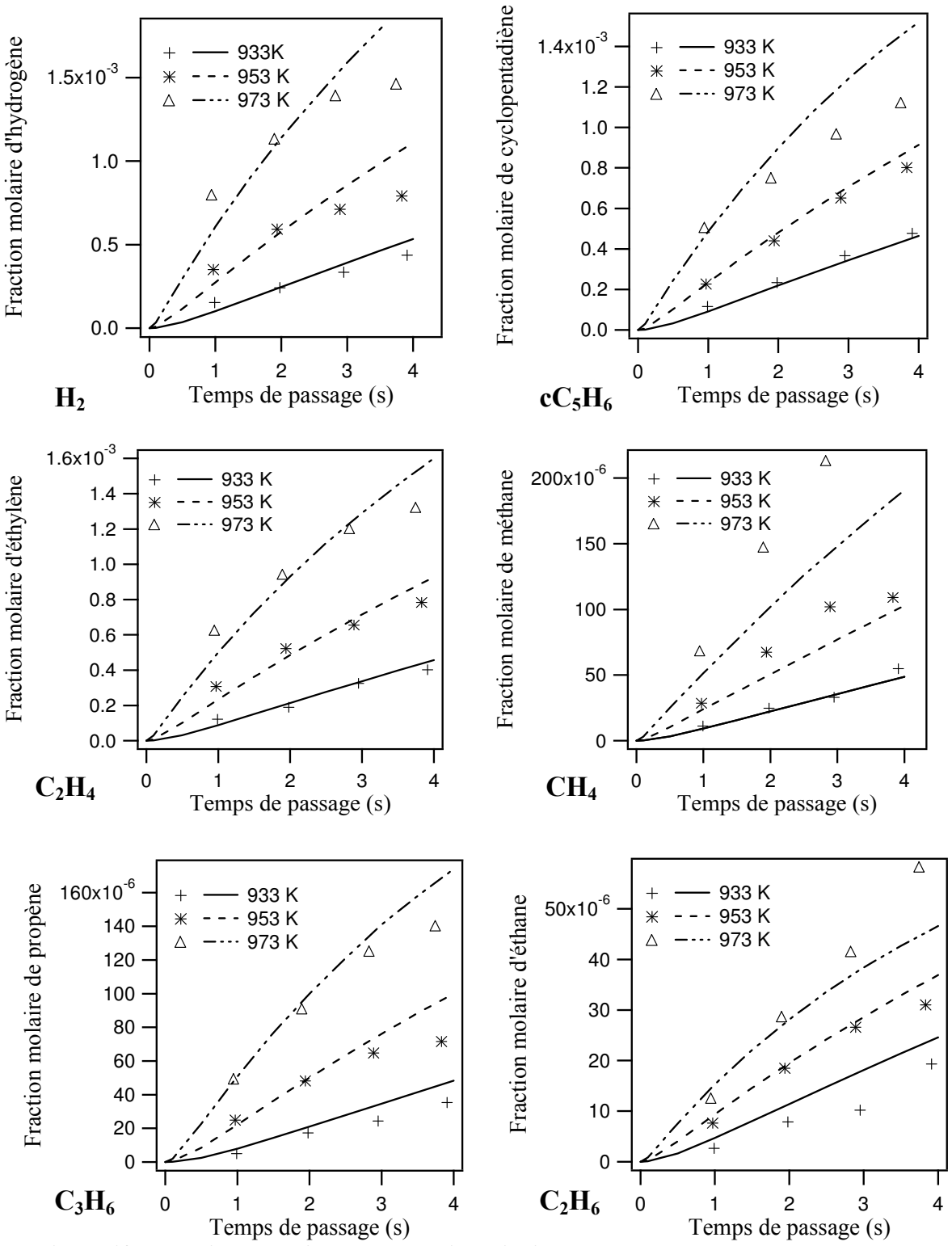


Figure 13 : Fractions molaires des produits principaux et des espèces hydrocarbonées les plus légères en fonction du temps de passage.

Le modèle reproduit de façon satisfaisante les principales espèces quantifiées expérimentalement. Les fractions molaires simulées de méthane sont sous-estimées à 953 K et 973 K pour les temps de passage les plus importants.

Les fractions molaires simulées et expérimentales d'hydrocarbures plus lourds tels que le 1,3-butadiène, le toluène, le biphényle et le méthylcyclopentadiène sont comparées sur la **Figure 14**.

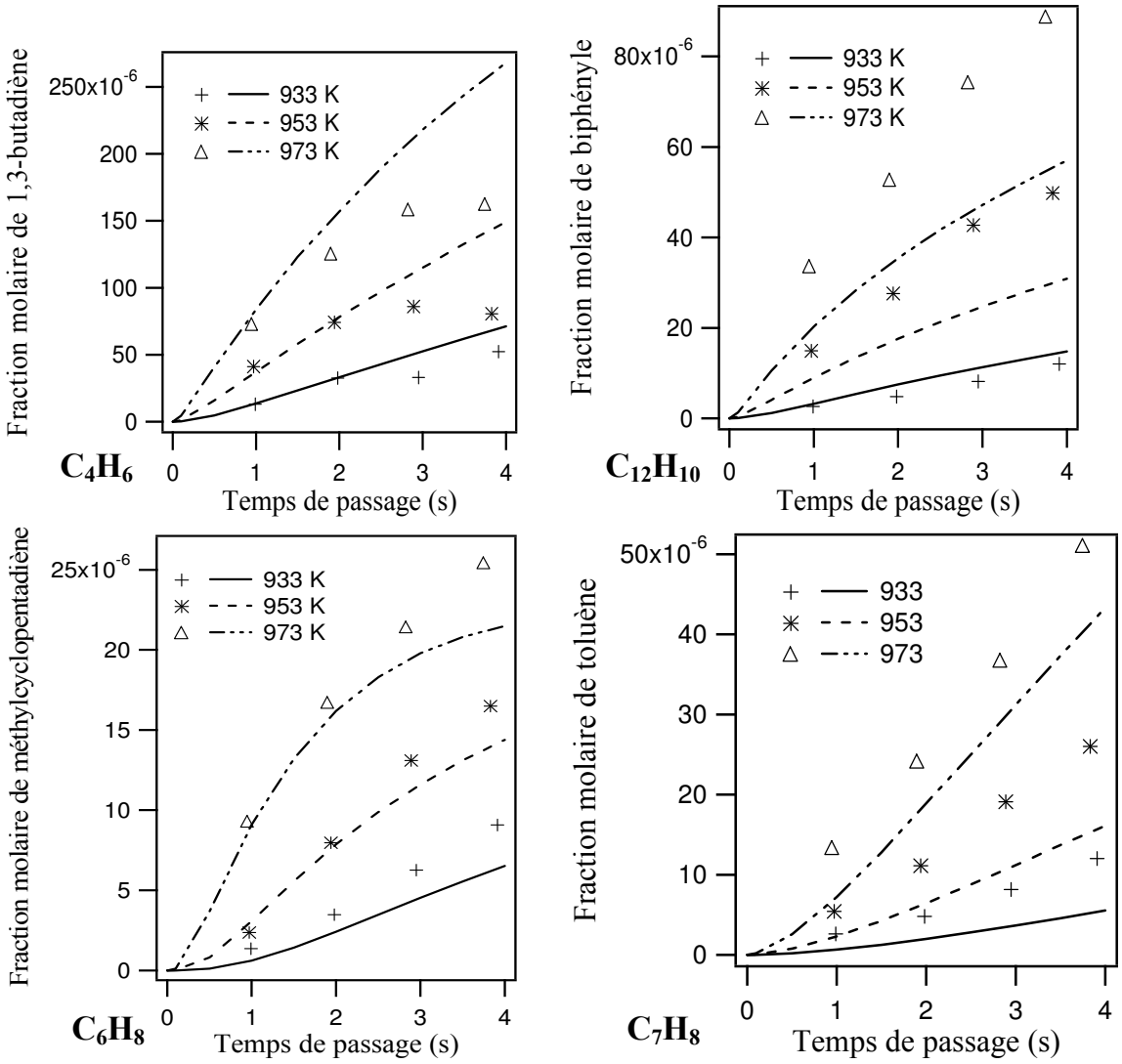


Figure 14 : Fractions molaires des produits hydrocarbonées lourds en fonction du temps de passage.

On constate un bon accord entre simulation et expérience pour le 1,3-butadiène et le méthylcyclopentadiène. En revanche, les fractions molaires simulées de biphényle et de toluène sont un peu sous-estimées, par rapport aux résultats expérimentaux, pour les températures et les temps de passage les plus élevés.

Le modèle de pyrolyse du norbornane, développé dans ce travail, permet de représenter globalement de façon satisfaisante les profils de fractions molaires en fonction du temps de passage du réactif et des principaux produits détectés expérimentalement.

Un point intéressant soulevé dans l'étude de Herbinet (2006a) concerne la mise en évidence expérimentale de produits primaires d'amorçage tels que le 3-éthylcyclopentène (MA4), l'éthénylcyclopentane (MA2), le 4-méthylcyclohexène (MA5) et le méthylène-cyclohexane (MA6) (**Tableau 1**). Les fractions molaires expérimentales de ces espèces sont comparées à celles simulées sur la **Figure 15**. Etant donné les incertitudes sur l'identification expérimentale de ces espèces, les profils sont représentés en regroupant les différents isomères produits par dismutation interne du biradical BR2 (MA2, MA3 et MA4) et du biradical BR3 (MA5 et MA6) (**Figure 6**).

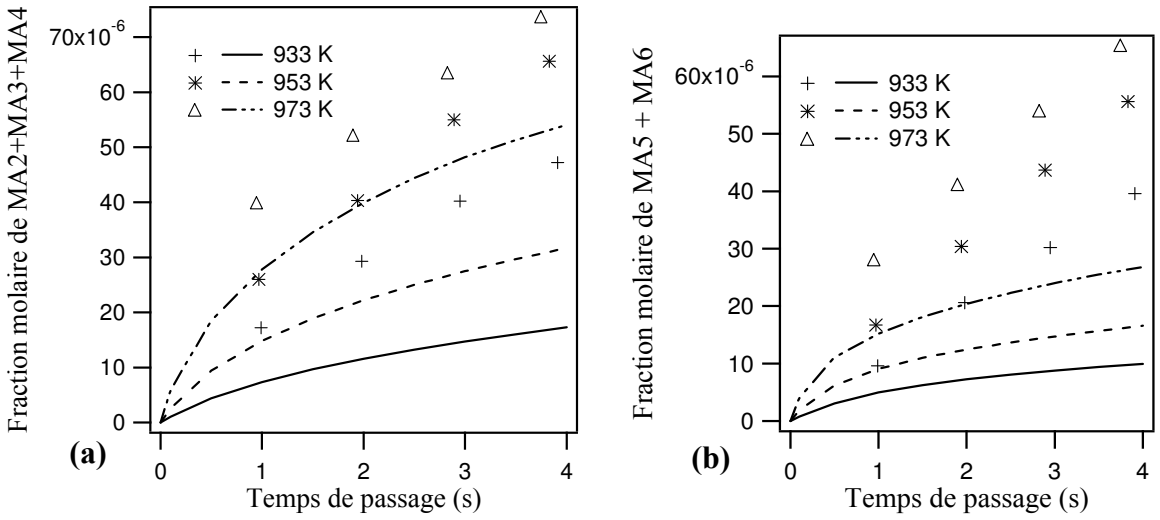


Figure 15 : Fractions molaires des produits primaires d'amorçage formés par dismutation interne de BR2 (a) et de BR3 (b), en fonction du temps de passage.

Malgré une différence observée, entre simulation et expérience, d'un facteur environ 1,5 pour la **Figure 15a** et compris entre 2 et 4 pour la **Figure 15b**, le modèle reproduit le profil des produits primaires de façon qualitative. Cet écart peut être dû à l'absence de réactions n-aires qui ne serait pas prise en compte dans le mécanisme. Il est également possible que l'identification de plusieurs produits de pyrolyse soit sujette à caution. Par exemple, Herbinet (2006a) détecte, en quantité non négligeable par rapport aux produits d'amorçage, une molécule identifiée comme le 1-méthyl,3-méthylène-cyclopentane (MA1). Nos simulations ne conduisent qu'à une faible quantité (environ 2000 moins que l'expérience à 933 K pour τ = 1s) de ce produit primaire d'amorçage qui semble difficile à former selon les voies de décomposition de BR1 établies dans notre étude au chapitre 3 (**Chapitre 3**, **§ 2.1.2**). A moins que cette molécule ne puisse être formée à partir de réactions non prises en compte dans le mécanisme cinétique, il semble donc difficile, dans l'état actuel du modèle, de former MA1 en quantité équivalente à celles des autres produits d'amorçage.

1.2.4. Analyse des résultats

L'analyse des résultats a été effectuée grâce à deux fonctions du logiciel CHEMKIN II : l'analyse de flux et l'analyse de sensibilité. L'analyse de flux permet de mettre en évidence les principales voies de consommation et de formation des espèces impliquées dans le mécanisme tandis que l'analyse de sensibilité permet de souligner l'influence d'une ou de plusieurs réactions sur l'évolution de la concentration d'une espèce donnée [*Kee et al. (1993)*].

1.2.4.1. Analyse des flux

L'analyse de flux a été effectuée à 953 K pour un temps de passage de 1s. Dans ces conditions la conversion du norbornane est de 4,4 %. Les principales voies de consommation du réactif sont présentées sur la **Figure 16**. Les pourcentages qui figurent sur ce diagramme représentent la part relative de chacune des réactions de consommation de l'espèce considérée.

- ✓ **Réactions d'amorçage unimoléculaire**

L'analyse de flux permet de mettre en évidence l'importance des réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane : 14,1% du réactif est consommé par ces réactions qui conduisent, dans des proportions différentes, à deux biradicaux : 8,2% des amorçages unimoléculaires conduisent au radical BR2 et 5,9% conduisent au radical BR3.

Ces biradicaux ne réagissent ensuite que par dismutation interne menant à la formation des produits primaires d'amorçage. Les espèces issues de la décomposition de ces produits d'amorçage sont de natures différentes selon la molécule considérée, ce qui a des conséquence sur la réactivité.

Le radical BR3 conduit principalement au 4-méthylcyclohexène (MA5) qui se décompose très majoritairement par des réactions moléculaires. A partir de MA5, le propène et le 1,3-butadiène sont formés par un processus de type rétro Diels-Alder et le méthylcyclohexadiène et H_2 sont produits par une réaction d'élimination de H_2. Cette voie d'amorçage conduit principalement à la formation de molécules et non de radicaux qui pourraient réagir à leur tour dans le milieu réactionnel. Cet amorçage est important du point de vue de la sélectivité car il constitue une voie de formation prépondérante du propène (33,5% du flux total de production de propène) dans le mécanisme, qui est un des huit produits principaux détecté dans l'étude de Herbinet (2006a) (**Figure 4**). La voie de décomposition de MA5 menant à la formation du 1,3-butadiène, mesuré expérimentalement dans les mêmes proportions que le propène, contribue de façon importante à la production de celui-ci (20% du flux total de production).

Le radical BR2 conduit à la formation de molécules d'éthylcyclopentène (MA3 et MA4) selon un processus de dismutation interne. Le produit primaire d'amorçage majoritairement formé (67 ,9% du flux de consommation de BR2) est MA4 qui se décompose à sont tour par amorçage unimoléculaire menant à la formation du radical cyclopentènyle (R15) et du radical éthyle. Cette voie d'amorçage secondaire mène donc à la formation de deux radicaux qui vont rapidement se décomposer par β-scission (R15 → cyclopentadiène + H et $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$) et favoriser la formation de radicaux H très réactifs. Le second produit d'amorçage MA3 mène également à la formation du radical éthyle via une étape supplémentaire de formation du radical R17 par métathèse. A partir de BR2, les produits formés dans le mécanisme secondaire, via la décomposition des produits d'amorçage MA3 et MA4, sont ceux détectés expérimentalement dans des quantités importantes : cyclopentadiène et éthylène.

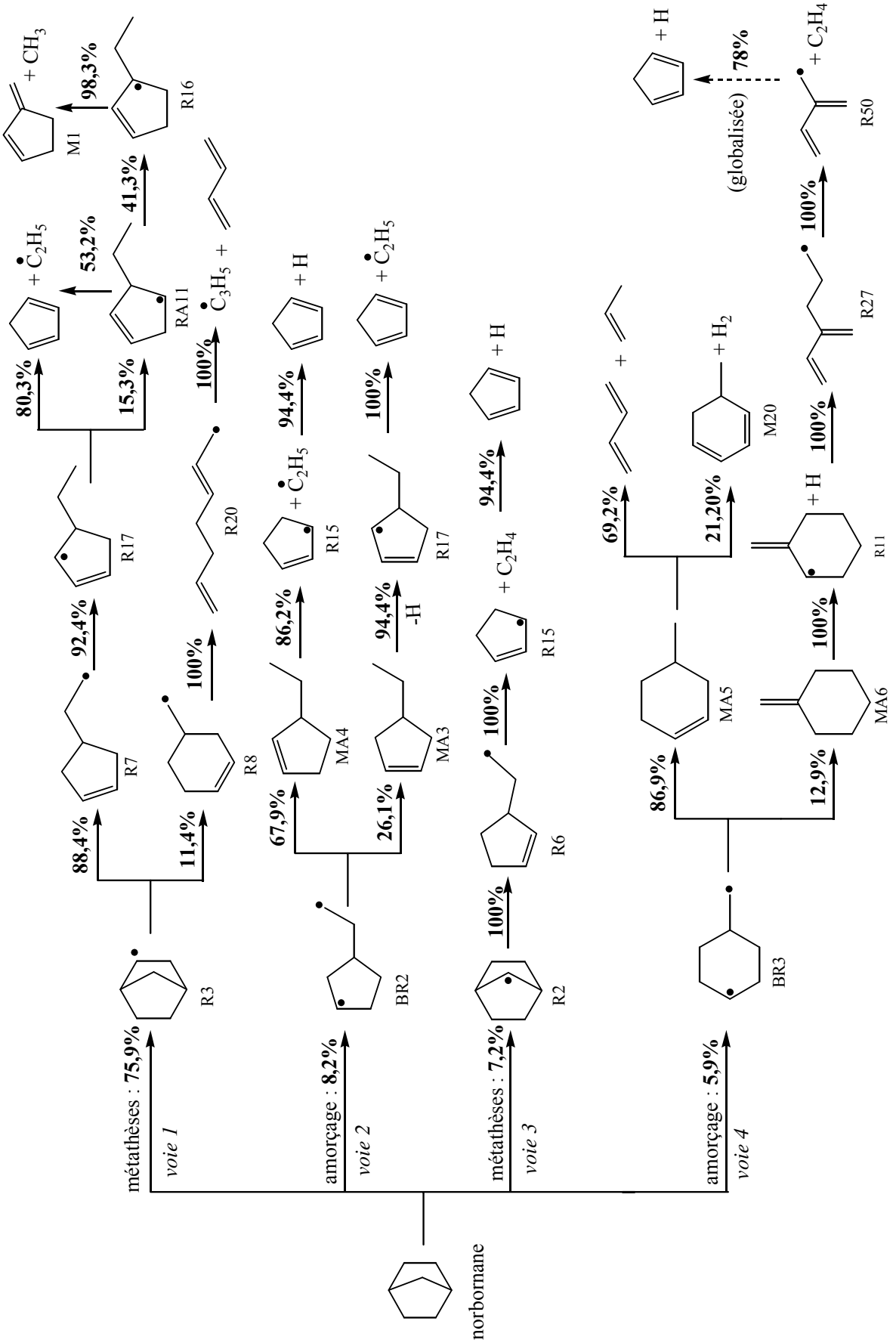


Figure 16 : Principales voies de décomposition du norbornane (T = 953 K, τ = 1s) correspondant à une conversion calculée de 4,4%.

✓ **Réactions de métathèse**

Le norbornane est principalement consommé par métathèse avec des petits radicaux (H, CH_3, allyle) et avec le radical cyclopentadiènyle (*voies 1 et 3*). Ces réactions conduisent à la formation de deux radicaux norbornyles (R3 et R2). La proportion des réactions de consommation du norbornane menant au radical R3 est très importante par rapport à celles menant au radical R2. Cette différence s'explique par la plus grande stabilité de R3 comme cela a déjà été mentionné dans ce chapitre au **§ 1.2.2.2**.

L'ouverture du radical bicyclique R3 par β-scission mène principalement (via R7) à la formation du cyclopentadiène et du radical éthyle en réagissant par isoméristion interne (R7 → R17). Le radical éthyle se décompose à son tour en éthylène en libérant un atome d'hydrogène. La réaction de β-scission de R17 contribue à 63,7 % du flux total de production du cyclopentadiène et à 85,5% du flux total de production des radicaux éthyles. Le radical R17 peut également s'isomériser pour produire le radical RA11 dont la décomposition constitue la voie principale de formation des radicaux méthyles (63% du flux total de production de CH_3), qui en réagissant par métathèse avec le norbornane, le benzène et le cyclopentadiène, produisent du méthane qui est un des huit produits principaux détectés expérimentalement (**Figure 4**). La seconde voie d'ouverture du bicycle R3 conduit au radical R8 dont la décomposition par β-scission constitue la voie principale de formation de butadiène (79,9% du flux total de production de 1,3-C_4H_6) et du radical allyle (99,8% du flux total de production de C_3H_5). Les radicaux allyles réagissent quant à eux principalement par métathèse, pour former du propène, ou par terminaison conduisant au 1,5-hexadiène.

Les réactions de métathèse sur le norbornane menant à la formation du radical R2 constituent un flux moins important que celles formant le radical R3. La voie de consommation de R2 conduit exclusivement à l'éthylène et au radical cyclopentènyle qui à son tour forme le cyclopentadiène par rupture de liaison C-H.

A 953 K, parmi l'ensemble des réactions de métathèse sur le norbornane, celles avec le radical H sont les plus importantes (67,6%), suivies de respectivement, celles avec le radical cyclopentadiènyle (5,8%), le radical CH_3 (4,9%), le radical allyle (3,4%) et le radical éthyle (1,4%). La quantité importante de cyclopentadiène dans le milieu réactionnel explique l'importance des radicaux cyclopentadiènyle sur la réactivité.

1.2.4.2. Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité sur les réactions de consommation du norbornane est présentée sur la **Figure 17**. Les coefficients issus de l'analyse de sensibilité indiquent de quelle façon les constantes de vitesse de chaque réaction affectent la concentration en norbornane. Ainsi, pour une réaction particulière, un coefficient négatif traduit une diminution de la concentration en norbornane lors de l'augmentation de la constante de vitesse associée. Cette analyse montre que sept réactions influencent de manière importante la conversion du réactif. Parmi ces réactions, on dénombre trois réactions de métathèse, deux réactions d'amorçage unimoléculaire, une réaction de dismutation interne et une réaction de décomposition par β-scission.

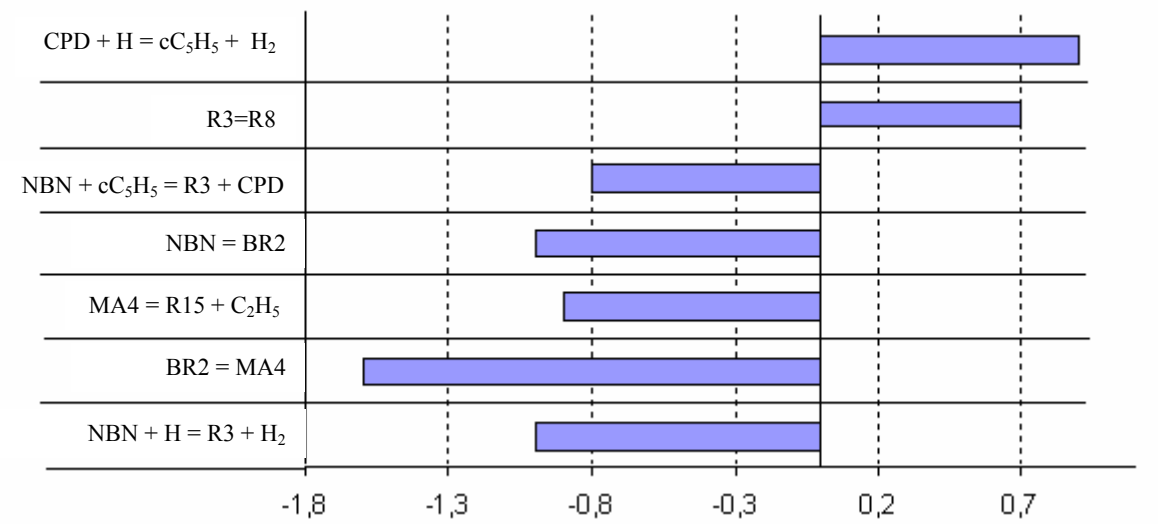


Figure 17 : Analyse de sensibilité des réactions de consommation du norbornane, à 953 K, pour un temps de passage de 1s.

On constate d'abord que la consommation du norbornane est fortement contrôlée par la réaction d'amorçage unimoléculaire conduisant à BR2 (NBN = BR2) et par la dismutation interne du biradical formé menant à la formation de MA4 (BR2 = MA4). L'amorçage unimoléculaire du produit primaire d'amorçage MA4 influence également de manière importante la consommation du réactif. D'après l'analyse de sensibilité, ces réactions ont un effet promoteur sur la consommation du réactif. Ceci ne semble pas étonnant car cette voie d'amorçage unimoléculaire du norbornane, menant à MA4 qui à son tour se décompose par amorçage unimoléculaire, constitue l'enchaînement de réactions menant à la formation des premiers radicaux cyclopentènyle et éthyle qui peuvent libérer facilement des radicaux H très réactifs.

Les réactions de métathèse des radicaux H et cyclopentadiènyles (cC_5H_5) sur le norbornane, conduisant à la formation de R3, ont également un effet promoteur sur la consommation du réactif. En effet, R3 mène très majoritairement aux radicaux éthyles et méthyles qui favorisent la réactivité.

Selon la **Figure 17,** deux réactions possèdent un effet inhibiteur sur la consommation du réactif. Les réactions de métathèse de H sur le cyclopentadiène, formant le radical cyclopentadiényle et H_2 ont un effet inhibiteur sur la consommation du norbornane car dans cette réaction, des radicaux H très réactifs sont consommés menant à la formation de radicaux stabilisés cyclopentadiènyle très peu réactifs. La réaction de décomposition par β-scission du radical R3 en radical R8 tend à inhiber la consommation du norbornane car la décomposition du radical R8 conduit exclusivement à des espèces peu réactives telles que le 1,3-butadiène et le radical allyle stabilisé par résonance. De plus, la réaction R3 → R8 concurrence la réaction R3 → R7 qui mène à la formation de C_2H_5 et donc d'atomes H très réactifs.

L'analyse de sensibilité met en évidence l'importance des réactions d'amorçage unimoléculaire sur la conversion du norbornane.

1.3. Conclusion sur la pyrolyse du norbornane

Dans ce travail, un modèle cinétique détaillé de pyrolyse du norbornane a été développé pour reproduire les valeurs expérimentales obtenues en réacteur auto-agité par jets gazeux par Herbinet (2006a).

Un accord global très satisfaisant est observé entre les fractions molaires obtenues par simulation et les résultats expérimentaux.

L'analyse cinétique du mécanisme met en évidence le rôle prépondérant joué par les réactions d'amorçage sur la consommation du norbornane. Le flux de consommation principal du norbornane s'effectue par des réactions de métathèse des radicaux H, CH_3, C_2H_5, aC_3H_5 et cC_5H_5 sur celui-ci et mènent principalement à la formation du radical norbornyle R3. L'ouverture de ce radical bicyclique par β-scission conduit principalement à la formation de radicaux éthyles et méthyles via le radical R7 et dans une moindre mesure au radical allyle et au 1,3-butadiène par l'intermédiaire du radical R8. Ce chemin réactionnel constitue la voie principale de formation de toutes les espèces détectées expérimentalement en quantité importante : cyclopentadiène, éthylène (à partir de l'éthyle), propène (à partir de l'allyle), méthane (à partir du méthyle) et 1,3 butadiène.

La voie d'amorçage unimoléculaire du norbornane, conduisant au biradical BR3 puis à MA5, contribue également de manière décisive au flux de production de 1,3-butadiène et de propène via la décomposition de MA4 par un mécanisme réactionnel de type rétro Diels-Alder.

L'analyse cinétique du mécanisme de pyrolyse du norbornane met en évidence l'importance d'une détermination précise des paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions des alcanes cycliques et l'apport considérable des méthodes de la chimie quantique. Une déviation importante, due à la tension de cycle, entre la chimie des alcanes acycliques et celle des alcanes cycliques a été observée tout au long de ce travail de thèse et les conséquences de cet écart sont mises en exergue dans l'analyse cinétique du modèle de pyrolyse du norbornane :

- Les réactions d'amorçage unimoléculaire jouent un rôle décisif sur la consommation du norbornane. L'étude de ces réactions au chapitre 3 a montré la difficulté induite par la structure bicyclique pour estimer les énergies d'activation d'ouverture du norbornane à l'aide des méthodes semi-empiriques. C'est également le cas pour les réactions de dismutation interne menant à la formation des produits primaires d'amorçage via des états de transition bicycliques. Nos calculs permettent de décrire efficacement ces voies sensibles et d'améliorer la conversion ainsi que la sélectivité des produits dans les simulations.
- Les données thermodynamiques calculées au niveau CBS-QB3 pour les radicaux norbornyles mènent à une valeur de $\Delta_fH°$ de R3 plus faible que pour R1 et R2. Cet effet favorise la formation de R3 dans nos simulations. L'estimation des enthalpies de formation à l'aide de méthodes basées sur des corrélations entre structure et réactivité conduit à des $\Delta_fH°$ équivalents pour les trois radicaux norbornyles. La formation de R3 ne serait donc pas favorisée dans les simulations utilisant ces données et conduiraient à une large sous-estimation de cette voie de consommation.

- Comme la décomposition de R3 par β-scission constitue la voie principale de consommation du norbornane, il est très important de décrire correctement le ratio entre les deux radicaux formés par ouverture de R3 : R7 et R8 (**Figure 16**). La formation de R7 favorise la réactivité tandis que la formation de R8 possède un effet inhibiteur sur la conversion du norbornane. Cependant, la décomposition de R8 par β-scission est également décisive sur la formation de radicaux allyles (donc de propène) et de 1,3-butadiène. L'apport des calculs est ici considérable car nous avons vu au chapitre 4 la complexité des réactions d'ouverture de cycle des radicaux bicycliques et la difficulté d'estimer les paramètres thermodynamiques et cinétiques associés par des méthodes de type structure/réactivité.
- Les calculs quantiques permettent également de déterminer les chemins réactionnels les plus favorables pour des réactions sensibles où la structure bicyclique de l'état de transition rend difficile l'estimation semi-empirique de l'énergie d'activation.

L'ensemble des résultats des chapitres sur les amorçages unimoléculaires de cyclanes mono et poly cycliques et sur la décomposition de radicaux mono et poly cycloalkyles a été utilisé dans le modèle de pyrolyse du norbornane. De nombreux paramètres cinétiques et thermodynamiques calculés sont utilisés pour décrire des réactions sensibles sur la conversion du norbornane et sur la sélectivité des produits et permettent la validation du mécanisme.

Références du Chapitre 5

Barbé et al. (1995)
P. Barbé, F. Battin-Leclerc, G.M. Côme, *J. Chim. Phys.*, **92**, 1666 (1995)

Bounaceur et al. (2005)
R. Bounaceur, I. Da Costa, R. Fournet, F. Billaud, F. Battin-Leclerc, *Int. J. Chem. Kin.*, **37**, 25 (2005)

Brocard et al. (1983)
J.C. Brocard, F. Baronnet, H.E. O'Neal *Combust. Flame*, **52**, 25 (1983)

Buda et al. (2005)
F. Buda, R. Bounaceur, V. Warth P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc , *Combust. Flame,* **142,**170 (2005)

Buda (2006)
F. Buda, *Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures*, Thèse INPL (2006)

Burwell et al. (1957)
R.L. Burwell, B.K.C. Shim, H.C. Rowlinson, *J. Am. Chem. Soc.,* **79**, 5142 (1957)

Dayma et al. (2003)
G. Dayma, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, *Int. J. Chem. Kinet.*, **35**, 273 (2003)

Dean et Bozzelli et al. (2000)
A.M. Dean, J.W. Bozzelli, *Combustion chemistry of nitrogen,* in Gas-Phase Combustion Chemistry, W.C. Gardiner, Jr., Springer-Verlag New York, Inc. (2000)

Desty et Whyman (1957)
D.H. Desty, B.H.F. Whyman, *Analytical Chemistry*, **29**, 320 (1957)

Fournet et al. (1999)
R. Fournet, J.C Baugé, F. Battin-Leclerc*, Int. J. Chem. Kin.*, **30**, 361 (1999)

Herbinet (2006a)
O. Herbinet, *Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane*, Thèse de l'I.N.P.L., Nancy (2006)

Herbinet et al. (2006b)
O. Herbinet, B. Sirjean, R. Bounaceur, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, P.M. Marquaire, *J. Phys. Chem. A,* **110**, 11298 (2006)

Herbinet et al. (2007)
O. Herbinet, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc, R. Fournet, P.M. Marquaire, *Energy & Fuels*, **21**, 1406 (2007)

Kee et al. (1993)
R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, CHEMKIN II. *A Fortran Chemical Kinetics Pakage for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*. Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B (1993)

Muller et al. (1995)
C. Muller, V. Michel, G. Scacchi G.M.Côme, *J. Chim. Phys.* **92**, 1154 (1995)

Park et al. (2001)
J. Park, S. Gheyas, M.C. Lin, *Int. J. Chem. Kinet.*, **33**, 64 (2001)

Sirjean et al. (2007)
B. Sirjean, F. Buda, H. Hakka, P.A. Glaude, R. Fournet, V. Warth, M.F. Ruiz-Lopez, *Proc. Combustion Inst.*, **31**, 277 (2007)

Touchard et al. (2005)
S. Touchard, F. Buda, G. Dayma, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, *Int. J. Chem. Kin.,* **37**, 451 (2005)

Tsang (1986)
W. Tsang, *J.Phys. Chem.*, **90,** 414 (1986)

Ziegler et al. (2005)
I. Ziegler, R. Fournet, P.M. Marquaire, *J. Anal. Appl. Pyro.*, **73**, 212 (2005)

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de thèse était d'utiliser les approches de la chimie quantique pour comprendre la réactivité des hydrocarbures cycliques et déterminer les grandeurs thermodynamiques et cinétiques pour leurs réactions unimoléculaires. Il s'agissait également de construire un modèle cinétique complexe de combustion pour une molécule de la famille des cyclanes en utilisant les résultats théoriques en complément des méthodes semi-empiriques.

Une méthodologie a été mise au point pour déterminer de façon précise les grandeurs thermodynamiques et cinétiques mises en jeu dans les réactions de décomposition unimoléculaire des hydrocarbures cycliques.

La méthode composite CBS-QB3 a été choisie pour calculer les énergies électroniques des espèces envisagées dans les schémas réactionnels. Les résultats des calculs théoriques ont été analysés de façon systématique : la nature des espèces optimisées (intermédiaire stable ou état de transition) a été vérifiée à partir des fréquences de vibration, les densités de spin et la contamination de spin des espèces à couches ouvertes ont été contrôlées, un calcul de type IRC a été entrepris au niveau B3LYP/6-31G(d) sur tous les états de transition.

Une modification à la méthode CBS-QB3 a été proposée pour décrire les biradicaux singulets possédant des centres radicalaires séparés par au moins un groupe CH_2 dans une approche de symétrie de spin brisée. Cette nouvelle méthode a été établie pour des biradicaux hydrocarbonés saturés et validée pour des biradicaux insaturés et hétéroatomiques. Elle permet d'une part de reproduire les écarts singulet-triplet calculés avec une méthode multidéterminantale et d'autre part de reproduire les enthalpies de formation estimées à partir de la méthode des énergies de liaison. Cette modification qui étend de façon importante les champs d'application de la méthode CBS-QB3 a été publiée dans le journal *Chemical Physics Letters* [*Sirjean et al. (2007a)*].

A partir des résultats au niveau CBS-QB3 les données thermodynamiques et cinétiques ont été déterminées en utilisant plusieurs méthodes de traitement des résultats bruts issus du calcul théorique :

- la contribution des rotors libres et empêchés à l'entropie a été prise en compte par un traitement de rotors,
- les enthalpies de formation ont été calculées à l'aide de la méthode des réactions isodesmiques,
- l'enthalpie de réaction isodesmique a été prise en compte dans le calcul des énergies d'activation utilisées dans la théorie de l'état de transition,
- l'effet tunnel a été pris en compte pour les réactions impliquant les atomes d'hydrogène,
- les constantes de vitesse k ont été calculées à plusieurs températures à partir de la théorie de l'état de transition,
- les données cinétiques ont été obtenues en ajustant une loi d'Arrhenius modifiée à trois paramètres sur les valeurs de k calculées sur un domaine de température donné.

Les résultats obtenus à partir de cette méthodologie ont systématiquement été comparés aux valeurs de la littérature. Lorsque celles-ci n'étaient pas disponibles, les données calculées dans le cadre de ce travail ont été comparées à des estimations basées sur les méthodes semi-empiriques de type additivité de groupe et corrélations entre structure et réactivité. Etant donné l'accord satisfaisant généralement observé entre nos calculs et les valeurs de la littérature, il apparaît que la méthodologie développée dans ce travail permet d'obtenir des grandeurs thermodynamiques et cinétiques suffisamment précises pour être utilisées avec confiance dans les mécanismes cinétiques détaillés de combustion.

Cette méthode a été utilisée pour explorer les voies de décomposition unimoléculaire d'hydrocarbures cycliques ainsi que les paramètres thermocinétiques associés. Les processus élémentaires suivants, mis en jeu dans les mécanismes de pyrolyse et d'oxydation de cyclanes, ont été étudiés :

- les réactions d'amorçage unimoléculaire de cyclanes (ouverture de cycle et dismutations internes des biradicaux formés) et les réactions de décomposition des cycloalcènes,
- les réactions de décomposition des radicaux cycloalkyles par β-scission (processus haute température) et les réactions d'isomérisation des radicaux peroxycycloalkyles (formés suite à l'addition des radicaux cycloalkyles sur l'oxygène, à basse température) pour les cycles en C_5 et C_6, suivis des réactions de formation des éthers cycliques.

Nous avons étudié de façon systématique les réactions d'amorçage unimoléculaire d'alcanes monocycliques tels que le cyclobutane, le cyclopentane et le cyclohexane et d'un alcane bicyclique : le norbornane (bicyclo[2.2.1]heptane). Cette étude met en évidence la validité d'un mécanisme biradicalaire pour les processus d'amorçage unimoléculaire. Lorsque c'était possible, les grandeurs thermodynamiques et cinétiques obtenues ont été comparées avec les données de la littérature disponibles avec globalement un bon accord.

Nous avons montré que dans le cas des réactions d'ouverture du cycle des monocyclanes, la quasi totalité de la tension de cycle disparaissait dans l'état de transition et que seules subsistaient des interactions assimilables à des interactions de type *gauche*, se traduisant par une augmentation de l'énergie d'activation d'environ 2 kcal/mol par rapport au cas des alcanes linéaires. Dans ce cas, l'estimation semi-empirique utilisant la méthode des énergies de liaison constitue une approximation raisonnable.

L'étude de l'amorçage unimoléculaire du norbornane a montré qu'une tension de cycle importante peut subsister dans l'état de transition à cause d'une conformation défavorable du cycle hydrocarboné constitutif de l'état de transition. Cette interaction défavorable tend à augmenter de façon non négligeable l'énergie d'activation correspondante. Cet effet rend difficile l'estimation de l'énergie d'activation par la méthode des énergies de liaison, contrairement au cas des monocyclanes.

Il a été montré que les réactions d'ouverture de cycle des cyclanes conduisent à la formation de biradicaux dont les voies de décomposition les plus favorables passent par des réactions de dismutation interne à l'exception du cyclobutane dont le produit principal d'amorçage (l'éthylène) est formé par β-scission du biradical tetraméthylène. Nous avons également exploré des voies de décomposition alternatives. Dans le cas des biradicaux issus des monocyclanes, les réactions de dismutation mettent en jeu un état de transition monocyclique dont l'énergie d'activation correspondante peut être estimée de façon satisfaisante par des corrélations entre structure et réactivité. En revanche, pour les biradicaux cycliques obtenus lors de l'ouverture du norbornane, ces processus mettent en jeu des états de transition bicycliques.

Des données thermodynamiques non disponibles dans la littérature, impliquant des biradicaux ont pu être calculées grâce à notre approche utilisant la chimie quantique. De plus, des valeurs utilisables dans les méthodes semi-empiriques telles que des tensions de cycle, des contributions de groupe et des énergies de liaison ont été déterminées selon notre méthodologie, certaines n'étant pas tabulées ou mal connues. Pour ces processus d'amorçage unimoléculaire nous avons finalement déterminé les constantes de vitesse de toutes les réactions élémentaires envisagées dans nos schémas réactionnels. Les paramètres cinétiques de la plupart de ces réactions élémentaires ont pu être comparés avec des constantes globales expérimentales tirées de la littérature avec en général un très bon accord.

Un point très intéressant a été mis en évidence dans l'étude de l'amorçage des monocyclanes concernant la prise en compte des différentes conformations par rotation interne des biradicaux formés lors de l'ouverture du cycle. Alors que les barrières de rotation sont habituellement très inférieures aux autres barrières de réaction, dans ce cas elles sont très proches car la dismutation interne est très facile. La prise en compte de ces barrières de rotation internes influence les constantes de vitesse globales calculées pour ces processus, et ce d'autant plus que le biradical est de grande taille.

Cette étude sur l'amorçage unimoléculaire des monocyclanes a été publiée dans le *Journal of Physical Chemistry A* [*Sirjean et al. (2006)*].

Les études sur les cyclanes ont montré l'importance du mécanisme biradicalaire dans les réactions d'amorçage unimoléculaire. Dans les réactions de décomposition des cycloalcènes il existe une voie concurrente, non radicalaire, d'ouverture du cycle de type rétro Diels-Alder. Les réactions de décomposition de trois cycloalcènes (le cyclobutène, le cyclopentène et le cyclohexène) ont été étudiées dans le but de mieux comprendre les processus d'ouverture de cycle.

Les réactions d'ouverture de cycloalcènes ont été décrites : le cyclobutène mène à la formation du 1,3-butadiène selon un processus non radicalaire et le cyclopentène conduit au vinylcyclopropane selon un processus biradicalaire. Deux mécanismes, biradicalaire et non radicalaire ont été mis en évidence pour la production de 1,3-butadiène et d'éthylène à partir du cyclohexène et le processus non radicalaire est favorisé entre 500 et 2000 K. Lorsqu'un mécanisme biradicalaire est impliqué dans la réaction d'ouverture comme dans le cas du cyclopentène et du cyclohexène, il apparaît que la tension de cycle du cycloalcène tend à disparaître dans l'état de transition correspondant. Il subsiste cependant une inhibition stérique due à la rotation interne du fragment allylique (stabilisé par résonance) se formant dans l'état de transition qui tend à augmenter l'énergie d'activation du processus.

Nous avons également étudié les réactions non radicalaires concurrentes d'élimination de H_2 qui sont des réactions importantes dans la formation des premiers noyaux aromatiques dans le milieu réactionnel. Cette réaction est très défavorable par rapport à la réaction de type rétro Diels-Alder dans le cas du cyclobutène. En revanche il apparaît que la formation du cyclopentadiène à partir du cyclopentène est plus favorable que la réaction d'ouverture de cycle menant au vinylcyclopropane. Dans le cas du cyclohexène, la réaction de déshydrogénation menant au 1,3-cyclohexadiène est en concurrence avec la réaction rétro Diels-Alder. Nous avons poussé plus loin l'exploration des voies de déshydrogénation du cyclohexène car il est apparu que la formation du benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène restait un problème ouvert posé en 1973 par Alfassi et al. (1973). En effet ces auteurs avaient envisagés plusieurs voies de formation du benzène dans leur étude expérimentale mais n'avaient pas pu déterminer laquelle était mise en jeu. Nous avons montré que la voie de formation du benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène passe par un processus non radicalaire mettant en jeu successivement : l'isomérisation du 1,3-cyclohexadiène en 1,4-cyclohexadiène via la molécule de bicyclo[3.1.0]hex-2-ène et l'élimination de H_2 à partir du 1,4-cyclohexadiène menant à la formation du benzène. Cette voie de formation du benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène a été pour la première fois à notre connaissance clairement caractérisée lors de cette étude.

La plupart des données thermodynamiques et cinétique qui ont été calculées dans notre travail a pu être comparé aux données de la littérature. Un bon accord a été généralement observé validant notre approche pour les réactions non radicalaires, mais également pour le chemin réactionnel de formation du benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène. Cette étude sur les réactions des cycloalcènes a permis de mieux comprendre leurs réactions de décomposition. Les processus non radicalaires sont prépondérants principalement aux températures les plus basses car elles possèdent des énergies d'activation peu importantes par rapport aux réactions de rupture de liaison C-C et C-H par amorçage unimoléculaire.

Les réactions des radicaux alkyles ont été étudiées. Ces radicaux sont formés rapidement dans un milieu riche en radicaux ou en oxygène. Nous avons d'abord envisagé les réactions de décomposition par β-scission qui sont prépondérantes à haute température ($T > 900$ K). Dans un second temps, nous avons déterminé les réactions de décomposition unimoléculaire des radicaux peroxycycloalkyles qui sont formés aux températures les plus basses ($T < 800$ K).

Notre étude de la décomposition par β-scission des radicaux cycloalkyles s'est intéressée aux radicaux alkyles monocycliques avec ou sans substituant et aux radicaux alkyles polycycliques.

Nous nous sommes d'abord concentré sur les réactions de rupture des liaison C-C dans le cas des monocycloalkyles sans substituant : du radical cyclopropyle au cycloheptyle. Ces processus conduisent à l'ouverture du cycle qui, dans ce cas, est une ouverture de cycle *endo* se référant au fait que le centre radicalaire se situe sur le cycle. Nous avons montré que pour ce type de réaction, il n'est plus possible d'estimer les énergies d'activation

correspondantes à l'aide des énergies de liaison et de la tension de cycle. En effet une analyse qualitative des géométries des états de transition a montré que deux effets opposés jouaient sur l'énergie d'activation : d'une part lorsque le cycle est ouvert une partie de la tension de cycle du cycloalkyle initial reste dans l'état de transition car celui-ci est resserré, d'autre part la formation de la double liaison dans cet état de transition cyclique créé une inhibition stérique qui tend à augmenter l'énergie d'activation. Cette analyse qualitative a été confortée par une analyse AIM de la densité électronique conduite dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Hocquet de l'ENSIC, LCPM. Les réactions de rupture des liaisons C-H ont également été envisagées étant donné la valeur élevée de l'énergie d'activation observée pour la réaction d'ouverture du radical cyclopentyle. Nous avons pu montrer que, dans le cas du cyclopentyle uniquement, les coupures de liaison C-H sont plus faciles d'un point de vue cinétique que celles des liaisons C-C entre 500 et 2000 K.

L'effet de la présence d'un substituant alkyle sur le monocycle sur les réaction de rupture de liaison C-C a été pris en compte dans un second temps. La présence de cette chaîne hydrocarbonée autorise deux types de réactions supplémentaires par rapport au cas des cycloalkyles non substitué pour lesquels seule l'ouverture *endo* était possible : l'ouverture de cycle *exo* (se référant au fait que le centre radicalaire est localisé sur le substituant) et la coupure du substituant. Nous avons fait varier plusieurs paramètres pour étudier ces réactions : la taille du cycle (C_4 et C_5) pour un même substituant (méthyle), la taille du substituant (méthyle et éthyle) pour un même cycle (C_5). Ce travail a fait apparaître des caractéristiques différentes pour chaque type de réaction :

- pour les ouvertures de cycle de type *endo,* deux effet opposés sont observés : la formation de la double liaison dans la partie cyclique de l'état de transition qui tend à augmenter l'énergie d'activation et la diminution de la tension de cycle lors de l'ouverture du cycle qui contribue à abaisser l'énergie d'activation. A cause de ces deux effets, il est difficile d'estimer l'énergie d'activation de ces processus par des méthodes de type structure-réactivité. Chaque cycloalkyle de taille différente (du C_3 au C_7) possède ses propres caractéristiques d'ouverture *endo* où ces deux effets sont plus ou moins importants. En revanche, ces caractéristiques semblent être peu sensibles à la présence ou non d'un substituant et à la taille de ce substituant.
- Pour les ouvertures de cycle *exo*, la formation de la double liaison s'effectue à l'extérieur de la partie cyclique de l'état de transition ce qui rend négligeable son effet inhibiteur sur l'énergie d'activation. Ces réactions mettent en jeu des énergies d'activation inférieures à celles des ouvertures *endo* et sont donc favorisées.
- Pour les coupures du substituant, les réactions peuvent être multiples selon la taille du substituant et conservent la structure cyclique lors du processus. Les énergies d'activation associées sont peu affectées par la taille de la structure cyclique et la longueur de la chaîne aliphatique considérée.

Les travaux, basés sur des méthodes semi-empiriques, d'Herbinet et al. (2006) ont montré qu'il existait une corrélation linéaire entre les énergies d'activation et les enthalpies de réaction (corrélation de type Evans-Polanyi) pour les réactions de décomposition par β-scission des liaisons C-C de radicaux alkyles acycliques. A partir de nos calculs théoriques nous avons vérifié cette corrélation de type Evans-Polanyi et l'avons étendue aux coupures de liaisons C-H. L'ensemble de nos résultats sur les β-scissions des radicaux monocycloalkyles a

été confronté a cette corrélation, dès lors nous avons pu établir que les réactions de coupure du substituant et les réactions d'ouverture de cycle *exo* était proches de celles des radicaux alkyles acycliques. En revanche, pour les réactions de type *endo*, la taille du cycle doit être prise en compte : les réactions d'ouverture *endo* des cycles en C_3, C_4 et C_5 sont éloignées de celles des radicaux acycliques du fait des effets importants sur l'énergie d'activation de la tension de cycle et de la formation de la double liaison dans l'état de transition cyclique, tandis que pour les cycloalkyles en C_6 et C_7 ces deux effets sont moins importants rapprochant leur réactivité de celle des radicaux alkyles acycliques.

A partir de cette corrélation, nous avons pu établir de nouvelles règles qui permettent d'estimer l'énergie d'activation associée à la décomposition par β-scission de n'importe quel radical cycloalkyle constitué de 3 à 7 atomes de carbone, substitué ou non :

- Les énergie d'activation des réactions d'ouverture de cycle *exo*, des β-scissions de liaisons C-H, et des coupures de liaisons C-C ou C-H du substituant peuvent être estimées en utilisant la relation de type Evans-Polanyi suivante (en kcal/mol, à 298 K) : $E_a = 12{,}3 + 0{,}70\ \Delta_r H°$.
- Les E_a des réactions d'ouverture de cycle *endo*, de cycle constitués de 6 et 7 atomes de carbone peuvent être estimées également en utilisant la relation précédente.
- Les E_a de toute ouverture *endo* de cycles respectivement en C_3, C_4 et C_5 peuvent être estimées en utilisant les valeurs de barrières d'activation moyennes suivantes : 20,9 kcal/mol ; 26,5 kcal/mol et 33,3 kcal/mol.

Ces règles constituent un progrès important dans la génération des mécanismes de combustion dans lesquels des radicaux monocycloalkyles sont mis en jeu.

Le cas de la décomposition des radicaux alkyles polycycliques a également été abordé. Il existe très peu d'études concernant ces processus dans la littérature et notre travail a permis de mettre en lumière la complexité de ces réactions ainsi que l'apport considérable des calculs de chimie quantique dans la détermination non seulement des grandeurs cinétiques mais également thermodynamiques étant donné le nombre limité de données expérimentales.

L'étude de la décomposition des radicaux alkyles bicycliques a montré que ces réactions étaient beaucoup plus complexes que celles des radicaux monocycliques et qu'il n'était pas possible actuellement d'établir des règles de génération ainsi que des corrélations associées. Un point très important concerne l'estimation des enthalpies de formation des radicaux norbornyles. En effet, étant donné le nombre très limité de données expérimentales d'énergies de liaison C-H sur les bicycles, les estimations de type structure-réactivité utilisent généralement par analogie les énergies de liaison de monocyclanes tabulées dans la littérature. Nous avons montré que ces méthodes conduisent à une large sous-estimation de l'énergie de liaison par rapport à nos calculs. En effet, il existe une déformation défavorable en énergie de la structure bicyclique lors de l'arrachage d'un atome d'hydrogène.

L'ensemble de ce travail sur la décomposition par β-scission des radicaux cycloalkyles a permis d'établir un grand nombre de grandeurs thermodynamiques et cinétiques jusqu'alors inconnues. Lorsque cela était possible, les comparaisons de nos calculs théoriques avec les données de la littérature ont montré globalement un bon accord.

Les réactions des radicaux péroxycycloalkyles sont des réactions clés à basse température. Dans ce travail nous avons étudié les processus d'isomérisation de ces radicaux ainsi que la formation des éthers cycliques pour les péroxyles formés à partir du cyclohexyle et du cyclopentyle. Si dans la littérature, il existe quelques études cinétiques sur ces processus dans le cas du cyclohexane, aucune étude n'est disponible dans le cas du cyclopentane.

Pitz et al. (2007) ont montré que les ratios entre les différentes voies d'isomérisation des radicaux péroxycyclohexyles étaient très importants pour reproduire de façon satisfaisante la réactivité du cyclohexane à basse température. Nos résultats sont en accord qualitatifs avec les différentes études de la littérature [*Hanford-Styring et Walker (2001)*, *Buda et al. (2006), Pitz et al. (2007), Cavallotti et al. (2007)*] étant donné que la voie d'isomérisation la plus favorisée est celle menant au radical hydroperoxycyclohexyle avec le centre radicalaire en position méta par rapport au substituant hydroxyde via un état de transition bicyclique dans lequel un hétérocycle à 6 centres est créé sur le cycle hydrocarboné initial. Cependant, d'un point de vue quantitatif, nous avons constaté une dispersion importante dans les valeurs de constantes de vitesse de la littérature conduisant à des valeurs de ratio très différentes. Ce résultat met en exergue l'intérêt de nos nouveaux résultats sur l'oxydation du cyclohexane. C'est également le cas pour les réactions de formation d'éthers cycliques pour lesquelles la formation du 1,2-époxyde est favorisée.

Comme nous l'avons déjà noté, il n'existe pas de constante de vitesse associée aux processus de décomposition unimoléculaire des radicaux peroxycyclopentyles dans la littérature. Nos paramètres cinétiques constituent donc les seuls disponibles. Comme dans le cas du peroxycyclohexyle, la voie d'isomérisation la plus favorable en terme de barrière énergétique est celle s'effectuant via l'état de transition bicyclique dans lequel s'est formé un hétérocycle à 6 atomes sur le cycle initial. Pour les radicaux hydroperoxycyclopentyles la voie de formation de l'éther cyclique la plus favorisée est également celle menant au 1,2-epoxyde.

Ce travail sur les hydrocarbures cycliques a donné lieu à des collaborations avec des travaux de thèse de modélisation effectués au laboratoire qui ont donné lieu à deux publications sur la modélisation de la pyrolyse d'un alcane tricyclique [*Herbinet et al. (2006)*] et sur la modélisation de l'oxydation du cyclopentane et du cyclohexane à haute température [*Sirjean et al. (2007b)*].

Cette étude nous a également permis de développer un modèle cinétique de pyrolyse du norbornane a partir des travaux de O. Herbinet (2006). L'ensemble des résultats thermodynamiques et cinétiques de notre étude théorique des réactions de décomposition thermique des cyclanes a été utilisé pour développer ce modèle :

- les réactions d'amorçage unimoléculaire de monocyclanes et du norbornane,
- les réactions de décomposition par β-scission des radicaux cycloalkyles monocycliques et des radicaux norbornyles.

Des modifications des paramètres thermodynamiques et cinétiques ainsi que des réactions supplémentaires ont été prises en compte dans le mécanisme de pyrolyse du norbornane :

- les réactions de β-scission de liaison C-H menant à des molécules stabilisées par résonance ont été ajoutées,
- les énergies d'activation des réactions d'isomérisation et de β-scission de voies sensibles ont été déterminées,
- les paramètres cinétiques des réactions de métathèse des radicaux H, CH_3 et cyclopentadiènyles sur le norbornane ont été adaptés aux valeurs élevées des enthalpies de formation des radicaux norbornyles,
- les réactions de consommation du cyclopentadiène, du cyclohexadiène, du toluène, du styrène et du biphényle ont été ajoutées à partir des travaux de Bounaceur et al. (2005).

Le mécanisme ainsi constitué a été testé et confronté aux résultats obtenus par Herbinet (2006) lors de son étude expérimentale en réacteur auto-agité par jets gazeux. Il apparaît que le modèle permet de reproduire avec un très bon accord la réactivité du système et les fractions molaires des principaux produits de pyrolyse.

L'analyse cinétique du mécanisme met en avant le rôle très important joué par les réactions d'amorçage sur la consommation du norbornane. Le flux de consommation principal du norbornane s'effectue par des réactions de métathèse des radicaux H, CH_3, C_2H_5, aC_3H_5 et cC_5H_5 sur celui-ci, menant principalement à la formation du radical norbornyle le plus stable (R3). L'ouverture de ce radical bicyclique par β-scission constitue la voie principale de formation de toutes les espèces détectées expérimentalement en quantité importante : cyclopentadiène, éthylène (à partir de l'éthyle), propène (à partir de l'allyle), méthane (à partir du méthyle) et 1,3 butadiène.

L'analyse cinétique du mécanisme de pyrolyse du norbornane a mis en évidence l'importance d'une détermination précise des paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions des alcanes cycliques et l'apport considérable des méthodes de la chimie quantique. En effet, de nombreux paramètres cinétiques et thermodynamiques qui ont été calculés ont été utilisés pour décrire des réactions sensibles sur la conversion du norbornane et sur la sélectivité des produits et ont permis la validation du mécanisme de pyrolyse du norbornane.

Ce travail sur les hydrocarbures cycliques constitue une contribution significative à la compréhension de la chimie de ces composés dans les conditions de combustion et de pyrolyse étant donné le nombre limité d'études disponibles dans la littérature. Cependant il est nécessaire d'en pointer les limites afin d'envisager des voies d'amélioration.

D'un point de vue théorique, plusieurs remarques peuvent faites concernant la méthodologie mise en œuvre pour déterminer les données thermodynamiques et cinétiques :

- Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode composite de la chimie quantique (CBS-QB3) pour déterminer les voies réactionnelles ainsi que les grandeurs associées. Cette approche est basée sur l'utilisation d'un seul déterminant (configuration électronique) de référence et a donc des limitations bien connues. Dans certains cas (systèmes biradicalaires notamment), il serait intéressant d'aller au-delà (méthodes multi-référence) afin d'explorer d'autres mécanismes potentiels.
- Toutes les constantes de vitesse ont été calculées à partir de la théorie de l'état de transition qui ne permet pas de prendre en compte les effets de pression. La prise en compte de ces effets, à l'aide de la théorie RRKM, permettrait d'améliorer nos calculs en prenant en compte les effets de fall-off et d'étendre le domaine d'application des paramètres cinétiques aux basses pressions.
- Il serait également possible d'améliorer le calcul d'entropie et de capacité calorifique en prenant mieux en compte le problème des rotations internes libres et empêchées. Dans cette optique, il serait intéressant de déterminer les profils énergétiques de rotation interne à l'aide d'une méthode de la chimie quantique et de l'exprimer à l'aide d'une série de Fourier permettant alors de déterminer les niveaux d'énergie des rotors de manière quantique.

L'utilisation de ces méthodes permettrait d'améliorer le calcul des constantes de vitesse de manière significative. Cependant il est utile de noter que les mécanismes de combustion contiennent en général des milliers de réactions et d'espèces qui peuvent être constituées d'un nombre important d'atomes lourds. Il est donc impossible d'envisager un tel niveau de raffinement pour le calcul de toutes les constantes cinétiques mises en jeu dans les modèles et de telles méthodes doivent être réservées à des réactions très sensibles impliquant de petits systèmes chimiques.

D'un point de vue application, l'étude des bicycles doit être approfondie. Nous avons décris principalement les réactions unimoléculaires de décomposition thermique du norbornane. Cette étude devrait être étendue à d'autres bicycles afin de mieux comprendre la réactivité complexe de ces composés et d'être capable de déterminer non seulement de nouvelles données thermodynamiques, mais également de nouvelles règles de génération ainsi que les corrélations associées pour les amorçages unimoléculaires et pour les réactions de décomposition par β-scission. Par ailleurs, il serait intéressant d'étudier les réactions des radicaux péroxyles bicycliques et la formation d'éthers tricycliques.

Cette étude s'est intéressée uniquement à des réactions unimoléculaires de cyclanes, et il serait intéressant d'aborder l'étude des réactions bimoléculaires. Dans certains cas, les barrières d'activation pour ces processus peuvent être très faibles, voire même nulles ; leur

description devient difficile avec les approches classiques et l'exploration de ces réactions nécessite également un nouveau développement méthodologique.

Les perspectives d'application de la chimie quantique aux systèmes d'intérêt en combustion sont très vastes. Tout d'abord, la méthodologie développée dans ce travail permet d'envisager l'étude d'autres systèmes.

L'étude d'hydrocarbures cycliques pourrait être étendue à des cycles contenant des hétéro-atomes tels que le soufre, l'azote et l'oxygène que l'ont trouve dans les carburants usuels.

Des travaux sur des composés de type bicycloalcènes, comme le norbornène par exemple, peuvent être également envisagés. Il serait également très intéressant d'étudier les molécules mettant en jeu un monocyclane concomitant à un noyau aromatique (appelés naphténoaromatiques) qui sont des composé importants dans les carburants. Des études de ce type seraient intéressantes dans l'optique de la compréhension de la formation des précurseurs de suie.

Notre méthodologie s'applique aux réactions en phase gazeuse. Cependant, beaucoup de systèmes d'intérêt en combustion mettent en jeu des processus hétérogènes. C'est notamment le cas de la formation de dépôts des pyrocarbones obtenus par pyrolyse étudiés au DCPR [*Ziegler (2004)*]. Comprendre les réactions de formations des suies ainsi que la réactivité de celles-ci représente également un défi important dans le domaine des réactions hétérogènes. La modélisation de ces systèmes est beaucoup plus complexe que celle des processus en phase gazeuse. Cependant, la chimie théorique dispose aujourd'hui de techniques spécifiques permettant d'aborder la réactivité chimique dans les systèmes de grande taille (catalyse homogène et hétérogène, catalyse enzymatique, etc). L'application de ces approches dans le domaine de la combustion nécessitera sans doute des développements méthodologiques supplémentaires, mais cette perspective est désormais tout à fait réaliste.

Références des Conclusions et perspectives

Alfassi et al. (1973)
Z.B. Alfassi, S.B. Benson, D. Golden, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4784 (1973)

Bounaceur et al. (2005)
R. Bounaceur, I. Da Costa, R. Fournet, F. Billaud, F. Battin-Leclerc, *Int. J. Chem. Kin.*, **37**, 25 (2005)

Buda et al. (2006)
F. Buda, B. Heyberger, R. Fournet, P.A. Glaude, V. Warth, F. Battin-Leclerc, *Energy & Fuel*, **20,** 1450 (2006)

Cavallotti et al. (2007)
C. Cavallotti, R. Rota, T. Faravelli, E. Ranzi, *Proc. Comb. Inst.*, **31**, 201 (2007)

Hanford-Styring et Walker (2001)
S.M. Handford-Styring, R.W. Walker*, Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2043 (2001)

Herbinet (2006)
O. Herbinet, *Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane*, Thèse de l'I.N.P.L., Nancy (2006)

Herbinet et al. (2006)
O. Herbinet, B. Sirjean, R. Bounaceur, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, P.M. Marquaire, *J. Phys. Chem. A,* **110**, 11298 (2006)

Pitz et al. (2007)
W.J. Pitz, C.V.Naik, T. Ni Mhaolduin, C.K. Westbrook, H.J. Curran, J. Orme, J.M. Simmie, *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 267 (2007)

Sirjean et al. (2006)
B. Sirjean, R. Fournet, P.A. Glaude, M.F. Ruiz-Lopez., *J. Phys. Chem. A.,* **110,** 12693 (2006)

Sirjean *et al.* (2007a)
B. Sirjean, R. Fournet, P.A. Glaude, M.F. Ruiz-Lopez, *Chem. Phys. Lett.*, **435**, 152 (2007)

Sirjean et al. (2007b)
B. Sirjean, F. Buda, H. Hakka, P.A. Glaude, R. Fournet, V. Warth, M.F. Ruiz-Lopez, *Proc. Combustion Inst.*, **31**, 277 (2007)

Ziegler (2004)
I. Ziegler, *Modélisation cinétique de la réaction de dépôt de pyrocarbone obtenu par pyrolyse d'hydrocarbures*, thèse INPL (2004)

Liste de Annexes :

Annexe 1 : Eléments de chimie quantique et de thermodynamique statistique

Annexe 2 : Fonctionnement du logiciel Chemkin II

Annexe 3 : Mécanisme de pyrolyse du norbornane

ANNEXE -1-

Eléments de chimie quantique et de thermodynamique statistique

Sommaire

1. Méthodes de chimie quantique 263
1.1 Equation de Schrödinger 263
1.2 Approximations et équations de Hartree-Fock 264
1.2.1 Approximations 264
1.2.2 Equations Hartree-Fock 268
1.2.3 Les fonctions de base 273
1.2.4 Systèmes à couches ouvertes 277
1.3 Corrélation électronique 279
1.3.1 Corrélation électronique dynamique et non-dynamique 279
1.3.2 Interaction de configuration (CI) et MCSCF 280
1.3.3 Théorie des perturbations de Møller-Plesset (MP) 284
1.3.4 Théorie « Coupled-cluster » 287
1.3.5 Discussion sur les méthodes post-HF 288
1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 290
1.4.1 Les fonctionnelles d'échange-corrélation 292
1.4.2 Discussion sur les méthodes DFT 295
1.5 Systématique d'analyse des résultats, logiciels et ressources informatiques 296
1.5.1 Systématique d'analyse des résultats 296
1.5.2 Optimisation de géométrie et topologie de la surface 297
- Optimisation de géométrie 297
- Calcul de fréquences 299
1.5.3 Densité de spin 300
1.5.4 Coordonnée Intrinsèque de Réaction (IRC) 301
1.5.5 Logiciel et ressources informatiques 301
2. Calcul des grandeurs thermodynamiques 302
2.1 Energie vibrationnelle de point zéro (Zero Point Energy, ZPE) 302
2.2 Thermodynamique statistique 303
i. Fonction de partition électronique q_{elec} 305
ii. Fonction de partition translationnelle q_{trans} 305
iii. Fonction de partition rotationnelle q_{rot} 306
iv. Fonction de partition vibrationnelle q_{vib} 307

1. Méthodes de chimie quantique

Les éléments de chimie quantique nécessaires à la compréhension du niveau de calcul utilisé dans ce travail sont présentés ici. Ces méthodes sont basées sur l'utilisation des lois fondamentales de la mécanique quantique qui postulent que l'énergie (et d'autres propriétés liées à celle-ci) de molécules peut être obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger. Les différentes méthodes de chimie quantique sont caractérisées par l'utilisation de différentes transformations mathématiques et approximations pour résoudre cette équation fondamentale. Si les solutions sont générées sans référence à des données expérimentales, ces méthodes sont appelées *ab initio*. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée sur des fondements théoriques différents des méthodes ab initio est également présentée ici. Cette partie constitue une introduction à ces méthodes, le lecteur pourra trouver plus de détails dans les ouvrages de référence utilisés ici:

- Rivail (1999)
- Cramer (2004)
- Jensen (1999)
- Foresman et Frisch (1993)
- Leach (2001)
- Cioslowski (2001)
- Irikura et Frurip (1998)

1.1 Equation de Schrödinger

La description de structures moléculaires nécessite l'utilisation des lois de la mécanique quantique car les électrons et les noyaux ne peuvent être décrits par la mécanique classique. Pour une particule, l'énergie peut être obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, non relativiste :

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

L'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres où H est l'opérateur Hamiltonien qui retourne une énergie E du système et Ψ une fonction d'onde qui décrit tout état d'une particule. Le produit de Ψ avec son conjugué complexe, $|\Psi^*\Psi|$ (souvent plus simplement noté $|\Psi|^2$) est interprété comme la densité de probabilité de la particule. Dès lors, la probabilité de trouver une particule dans une région d'un espace multi-dimensionnel est égale à l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur cette région de l'espace. Dans le cas d'un système moléculaire (à plusieurs particules : électrons et noyaux), Ψ est une fonction des coordonnées des électrons et des noyaux de la molécule que nous désigneront ici par respectivement $\vec{r}$ et $\vec{R}$.

Les différentes solutions de l'équation (2.1) correspondent aux différents états stationnaires du système moléculaire. L'état de plus basse énergie est appelé état fondamental du système.

1.2 Approximations et équations de Hartree-Fock

1.2.1 Approximations

▪ L'Hamiltonien moléculaire

Pour un système moléculaire, l'Hamiltonien est constitué des termes énergies cinétiques et énergies potentielles des noyaux et des électrons :

$$H = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \tag{2.2}$$

où T est l'opérateur énergie cinétique et V l'opérateur énergie potentielle. Les indices n et e se rapportent respectivement aux noyaux et aux électrons. L'Hamiltonien moléculaire prend donc en compte cinq contributions à l'énergie totale du système : les énergies cinétiques des électrons et des noyaux (T_e et T_n), l'attraction électrons-noyaux (V_{ne}) et les répulsions inter électroniques et inter nucléiques (V_{ee} et V_{nn}).

Les différents opérateurs peuvent être écrits comme :

$$T_n = \sum_a -\frac{1}{2M_a}\nabla_a^2 \tag{2.3}$$

$$T_e = -\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i \tag{2.4}$$

$$V_{ne} = -\sum_i \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \tag{2.5}$$

$$V_{ee} = -\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \tag{2.6}$$

$$V_{nn} = -\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|} \tag{2.7}$$

où les sommes portent respectivement sur les noyaux a et b de coordonnées R_a et R_b et sur tous les électron i et j de coordonnées r_i et r_j.

D'autres termes peuvent être requis dans l'Hamiltonien dans le cas de situations plus complexes telles que la présence d'un champ magnétique ou électrique extérieur ou la présence d'éléments lourds nécessitant la prise en compte d'effets relativistes. Ces situations ne sont pas rencontrées dans ce travail et ne sont donc pas exposées ici.

▪ L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (B.O.) constitue la première des approximations utilisées pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger. L'Hamiltonien [équation (2.2)] contient des termes d'attraction et de répulsion de paires, impliquant qu'aucune particule ne peut se déplacer indépendamment des autres (le terme « **corrélation** » est utilisé). L'approximation de B.O. postule que le mouvement des noyaux et des électrons est découplé. Les noyaux ayant une masse supérieure aux électrons (environ 10^3

fois plus lourds), ils se déplacent très lentement par rapport aux électrons qui réagissent instantanément aux changements de position des noyaux. Les énergies électroniques sont donc calculées pour des positions de noyaux fixes.

L'approximation de B.O. permet de construire un Hamiltonien électronique qui néglige le terme énergie cinétique des noyaux (T_n dans eq. 2.2) :

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \tag{2.3}$$

Comme les noyaux sont fixes, le terme V_{nn} est constant pour une géométrie donnée et le terme V_{ne} perd son caractère corrélé (les fonctions électroniques et nucléaires sont découplées).

Cet Hamiltonien est utilisé dans l'équation de Schrödinger, décrivant dès lors le mouvement des électrons dans un champ fixe de noyaux :

$$H_{el}\Psi_{el}(\vec{r}\,;\vec{R}) = E_{el}\Psi_{el}(\vec{r}\,;\vec{R}) \tag{2.4}$$

La valeur propre de l'équation (2.4) est appelée *énergie électronique* (E_{el}). Dans $\Psi_{el}(\vec{r}\,;\vec{R})$, les coordonnées électroniques $\vec{r}$ sont des variables indépendantes et les coordonnées nucléaires $\vec{R}$ sont des paramètres.

▪ Restrictions sur la fonction d'onde

En général, l'équation (2.1) possède plusieurs fonctions propres Ψ pour une molécule donnée, chacune associée à une valeur propre différente E. Il existe donc une base complète de Ψ_i associées à des valeurs propres E_i. L'hermiticité de l'Hamiltonien permet de choisir ces fonctions d'onde Ψ_i orthonormées.

$$\int \psi_i \psi_j d\mathrm{r} = \delta_{ij} \tag{2.5}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker (δ_{ij} =1 si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$).

La seconde restriction sur la fonction d'onde est qu'elle doit être antisymétrique. Cette contrainte physique, pour une fonction d'onde électronique, vient du fait que les électrons sont des fermions possédant un spin demi-entier. Sur une fonction d'onde Ψ, cette contrainte implique un changement de signe de la fonction lors de l'échange de deux particules :

$$\Psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_i,\ldots,\vec{r}_j,\ldots,\vec{r}_n) = -\Psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_j,\ldots,\vec{r}_i,\ldots,\vec{r}_n) \tag{2.6}$$

Le principe de Pauli, qui spécifie que deux électrons ne peuvent avoir tous les nombres quantiques égaux, est une conséquence directe de cette condition d'antisymétrie.

▪ Approximation des orbitales moléculaires

Dans l'équation (2.4), Ψ_{el} est une fonction d'onde qui décrit un système à *plusieurs* électrons. La théorie des orbitales moléculaire (OM) permet de décomposer Ψ_{el} en une combinaison de fonctions propres à *un* électron, Φ, orthonormées. La façon la plus simple de

construire Ψ_{el} en combinant les orbitales moléculaires Φ, est de construire un produit de Hartree :

$$\Psi_{el}(\vec{r}) = \Phi(\vec{r}_1)\,\Phi(\vec{r}_2)\,\ldots\,\Phi(\vec{r}_n) \tag{2.7}$$

Cependant il apparaît que ce produit de Hartree ne remplit pas la condition d'antisymétrie évoquée plus haut. L'échange de deux électrons ne conduit pas à un changement de signe de la fonction d'onde, il ne constitue donc pas une fonction d'onde adéquate.

La fonction antisymétrique la plus simple, combinaison d'OM Φ, est un déterminant de Slater. Avant de décrire plus en détail ces déterminants de Slater, nous devons prendre en compte un élément négligé jusqu'ici : le spin électronique.

▪ Spin électronique

Chaque électron possède un nombre quantique de spin de valeur ½. En présence d'un champ magnétique externe il existe deux états possibles correspondant à un alignement dans le sens du champ magnétique ou dans le sens opposé à celui ci. Les fonctions de spin correspondantes sont notées α et β et sont orthonormées. Les fonctions de spin obéissent à une algèbre de spin impliquant un opérateur de spin noté S et ses différentes composantes qu'il est hors de propos de détailler ici (voir Cramer (2003), p. 565). Nous pouvons définir simplement les fonctions de spin comme :

$$\alpha(\uparrow) = 1 \qquad \alpha(\downarrow) = 0$$

$$\beta(\uparrow) = 0 \qquad \beta(\downarrow) = 1 \tag{2.8}$$

où la fonction de spin α est égale à 1 pour un spin « up » (↑) et la fonction de spin β est égale à 1 pour un spin «down » (↓).

Le spin électronique est inclus dans la fonction d'onde totale Ψ_{el} en multipliant les orbitales moléculaires $\Phi(\vec{r})$, fonctions spatiales, par les fonctions de spin α et β. Le produit des OM et des fonctions de spin est appelé *spin-orbitale*, une fonction de la position de l'électron dans l'espace et de son spin. Les spin-orbitales sont des fonctions à un électron, orthonormées et notées χ telles que :

$$\chi(i) = \Phi(i)\,\alpha(i) \text{ ou } \chi(i) = \Phi(i)\,\beta(i) \tag{2.9}$$

L'utilisation des spin-orbitales permet de prendre en compte le spin des électrons dans la construction des OM. Dès lors, ces spin-orbitales peuvent être utilisées pour construire un déterminant de Slater qui respecte la condition d'antisymétrie.

▪ Déterminant de Slater

Dans le cas général de N électrons dans N spin-orbitales, un Déterminant de Slater (DS) est défini par :

$$\Psi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_n(N) \end{vmatrix} \tag{2.10}$$

La fonction d'onde Ψ_{DS} est construite à partir des spin-orbitales, chaque ligne représentant les différentes façons de placer un électron i dans les spin-orbitales. Le facteur devant le déterminant est nécessaire pour la normalisation de celui-ci. L'échange de deux électrons correspond à l'échange de deux lignes, qui conduit au changement de signe de la fonction d'onde.

La formulation d'un déterminant de Slater ne constitue pas seulement une astuce mathématique pour construire une fonction d'onde antisymétrique. La mécanique quantique postule que les particules quantiques sont indiscernables, la position de l'électron dans l'espace consiste en une densité de probabilité. Dans le déterminant, chaque électron apparaît dans toutes les spin-orbitales, toutes les possibilités sont donc incluses dans la fonction d'onde.

▪ Approximation LCAO

L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), consiste à exprimer les orbitales moléculaires Φ (à un électron) comme une combinaison linéaire d'orbitales connues : les orbitales atomiques (OA). Dès lors, les OA constituent une base sur laquelle sont développées les OM.
Une orbitale moléculaire est donc défini par :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} c_{\mu i} \varphi_{\mu i} \tag{2.11}$$

où les N fonctions $\varphi_{\mu i}$ constituent les fonctions de base associées aux coefficients $c_{\mu i}$. On peut noter ici qu'il est pratique d'utiliser les OA car elles sont bien connues des chimistes (fonction s, p, d, … des atomes).

▪ La méthode variationnelle

Le principe variationnel déclare qu'une fonction d'onde Ψ, construite avec les approximations exposées précédemment dans le cas de systèmes moléculaires, possède une énergie supérieure ou égale à l'énergie exacte du système E_0 :

$$E(\Psi) \geq E_0 \tag{2.12}$$

$E(\Psi)$ n'est égale à E_0 que si Ψ est la fonction d'onde exacte du système étudié.

Le principe variationel est à la base des méthodes de chimie quantique permettant de résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant les approximations évoquées précédemment dans cette partie. Il permet de chercher la fonction d'onde Ψ associée à l'énergie la plus basse car le principe variationnel se résume ainsi : plus basse est l'énergie associée à une fonction d'onde Ψ, meilleure est cette fonction d'onde.

Jusqu'ici nous avons fait diverses approximations sur la fonction d'onde qui se résume dans cet ordre :

- la fonction d'onde à plusieurs électrons peut se décomposer comme une combinaison de fonctions à un électron, les orbitales moléculaires Φ.
- La fonction d'onde doit être antisymétrique dans l'échange des coordonnées de deux électrons. L'utilisation d'un déterminant de Slater est donc nécessaire.
- Le déterminant de Slater est construit à partir des spin-orbitales, produit des orbitales moléculaires Φ (fonctions d'espace) et des fonctions de spin α et β.
- Les orbitales moléculaires Φ peuvent être développées sur une base d'orbitales atomiques φ tel que $\Phi_i = \sum_{i=1}^{N} c_{\mu i}\varphi_{\mu i}$.

En vertu du principe variationnel, la résolution du problème se résume à trouver le jeu de coefficients $c_{\mu i}$ qui minimise l'énergie associée à la fonction d'onde résultante.

1.2.2 Equations Hartree-Fock

Une approximation supplémentaire est effectuée ici : elle postule que la fonction d'onde est construite à partir d'*un seul* déterminant de Slater. Cette approximation engendre les méthodes dites *mono-déterminantales*. Nous reviendrons plus loin dans ce chapitre sur les conséquences engendrées par cette approximation.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de négliger le caractère corrélé des termes V_{nn} et V_{ne} de l'Hamiltonien [équation (2.3)] cependant le terme d'interaction électron-électron V_{ee} conserve son caractère corrélé. La théorie HF-SCF (Hartree-Fock Self Consistent Field) néglige cette corrélation électronique en faisant l'approximation que chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par tous les autres électrons.

Les méthodes du champ self-consistant débutent par la construction d'une fonction d'onde d'essai mono-determinantale. A partir du principe variationnel, les équations de *Hartree-Fock* (HF) peuvent être formulées.

Le développement des équations HF n'est pas exposé ici pour faciliter la lecture. Les équations sont présentées dans leurs formes typiques, pour des systèmes à couches fermées (tous les électrons sont appariés). Ce formalisme est appelé HF *spin Restreint* (RHF), le formalisme *spin Non-Restreint* (Unrestricted, UHF) est discuté plus loin dans le texte.

Le principe variationnel conduit aux équations de *Roothaan et Hall (1951)*, décrivant les coefficients c_{vi} de l'équation 2.11:

$$\sum_{\nu=1}^{N}\left(F_{\mu\nu}-\varepsilon_i S_{\mu\nu}\right)c_{\nu\, i}=0 \text{ avec } \mu = 1, 2,\ldots, N \tag{2.13}$$

qui peut être réécrit sous forme matricielle :

$$FC = SC\varepsilon \tag{2.14}$$

où chaque élément est une matrice. ε est une matrice diagonale des énergies des orbitales où chaque élément ε_i est l'énergie d'une orbitale moléculaire à un électron Φ_i.

La matrice *S*, dans l'équation (2.14), est la *matrice recouvrement*, liée au recouvrement entre les orbitales atomiques. Ses éléments sont définis par les intégrales :

$$S_{\mu\nu}=\int \varphi_\mu \varphi_\nu dr \tag{2.15}$$

F est appelée matrice de Fock, et représente les effets moyens du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale. Pour un système à couche fermée, ses éléments sont :

$$F_{\mu\nu}=H_{\mu\nu}^{coeur}+\sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{N}P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\lambda\sigma)-1/2(\mu\lambda|\nu\sigma)\right] \tag{2.16}$$

Les différents termes constituant les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont décrit ainsi :

- ✓ $H_{\mu\nu}^{coeur}$ est une matrice représentant l'énergie d'un électron dit de cœur :

$$H_{\mu\nu}^{coeur}=\left\langle \mu\left|-\frac{1}{2}\nabla^2\right|\nu\right\rangle-\sum_{k}^{noyaux}Z_k\left\langle \mu\left|\frac{1}{r_k}\right|\nu\right\rangle \tag{2.17}$$

avec pour l'électron considéré, $-\frac{1}{2}\nabla^2$ l'opérateur énergie cinétique et $\sum_{k}^{noyaux}\frac{Z_k}{r_k}$ la somme des termes d'attraction électron-noyaux pour cet électron.

La notation $\langle\mu|g|\nu\rangle$ représente une intégrale dite *mono-électronique* où un opérateur *g* quelconque prend pour argument une fonction de base φ_ν tel que :

$$\langle\mu|g|\nu\rangle=\int \varphi_\mu\left(g\varphi_\nu\right)\, dr \tag{2.18}$$

- ✓ La notation $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ représente une intégrale dite *bi-électronique* :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \varphi_\mu(1)\varphi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_\lambda(2)\varphi_\sigma(2)dr(1)dr(2) \qquad (2.19)$$

L'intégrale $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ est appelée *intégrale de Coulomb*, elle représente une répulsion classique entre deux distributions de charge.

L'intégrale bi-électronique $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ dans l'équation (2.16), est appelée *intégrale d'échange*. Aucune analogie avec la mécanique classique n'est possible pour cette intégrale, elle est une conséquence du principe de Pauli et reflète la probabilité réduite de trouver deux électrons de même spin proches l'un de l'autre.

- ✓ Dans le terme $\sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{N} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2(\mu\lambda|\nu\sigma)\right]$, P est la matrice densité définie par :

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i=1}^{occupées} c_{\lambda i}c_{\sigma i} \qquad (2.20)$$

Les coefficients sont sommés uniquement sur les orbitales occupées par deux électrons conduisant au facteur 2.

La résolution de l'équation (2.14), menant aux coefficients c_{vi} des OM (équations (2.13) et à leurs énergies, ne peut se faire de façon linéaire car la matrice de Fock dépend de ces coefficients. La procédure de résolution est donc itérative suivant la méthode dite du champ auto-cohérent (Self-Consistent Field, SCF). La procédure HF-SCF commence donc avec des coefficients d'OM d'essai, puis est itérative jusqu'à la convergence où un jeu d'orbitales moléculaires est produit. Ces orbitales sont soient *occupées* (par convention notées $\Phi_{i,j,\ldots}$), soient *virtuelles* (inoccupées, notées $\Phi_{a,b,\ldots}$). Le nombre total d'OM est égal au nombre de fonctions de base utilisées.

La **Figure 1** présente un résumé de l'ensemble de la procédure HF-SCF.

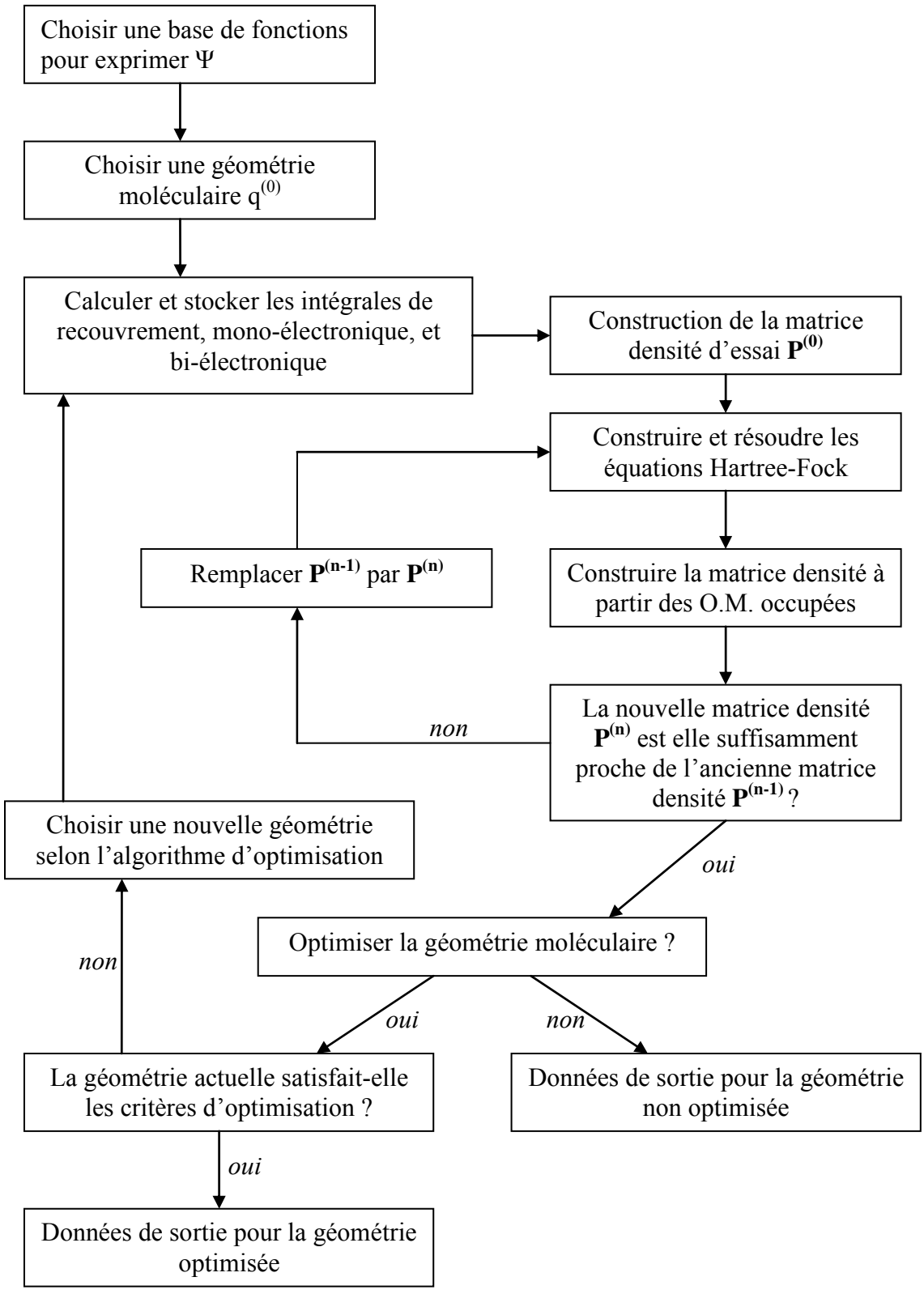


Figure 1 : Représentation schématique de la procédure HF-SCF (avec optimisation de géométrie), adaptée de *Cramer (2004)*.

Dans la **Figure 1**, il apparaît que l'on peut obtenir des données pour une géométrie non optimisée. Ce type de calcul se réfère à un résultat appelé traditionnellement « simple calcul d'énergie» (single point calculation). Les optimisations de géométrie (nécessitant le calcul des dérivées de l'énergie par rapport aux positions des noyaux) ainsi que les calculs de fréquence (nécessitant le calcul des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions des noyaux) seront abordées dans la troisième partie de cette annexe. Toutefois nous pouvons noter ici que ces deux notions sont très importantes. L'optimisation de la géométrie est nécessaire pour obtenir des résultats ayant un sens d'un point de vue chimique. Le calcul des fréquences permet d'une part de s'assurer que l'espèce chimique que l'on cherche est un point stationnaire de la surface d'énergie potentielle (une molécule ou un état de transition par exemple). D'autre part le calcul de fréquence permet d'accéder à des propriétés importantes telles que *l'énergie de point zéro* (ZPE) et les fonctions de partition qui permettent d'obtenir des grandeurs macroscopiques. La première partie de cette annexe évoque donc les différentes méthodes pour des simples calcul d'énergie.

Dans la théorie HF, chaque électron « voit » tous les autres comme une distribution moyenne ; le caractère instantané de l'interaction électron-électron n'est pas inclus. La description de cette corrélation électronique est importante pour obtenir des propriétés moléculaires comparables à l'expérience (plus particulièrement thermodynamiques et cinétiques dans ce travail).

La méthode HF constitue un point de branchement dans les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger.

- ✓ L'addition d'autres approximations pour simplifier la résolution des équations HF et en même temps améliorer la précision des résultats lorsque c'est possible (par une paramétrisation à partir de grandeurs expérimentales) conduit aux méthodes dites semi-empiriques. Ces méthodes n'ont pas été utilisées dans ce travail et ne seront donc pas décrites ici.

- ✓ La théorie HF permet d'obtenir une énergie limite bien définie, obtenue par convergence avec une base infinie pour exprimer Ψ. La différence entre cette énergie et l'énergie exacte non-relativiste du système est *l'énergie de corrélation*. La seconde voie est donc de partir de la théorie HF comme point de départ pour développer des niveaux de calculs plus sophistiqués prenant en compte la corrélation électronique. Ces méthodes sont abordées dans la suite du manuscrit (paragraphe 1.3 *Corrélation électronique*).

D'un point de vue pratique, le choix de la base de fonctions pose problème car l'approche LCAO utilise des orbitales hydrogénoides (de type Slater). L'utilisation de ce type d'orbitale pour résoudre les intégrales bi-électroniques est complexe. De plus le nombre important d'intégrales bi-électroniques mis en jeu est très grand. Il y a en principe N^4 intégrales à calculer, N étant le nombre de fonctions de base. Ce comportement non linéaire représente un goulot d'étranglement dans l'application de la théorie HF sur les systèmes moléculaires.

La notion de temps de calcul, que nous avions négligée jusqu'ici, apparaît naturellement comme une limite importante. Nous reviendrons plus en détail dans ce manuscrit sur cette limite mais l'on entrevoit ici que les méthodes de chimie quantique

impliquent un compromis entre la taille du système moléculaire (temps de calculs) et la précision des résultats souhaitée.

1.2.3 Les fonctions de base

La forme mathématique des orbitales atomique rend difficile leur utilisation dans les calculs de chimie quantique. Le calcul de certaines intégrales (par exemple $(\mu\nu|\lambda\sigma)$) est difficile, particulièrement lorsque les OA sont centrées sur trois ou quatre noyaux différents.

Les calculs ab initio utilisent donc des fonctions atomiques de type gaussiennes définies par :

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \tag{2.21}$$

où $\vec{r}$ est composé des coordonnées cartésiennes *x*, *y* et *z*. α est une constante déterminant l'extension radiale (la taille) de la fonction. La fonction gaussienne ($\exp(-\alpha r^2)$) est multipliée par un polynôme (fonction d'ordre zéro si $n+m+l = 0$, fonction du premier ordre si $n+m+l = 1$, etc.…) et par une constante de normalisation, notée c, telle que :

$$\int_{tout\ \ l'espace} g^2 = 1 \tag{2.22}$$

De ce fait, c dépend de α, *l*, *m* et *n*.

L'avantage d'utiliser des fonctions gaussiennes est que le produit de deux gaussiennes peut être exprimé par une seule gaussienne, localisée entre les deux centres des fonctions initiales. Dès lors, dans une intégrale bi-électronique de la forme $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, le produit $\varphi_\mu(1)\varphi_\nu(1)$ peut être remplacé par une seule gaussienne. Ces fonctions gaussiennes permettent donc de résoudre toutes les intégrales mises en jeu.
Par exemple, les orbitales atomiques de type *s* et p_x peuvent être représentées par ces fonctions gaussiennes :

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \tag{2.23}$$

$$g_x(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} x e^{-\alpha r^2} \tag{2.24}$$

Bien que ces fonctions gaussiennes soient pratiques d'un point de vue calculatoire, elles possèdent certains défauts problématiques. L'un d'eux concerne la courbure de la partie radiale de l'orbitale. Pour des fonctions de type *s*, les OA réelles (de type Slater, « Slater Type Orbital, STO ») possèdent un point de rebroussement près du noyau (r = 0) que ne reproduit pas la fonction gaussienne (**Figure 2**). De plus la décroissance radiale exponentielle des OA n'est pas bien représentée.

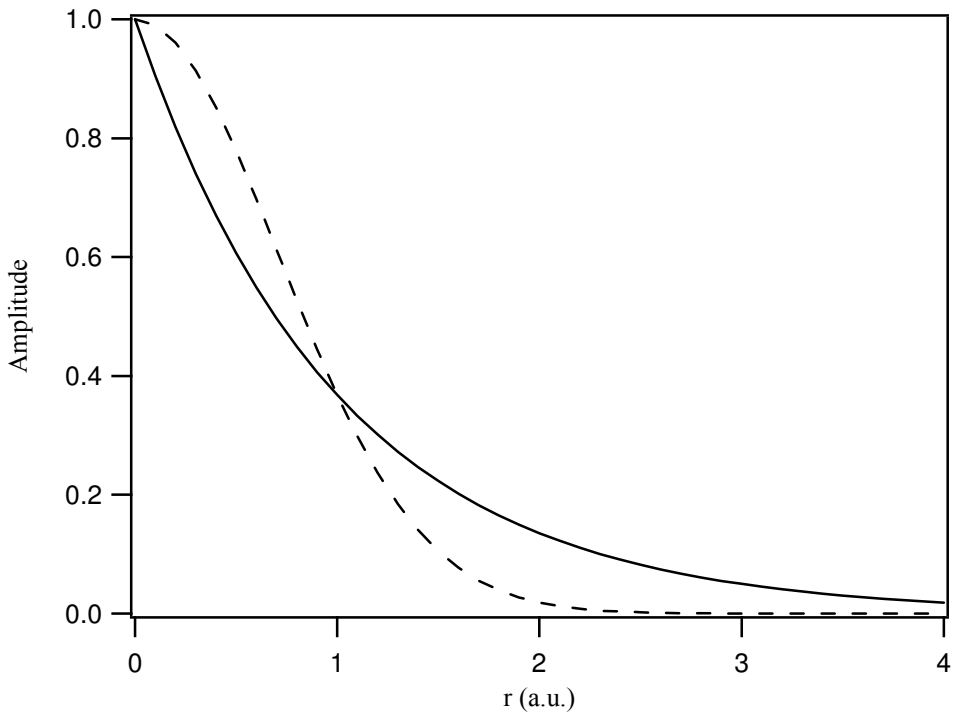


Figure 2 : Comportement des fonctions e^x où x = r (ligne continue, fonction de type Slater) et $x = r^2$ (tirets, fonction gaussienne).

La description d'une OA par une fonction gaussienne mène à des erreurs trop importantes. Un moyen de surmonter ce problème est de représenter une OA comme une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes.

$$\varphi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \tag{2.25}$$

avec $d_{\mu p}$ le coefficient de la fonction gaussienne dite *primitive* g_p. La somme porte sur p gaussiennes primitives. Les coefficients $d_{\mu p}$ sont des constantes fixées pour une base donnée. Les fonctions φ_μ sont appelées gaussiennes *contractées*.

Ces constructions (approximation LCAO, utilisation des fonctions gaussiennes) mènent à l'expression suivante finalement utilisée pour les orbitales moléculaires :

$$\Phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \varphi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \tag{2.26}$$

Il existe un grand nombre de bases car, dans la combinaison linéaire (2.25) le nombre de fonctions gaussiennes primitives peut varier tout comme leurs coefficients de contractions ($d_{\mu p}$ et α dans l'équation (2 .21)). Ces différentes combinaisons possibles ont donné lieu à de nombreux acronymes et abréviations dans la littérature. Dans ce travail nous utiliserons uniquement la notation la plus répandue, introduite par Pople et co-auteurs.

▪ Bases STO-*n*G

Hehre, Stewart et Pople [*Hehre et al. (1969)*] ont été les premiers à déterminer les coefficients optimaux pour reproduire au mieux une fonction de type Slater avec une combinaison de fonctions gaussiennes. En particulier, ils ont construit une série de bases pour différentes valeurs de p dans l'équation 2.25 avec $2 \leq p \leq 6$. Ces différentes bases sont appelées STO-*n*G, signifiant « Slater Type Orbital approximée par p Gaussiennes ». Dans la nomenclature cette base se réfère à une base *simple-ζ* (simple dzêta), impliquant qu'une et une seule fonction de base décrit chaque type d'orbitale, des orbitales de cœur jusqu'aux orbitales de valence.

▪ Bases multiple-ζ

Une façon d'améliorer la base STO-*n*G est de doubler le nombre de fonction dans cette base. Plutôt que de construire chaque fonction de base comme une somme de 3 gaussiennes, *deux* fonctions de base peuvent être construites pour chaque OA, la première est une contraction de deux gaussiennes primitives, et la seconde est la troisième gaussienne primitive. Une telle base avec deux fonctions pour représenter chaque OA est appelée *double-ζ*. L'augmentation progressive du nombre de fonctions de base pour construire chaque OA donne les bases dites *triple-ζ*, *quadruple-ζ,* etc…

▪ Bases « Split-Valence »

En remarquant que les orbitales de cœur ne sont que faiblement affectées par la liaison chimique et qu'au contraire les orbitales de valence y sont prépondérantes, il apparaît qu'il est plus intéressant de gagner de la flexibilité sur ces dernières. Dans les bases « split-Valence » (Valence séparée), les orbitales de cœur sont représentées par une seule fonction de base (combinaison de gaussiennes), tandis que les orbitales de valence sont représentées par plusieurs fonctions de base. Parmi les bases « split-valence » introduites par Pople, les plus utilisées sont : 3-21G, 6-21G, 6-31G, 6-311G. La nomenclature pour ces bases indique la façon dont elles sont construites :

- Le premier nombre indique le nombre de gaussiennes primitives (p dans l'équation (2.25)) utilisées pour les fonctions de cœur
- Le nombre après le tiret indique le nombre de gaussiennes primitives pour les fonctions de valence. S'il y a 2 nombres c'est une base valence double-ζ ; s'il y a 3 nombres, une base valence triple-ζ.

Par exemple dans la base split-valence 6-31G, six gaussiennes sont utilisées pour décrire les orbitales de cœur. Les orbitales de valence sont représentées par quatre gaussiennes : la partie contractée par trois gaussiennes primitives et la partie non contractée par une seule.

▪ Fonctions de polarisation

Augmenter le nombre de fonctions de base n'augmente pas nécessairement la qualité du modèle. Certaines propriétés des systèmes moléculaires ne peuvent pas être reproduites correctement car toutes les fonctions de base que nous avons vues jusqu'ici sont centrées sur les noyaux atomiques. En effet, dans certain cas, les OA (exprimées en terme de combinaisons de gaussiennes) ne fournissent pas à la base une flexibilité mathématique

suffisante pour décrire correctement la fonction d'onde. Pour remédier à ce problème, des *fonctions de polarisation* sont ajoutées à la base pour augmenter sa flexibilité.
Les fonctions de polarisation sont des fonctions ayant un nombre quantique supérieur. Elles correspondent donc aux orbitales *p* pour l'hydrogène (initialement $1s^1$ = 1 électron dans l'orbitale 1s), et aux orbitales *d* pour les éléments de la première et deuxième ligne de la classification périodique des éléments.

La **Figure 3** illustre comment une fonction *d* de l'oxygène polarise une fonction *p* pour améliorer la description des liaisons O-H dans la molécule d'eau.

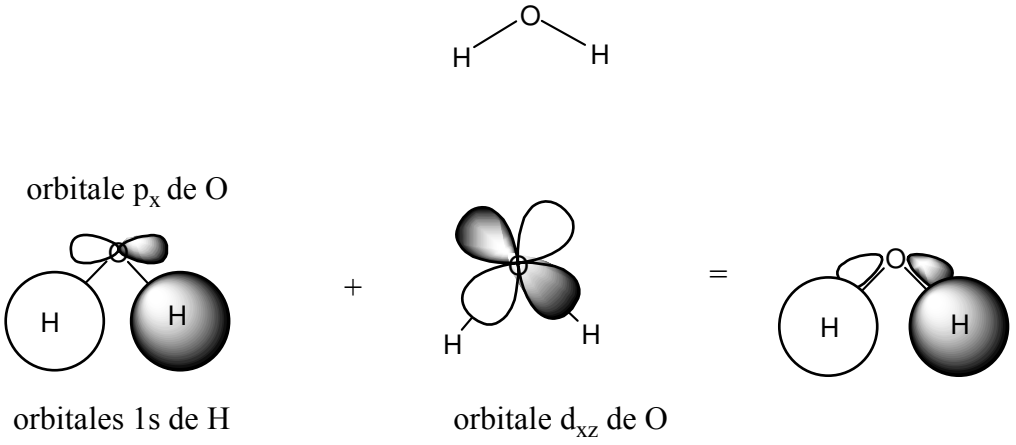


Figure 3 : OM formées par combinaison entre l'orbitale 1s de H et l'orbitale p_x de O. L'inclusion de l'orbitale d_{xz} de O améliore la description de la liaison O-H dans H_2O (adapté de Cramer (2004)).

Dans la nomenclature des bases de Pople, l'ajout de fonctions de polarisation à la base peut être indiqué par une « étoile » (*). Par exemple, 6-31G* indique une base split-valence 6-31G avec des fonctions de polarisations sur les atomes lourds c'est-à-dire autres que H et He, pour ce travail les éléments C, O et N. Une seconde « étoile » (6-31G**) indique l'ajout de fonctions de polarisation (*p*) sur les atomes d'hydrogène (H) et d'hélium (He).

La présence de fonction de polarisation peut également se signaler explicitement dans la notation de la base, ainsi 6-31G(d) est équivalent à 6-31G* et 6-31G(d,p) à 6-31G**. Cette notation devient plus claire lorsque davantage de fonctions de polarisation sont ajoutées à la base. Par convention, la première partie de la parenthèse explicite les fonctions de polarisation sur les atomes lourds et la seconde partie (après la virgule) les fonctions de polarisation sur les atomes H et He. Par exemple 6-311G(3df,3pd) indique l'ajout de trois jeux de fonctions d et un jeu de fonction f pour les atomes lourds, et trois jeux de fonctions p et un de fonction d pour l'hydrogène.

▪ Fonctions diffuses

Les bases décrites jusqu'ici ne permettent pas de décrire correctement les espèces telles que les anions ou les molécules contenant des paires libres d'électron qui possèdent une densité électronique significative loin du centre des noyaux. Pour remédier à cette déficience des *fonctions diffuses* sont ajoutées à la base. Ces fonctions apparaissent sous la forme d'un

« + » dans la notation des bases. Ainsi la base 6-31+G(d) contient un jeu de fonctions diffuses *s* et *p*, possédant un exposant α plus faible [équation (2.21)], sur les atomes lourds. La notation « ++ » indique que les fonctions diffuses sont également ajoutées pour les atomes d'hydrogène.

Seules les bases dites de Pople ont été décrites ici, mais d'autres bases, impliquant d'autre notations, existent. Dans ce travail toutes les bases utilisées sont représentées avec la nomenclature des bases de Pople. Le **Tableau 1** résume cette nomenclature.

Tableau 1 : Résumé de la nomenclature des bases de Pople.

Notation	Type de base
STO-3G	Base minimale / Simple-ζ
6-31G	Base split-valence / Simple-ζ pour les orbitales de cœur / Double-ζ pour les orbitales de valence
6-311G	Base split-valence / Simple-ζ pour les orbitales de cœur / Triple-ζ pour les orbitales de valence
6-311G(d…)	Fonctions de polarisation ajoutées sur les atomes lourds
6-311G(d…,p…)	Fonctions de polarisation ajoutées sur les atomes lourds et sur les atomes d'hydrogène
6-311+G(d…,p…)	Fonctions diffuses ajoutées sur les atomes lourds
6-311++G(d…,p…)	Fonctions diffuses ajoutées sur les atomes lourds et sur les atomes d'hydrogène

Les fonctions de base constituent un jeu de fonctions mathématiques à partir desquelles la fonction d'onde est construite. Jusqu'ici, nous avons vu que dans la théorie HF chaque OM est exprimée comme une combinaison linéaire d'OA dont les coefficients sont déterminés par le processus itératif des équations HF-SCF. Pour des raisons pratiques, ces OA sont elles-mêmes représentées par différentes combinaisons de gaussiennes. Nous avons également vu qu'il existe une limite HF caractérisée par la solution des équations HF convergées avec une base infinie (E_{HF}). Bien sûr, en pratique cette base infinie n'est pas atteignable. Cependant plus la base est étendue plus on s'approche de cette limite qui sert de définition à l'énergie de corrélation (E_{corr}) : $E_{corr} = E - E_{HF}$ avec E l'énergie réelle, non-relativiste, du système.

1.2.4 Systèmes à couches ouvertes

Les équations de Roothaan-Hall ne s'appliquent pas aux systèmes à couches ouvertes qui contiennent un ou plusieurs électrons célibataires.

Alors que la méthode RHF (spin restreint HF, deux électrons dans chaque orbitale) utilise la même fonction spatiale pour les électrons de spin α et β, l'approche spin non-

restreint (« unrestricted » HF, UHF) utilise deux jeux distincts d'OM : un pour les électrons de spin α et l'autre pour les électrons de spin β.

Deux matrices de Fock sont construites pour chaque type de spin avec les éléments de matrice suivant :

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^{coeur} + \sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{N}\left[\left[P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta}\right](\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma)\right] \tag{2.27}$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^{coeur} + \sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{N}\left[\left[P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta}\right](\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\lambda|\nu\sigma)\right] \tag{2.28}$$

avec deux matrices densité différentes :

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{\alpha_{occupées}} c_{\lambda i}^{\alpha} c_{\sigma i}^{\alpha} \tag{2.29}$$

$$P_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_{i=1}^{\beta_{occupées}} c_{\lambda i}^{\beta} c_{\sigma i}^{\beta} \tag{2.30}$$

dont la somme est égale à la matrice densité totale.

Dans une fonction HF à couche fermée, les électrons sont appariés, la distribution du spin électronique est donc nulle. Dans un système à couche ouverte, il existe un excès de spin électronique qui peut être exprimé en terme de *densité de spin*. La densité de spin $\rho^{spin}(r)$ en un point r est donnée par :

$$\rho^{spin}(r) = \rho^{\alpha}(r) - \rho^{\beta}(r) = \sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{N}\left[P_{\lambda\sigma}^{\alpha} - P_{\lambda\sigma}^{\beta}\right]\varphi_{\lambda}(r)\varphi_{\sigma}(r) \tag{2.31}$$

Cette grandeur permet d'analyser les résultats obtenus pour les systèmes à couches ouvertes.

L'approche UHF est plus générale et la méthode RHF constitue en fait un cas particulier de cette dernière. La **Figure 4** illustre la différence conceptuelle entre les approches RHF et UHF.

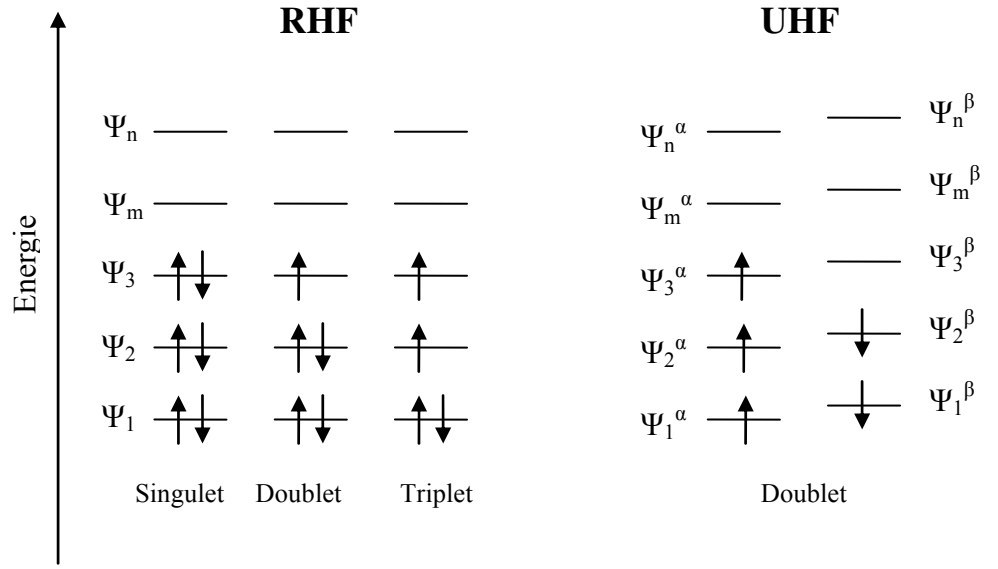


Figure 4 : Représentation schématique des états singulet, doublet et triplet en RHF et de l'état doublet en UHF.

L'approche UHF permet de reproduire correctement les molécules proches de la limite de dissociation, les orbitales délocalisées des systèmes résonnants et les propriétés des systèmes à couches ouvertes.

Cependant les fonctions d'onde issues de la méthode UHF ne sont pas fonction propre de l'opérateur S^2 (voir *Cramer (2003), p. 565*) et dès lors possèdent une *contamination de spin*. Les états d'ordre supérieur contaminent la fonction d'onde UHF, les états doublets sont contaminés par les fonctions quartets, sextets, octets, etc., et les triplets sont contaminés par les pentets, heptets, etc. Le degré de la contamination de spin peut être vérifié en inspectant la valeur moyenne de S^2 ($\langle S^2 \rangle$) pour la fonction d'onde finale. Pour un singulet $\langle S^2 \rangle = 0$, pour un doublet $\langle S^2 \rangle = 0.75$, pour un triplet $\langle S^2 \rangle = 2.00$, etc. Si les valeurs obtenues diffèrent de 5-10% de ces valeurs de référence, la fonction d'onde est alors sujette à caution.

Finalement il est utile de noter qu'une approche UHF double le nombre d'éléments de matrice à calculer [équations (2.27) et (2.28)], ce qui augmente le temps de calcul.

1.3 Corrélation électronique

1.3.1 Corrélation électronique dynamique et non-dynamique

Il a été souligné plusieurs fois que la théorie HF est basée sur l'approximation que chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par tous les autres électrons. Les orbitales sont optimisées de façon auto-cohérente sur la base du principe variationnel. La fonction d'onde résultante possède donc l'énergie la plus basse possible pour une fonction d'onde mono-déterminantale (construite avec une base choisie). Une modification possible de la fonction d'onde HF permettant de diminuer l'énergie (suivant le principe variationnel) est donc de construire la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants :

$$\Psi = c_0 \Psi_{HF} + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \cdots \quad (2.32)$$

Dans une telle fonction d'onde, dite *multi-déterminantale*, les coefficients *c* reflètent le poids de chaque déterminant dans l'expansion et assurent également la normalisation. Dans l'équation (2.32), le déterminant HF est le premier qui apparaît (Ψ_{HF}) car il constitue un point de départ raisonnable dans la construction d'une fonction d'onde plus complète.

Comme nous l'avons déjà évoqué plusieurs fois, la théorie HF néglige le mouvement corrélé des électrons entre eux. Ce type de corrélation est appelée *corrélation dynamique* car elle se réfère au caractère instantané des interactions électron-électron. De façon empirique, il a été observé que pour la plupart des systèmes, la fonction d'onde HF (Ψ_{HF}) possède le poids le plus important dans la fonction d'onde multi-déterminantale (i.e. le coefficient c_0 est plus grand que les autres coefficients). Ainsi, même si la valeur de l'énergie de corrélation est importante sur la valeur finale de l'énergie totale, elle tend à être constituée de la somme des petites contributions des autres déterminants.

Cependant, dans certains cas, un ou plusieurs de ces déterminants peut prendre un poids aussi important que le déterminant HF on parle alors de *corrélation statique* (ou *non dynamique*) pour souligner le fait que l'erreur ici provient principalement de l'approximation mono-déterminantale.

Cette partie présente les différentes méthodes utilisées pour inclure la corrélation électronique statique et/ou dynamique dans la fonction d'onde.

1.3.2 Interaction de configuration (CI) et MCSCF

Les déterminants de l'équation (2.32), autres que le déterminant HF (Ψ_{HF}), sont construits en remplaçant les OM occupées dans le déterminant HF par les OM inoccupées. Ainsi, un grand nombre de déterminants peut être généré. Des déterminants de Slater qui sont *simplement*, *doublement*, *triplement*, etc. *excités* par rapport au déterminant HF sont alors construits. La **Figure 5** fournit un exemple de ces déterminants de Slater excités qui sont communément appelés *configurations* Simple (S) ; Double (D) ; Triple (T), Quadruple (Q), etc.

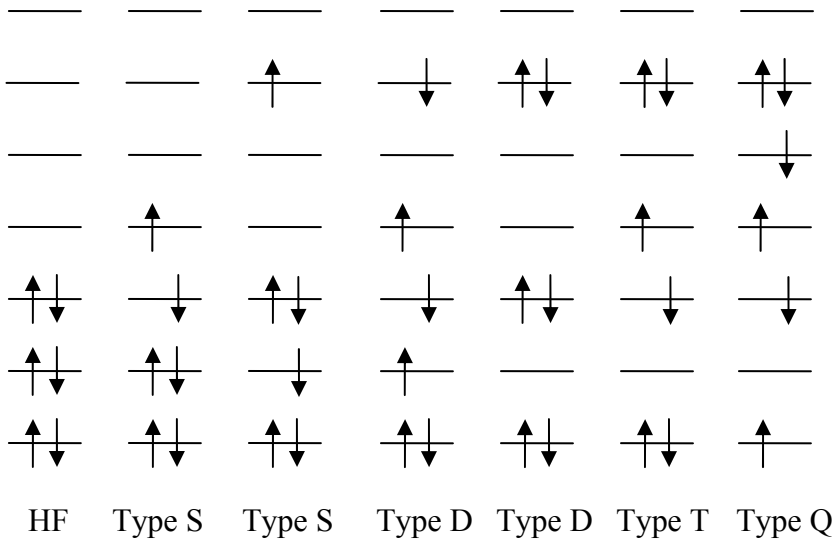


Figure 5 : Déterminants de Slater excités, obtenus à partir d'un déterminant HF initial.

Le nombre total de déterminants qui peut être généré dépend de la taille de la base choisie : plus la base est grande, plus le nombre d'OM virtuelles est important et permet la construction d'un grand nombre de déterminants excités. Pour une base infinie, il apparaît que l'équation de Schrödinger (non-relativiste) peut être résolue. La prise en compte de tous les déterminants donne lieu à la méthode appelée *Full CI*.

- **Full CI**

La méthode Full CI est basée sur le principe variationnel, la fonction d'onde d'essai est écrite comme une combinaison linéaire de déterminants dont les coefficients sont déterminés en imposant une minimisation de l'énergie. Les OM utilisées pour construire les déterminants excités sont calculées par la méthode HF puis sont fixées. La fonction d'onde est donc de la forme :

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_{HF} + \sum_s c_s \Psi_s \qquad (2.33)$$

où la somme porte sur toutes les *s* substitutions possibles conduisant à tous les déterminants excités possibles. $\Psi_{CI} = \Psi_{HF}$ est le niveau d'ordre 0. Comme dans la méthode HF les coefficients c_0 *et* c_s sont à déterminer en minimisant l'énergie de la fonction d'onde résultante.

Seul le principe de la méthode Full CI est donné ici, car cette méthode est praticable uniquement sur les très petits systèmes. Le nombre de fonctions de base impliquées fait augmenter factoriellement le nombre de déterminants. Ainsi pour un calcul full CI sur du méthanol (CH_3OH, 14 électrons de valence) avec une base 6-31G(d) le nombre de fonctions de base serait 38. Il est intéressant ici de dénombrer le nombre de fonctions de base.

- Les configuration électroniques de C, O et H sont les suivantes :
  - C : $1s^2 2s^2 2p^2$ soit 1 orbitale de cœur (1s) et 4 orbitales de valence (2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$)
  - O : $1s^2 2s^2 2p^2$ soit 1 orbitale de cœur (1s) et 4 orbitales de valence (2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$)

- H : $1s^2$ soit 1 orbitale de valence

- La base 6-31G est une base spilt-valence avec 1 fonction de base pour représenter une orbitale de cœur, et deux fonctions de base pour exprimer les orbitales de valence :
  - Pour C : 1 orbitale de cœur correspond à 1 fonction de base et 4 orbitales de valence correspondent à 8 fonctions de base. Soit un total de 9 fonctions de base sur C.
  - Pour O : 1 orbitale de cœur correspond à 1 fonction de base et 4 orbitales de valence correspondent à 8 fonctions de base. Soit un total de 9 fonctions de base sur O.
  - Pour H : 1 orbitale de valence correspond à 2 fonctions de base. Pour les 4 atomes d'hydrogène du méthanol, on dénombre donc 4*2 = 8 fonctions de base.
  - Avec un base 6-31G pour le méthanol le nombre de fonctions de base est de 9 + 9 + 8 = 26.

- Finalement, la base 6-31G(d) ajoute des orbitales de polarisation de type *d* sur les atomes de carbones et d'oxygène. Un point important de la nomenclature est que la plupart des bases sont définies pour utiliser cinq fonctions sphériques *d* (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z2}, d_{x2-y2}). Cependant, la base 6-31G(d) constitue une exception importante puisqu'elle est définie pour utiliser six fonctions cartésiennes de type *d*. Six fonctions de base sont donc ajoutées respectivement sur C et sur O, soit 12 fonctions de bases supplémentaires.

- Le nombre total de fonctions de base utilisées pour décrire le méthanol dans la base **6-31G(d)** est de : 26 (pour **6-31G**) + 12 pour **(d)** = 38.

Le dénombrement des configurations correspondant à 36 fonctions de base indique qu'il y aurait $2{,}4.10^{13}$ coefficients à optimiser ce qui est irréalisable. De plus on peut noter que la base 6-31G(d) est une petite base pour obtenir des résultats satisfaisants pour décrire des propriétés chimiques.

➢ Interaction de configuration tronquée

Le moyen utilisé pour rendre les calculs CI réalisables informatiquement est de tronquer la somme (2.33). Ainsi, supprimer tous les déterminants excités sauf les déterminants de type S conduit à la méthode d'ordre 1 appelée *CIS*. De même, la conservation uniquement des déterminants doublement excités dans la somme (2.33) conduit à la méthode *CID*. La méthode *CISD* inclus les déterminants de type S et ceux de type D. *CISDT* ajoute les déterminants de type T à l'expansion CISD, etc.

La prise en compte de déterminants excités supplémentaires augmente considérablement le coût des calculs. Seule la méthode CISD est applicable pour des systèmes de taille moyenne (de 1 à 8 atomes lourds) avec des bases de taille moyenne également.

Contrairement à la méthode full CI, ces méthodes CI tronquées ne sont pas cohérentes lors d'une variation de la taille du système (size-consistent). Cette notion importante postule que le résultat obtenu pour des molécules infiniment séparées doit être égal à la somme des résultats obtenus pour chaque molécule prise séparément. Par exemple un calcul CISD sur

deux molécules H_2, séparées par une distance suffisamment grande pour être considérée comme infinie, ne donnera pas la même énergie que deux fois le résultat d'un calcul CISD pour une molécule H_2.

Pour remédier à cette incohérence la méthode d'Interaction de Configuration Quadratique (QCI) a été développée. La méthode QCISD ajoute des termes dans la théorie CISD pour restaurer la cohérence avec la variation de la taille du système. Cette méthode prend également en compte des effets de la corrélation électronique pour un ordre infini. L'ajout des excitations triple (T) à QCISD est noté QCISD(T) fournissant une meilleure précision dans les résultats.

▪ Multi Configuration Self Consistent Field (MCSCF)

La méthode MCSCF utilise le même principe que la méthode CI : les coefficients devant chaque déterminant sont optimisés sous contrainte variationnelle, mais de plus les OM utilisées pour construire les déterminants sont optimisées et non plus fixées. Le formalisme MCSCF tend donc à trouver un minimum optimal pour chaque OM (comme combinaison linéaire des fonctions de base) et pour les coefficients de chaque déterminant impliqué dans la combinaison linéaire définissant la fonction d'onde [équation (2.33)].

Les calculs MCSCF requièrent une plus grande expertise de la part de l'utilisateur par rapport aux calculs avec une seule configuration (de type HF). Un problème particulier est celui de la convergence du processus itératif qui est difficile et qui peut mener à des solutions qui ne sont pas des minima dans l'espace des coefficients.

Dans la méthode MCSCF le nombre de coefficients à optimiser est plus important que dans la méthode full CI, il est donc impossible d'appliquer cette méthode sur des systèmes de taille moyenne. En revanche cette procédure peut être utilisée en sélectionnant les configurations nécessaires dans l'expression de la fonction d'onde.

Une des approches les plus populaires parmi les techniques MCSCF est la méthode *Complete Active Space, Self-Consistent Field* (CASSCF). Cette méthode permet d'inclure un grand nombre de configurations dans le calcul en divisant les OM en trois parties fixées :

- les OM doublement occupées dans toutes les configurations,
- les OM inoccupées dans toutes les configurations,
- les OM *actives*.

Toutes les configurations possibles sont générées en considérant tous les arrangements possibles des électrons dans l'espace des OM actives. La **Figure 6** illustre la répartition des OM dans le formalisme CASSCF.

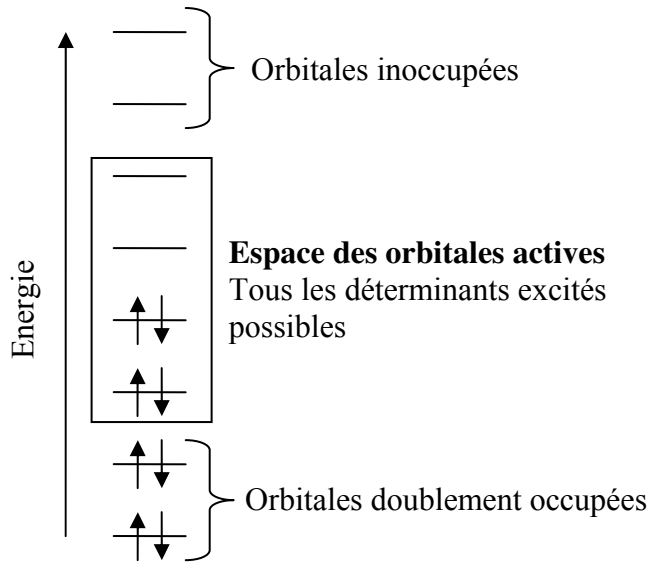


Figure 6 : Illustration de la répartition des OM dans le formalisme CASSCF.

Le choix de l'espace actif est sensible dans les calculs CASSCF. Cet espace actif est indiqué pour tous calcul sous la forme de parenthèses, ainsi la notation CASSCF(*m*,*n*) précise que la taille de l'espace actif est de *m* électrons dans *n* orbitales. L'arrangement de *m* électrons dans *n* orbitales implique une croissance factorielle du nombre de configurations possibles. Ainsi pour un calcul CASSCF sur du méthanol, CASSCF(14,12) impliquant 14 électrons de valence et 12 orbitales (5 paires d'orbitales σ et σ^* correspondant aux liaisons simples et 2 orbitales pour les paires libres de l'oxygène), le nombre total de configurations à prendre en compte serait 169 884. Un tel calcul serait coûteux (en terme de temps de calcul) car la technique MCSCF optimise simultanément les coefficients des OM et tous les coefficients des configurations.

Le choix de l'espace actif est donc crucial dans les calculs CASSCF, celui ci doit être assez réduit mais incluant absolument les orbitales et électrons impliqués dans le(s) processus chimique(s) que l'on veut décrire. L'utilisation de cette méthode nécessite donc une certaine expertise car elle ne possède pas le coté « boîte noire » des méthodes basées sur le théorie HF.

Augmenter le nombre de configurations dans la fonction d'onde MCSCF permettra de recouvrir de plus en plus de corrélation dynamique jusqu'à la limite Full-CI. Mais le principal intérêt de la méthode CASSCF est de générer une fonction d'onde de qualité qui prend en compte la corrélation statique. De fait nous verrons que cette approche est la plus rigoureuse pour décrire des systèmes qui ne peuvent être décrits par des méthodes mono-déterminantales (une seule configuration) basée sur la théorie HF.

1.3.3 Théorie des perturbations de Møller-Plesset (MP)

L'approche de la théorie des perturbations de *Møller-Plesset (1934)* est une autre approche pour décrire l'énergie de corrélation. Cette méthode est basée sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger dans laquelle l'Hamiltonien est exprimé comme un somme d'un Hamiltonien H_0 *d'ordre zéro* et d'une perturbation V :

$$H = H_0 + V \tag{2.34}$$

Les fonctions propres de *H* sont les fonctions d'onde Ψ_i correspondant aux énergies E_i. Les fonctions propres de H_0 sont notées $\Psi_i^{(0)}$ associées aux énergies $E_i^{(0)}$. Pour améliorer la description des fonctions propres et des valeurs propres de H_0, l'Hamiltonien peut être réécrit ainsi :

$$H = H_0 + \lambda V \tag{2.34}$$

où λ est un paramètre qui peut varier entre 0 et 1. Les valeurs propres et les fonctions propres de *H* peuvent alors être développées en série de Taylor en fonction des puissances de λ :

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \cdots = \sum_{n=0} \lambda^n \Psi_i^{(n)} \tag{2.35}$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^{(n)} \tag{2.36}$$

$E_i^{(1)}$ est la correction de l'énergie à l'ordre 1, $E_i^{(2)}$ est celle à l'ordre 2, etc.

$\Psi_i^{(0)}$ est définie comme une fonction d'onde HF (un déterminant de Slater)

Ces fonctions d'onde et énergies perturbées peuvent être introduites dans l'équation de Schrödinger :

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \cdots) = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \cdots)(\Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \cdots) \tag{2.37}$$

Après réarrangement, les énergies $E_i^{(n)}$ d'ordre *n* peuvent être calculées ainsi :

$$\begin{aligned} E_i^{(0)} &= \int \Psi_i^{(0)} H_0 \Psi_i^{(0)} d\tau \\ E_i^{(1)} &= \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(0)} d\tau \\ E_i^{(2)} &= \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(1)} d\tau \\ E_i^{(3)} &= \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(2)} d\tau \end{aligned} \tag{2.38}$$

La théorie Møller-Plesset permet de calculer ces différentes énergies. Elle est référencée par l'acronyme MP*n*, avec *n* indiquant l'ordre des énergies perturbées pris en compte.

Par exemple, un calcul MP2 donnera une énergie E_{MP2} définie par: $E_{i,MP2} = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)}$.

Dans la théorie Møller-Plesset, l'Hamiltonien d'ordre zéro est exprimé comme la somme des opérateurs de Fock mono-électroniques pour les N électrons du système :

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} F^i \tag{2.39}$$

La fonction d'onde HF, $\Psi_0^{(0)}$, est fonction propre de H_0, et l'énergie correspondante d'ordre zéro, $E_0^{(0)}$, est égale à la somme des énergies ε_i des OM occupées :

$$E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^{occupées} \varepsilon_i \tag{2.40}$$

D'après les équations 2.38, on sait que $E_i^{(0)} = \int \Psi_i^{(0)} H_0 \Psi_i^{(0)} d\tau$ et $E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(0)} d\tau$ donc à l'ordre 1, l'énergie peut être écrite :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \int \Psi_0^{(0)} (H_0 + V) \Psi_0^{(0)} d\tau = \int \Psi_0^{(0)} H \Psi_0^{(0)} d\tau \tag{2.41}$$

or l'énergie de l'Hamiltonien totale *H* avec la fonction d'onde HF, $\Psi_0^{(0)}$, est l'énergie HF (E_{HF}) :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF} \tag{2.42}$$

L'énergie Hartree-Fock est donc équivalente à l'énergie corrigée au premier ordre dans la théorie des perturbations de Møller-Plesset (MP1). Comme la correction à l'ordre 1 mène à l'énergie HF, les corrections d'ordre supérieur doivent être calculées pour décrire l'énergie de corrélation.

L'équation 2.38 permet de calculer l'énergie d'ordre 2 :

$$E_i^{(2)} = \int \Psi_i^{(0)} V \Psi_i^{(1)} d\tau \tag{2.43}$$

Pour estimer cette intégrale, la fonction d'ordre 1, $\Psi_i^{(1)}$, doit être exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions d'ordre zéro, solutions de l'Hamiltonien d'ordre zéro :

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_j c_j^{(1)} \Psi_j^{(0)} \tag{2.44}$$

où les $\Psi_j^{(0)}$ sont des déterminants excités, simples, doubles, etc. en distribuant les électrons dans les orbitales HF dans tous les arrangements possibles.
L'énergie de second ordre $E_i^{(2)}$ est finalement :

$$E_i^{(2)} = \sum_{i}^{occupées} \sum_{j>1}^{occupées} \sum_{a}^{virtuelles} \sum_{b>a}^{virtuelles} \frac{\left[(ij|ab) - (ia|jb)\right]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{2.45}$$

Les calculs MP2 sont raisonnables en terme de coût du calcul car les énergies au second ordre peuvent être efficacement évaluées. La dépendance du temps de calcul en fonction du nombre de fonctions de base N dans un calcul MP2 est approximativement en N^5.

Le formalisme MP est souvent utilisé pour incorporer la corrélation électronique dans les calculs ab initio. Cependant la théorie MP*n* n'est pas variationnelle, il est donc possible que l'estimation de l'énergie de corrélation MP2 soit sous-estimée.

Les ordres supérieurs peuvent être également considérés pour mieux décrire la corrélation électronique. Les calculs au troisième ordre (MP3) n'apportent qu'une légère amélioration par rapport aux calculs MP2. Au quatrième ordre (MP4) des intégrales

impliquant des déterminants triplement et quadruplement excités apparaissent. L'évaluation des termes impliquant des déterminants triplement excités est particulièrement coûteuse (N^7). Si ces déterminants triples sont ignorés, le gain en temps de calculs est important, et la méthode est notée MP4SDQ.

1.3.4 Théorie « Coupled-cluster »

La méthode des perturbations ajoute tous les types de correction (S, D, T, Q, etc.) à la fonction d'onde à un ordre donné (2, 3, 4, etc.). L'idée de la théorie Coupled Cluster (CC) est d'inclure toutes les corrections d'un type donné (S, D, T, etc.) à un ordre infini.

La fonction d'onde full-CI (i.e., la fonction d'onde « exacte » dans la limite de l'approximation de la base) peut être décrite par :

$$\Psi = e^T \Psi_{HF} \tag{2.46}$$

avec

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \tag{2.47}$$

L'opérateur de « cluster » T est défini par :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \cdots T_n \tag{2.48}$$

où n est le nombre total d'électrons et les différents opérateurs T_i génèrent tous les déterminants possibles possédant i excitations par rapport au déterminant (HF) de référence. Par exemple :

$$T_1 = \sum_{i}^{occupées} \sum_{a}^{virtuelles} t_i^a \Psi_i^a \tag{2.49}$$

où les coefficients t sont appelés coefficients d'amplitude. Ils sont équivalents aux coefficients c_s de l'équation (2.33).
A partir des équations (2.47) et (2.48), l'opérateur exponentiel peut être écrit suivant un développement de Taylor :

$$e^T = 1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) + (T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6}T_1^3) + \cdots \tag{2.50}$$

Le premier terme (1) génère le déterminant HF de référence, le second terme (T_1) génère les déterminants de type S (simple excitation, donc $1 + T_1$ est équivalent à CIS). La première parenthèse génère les états doublement excités, qui peuvent être considérés comme *connectés* (T_2, double excitation) ou *déconnectés* (T_1^2). La seconde parenthèse génère les déterminants triplement excités, avec T_3 l'excitation triple « vraie », et $T_1 T_2$ *et* T_1^3 des « produits » donnant des excitations triples. Ces dernières excitations n'apparaissent pas dans la méthode CI, cette absence explique pourquoi les méthodes CI tronquées ne sont pas « size-consistent ».

Dans l'approche Coupled-Cluster, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$He^{T}\Psi_{HF} = E_{CC}\Psi_{HF} \tag{2.51}$$

La résolution de l'équation revient finalement à déterminer les coefficicents d'amplitude *t*, pour tous les opérateurs *T*. Dans l'implémentation standard de la méthode CC, un jeu d'équations couplées, non-linéaires en *t*, est généré. Ces équations sont résolues de manière itérative.

En pratique, tous les opérateurs possibles T_n ne peuvent pas être inclus dans l'expression de *T* [équation (2.48)] pour traiter les systèmes de taille moyenne en raison du coût des calculs. L'expression de l'opérateur *T* est donc approximée. Comme l'approximation $T = T_1$ n'améliore pas le calcul HF, la première approximation possible est de considérer que $T = T_2$. Cette approximation est notée CCD (Coupled Cluster Doubles). Utiliser $T = T_1 + T_2$ donne le modèle CCSD qui ne possède qu'un coût de calcul légerement supérieur à CCD et mène à de meilleurs résultats. CCD et CCSD impliquent un coût de calcul qui augmente proportionnellement au nombre de fonctions de base N, en N^6. Le niveau supérieur de calcul CC qui utilise l'approximation $T = T_1 + T_2 + T_3$ est noté CCSDT, le temps de calcul est proportionnel à N^8.

La méthode CCSDT est applicable uniquement sur de très petits systèmes, en conséquence d'autres approches ont été développées, utilisant la théorie des perturbations, pour estimer les effets des excitations triples connectées. La plus utilisée est l'approche appelée CCSD(T) qui inclus également un terme de couplage entre excitations simples et excitations triples.

Le model CCSD(T) est très efficace (bon rapport coût du calcul / précision des résultats) dans la plupart des cas et ce niveau de calcul est devenu le standard des hauts niveaux de calcul ab initio pour des approches mono-déterminantales. Cependant il faut noter que les méthodes CC tronquées ne sont pas variationnelles.

1.3.5 Discussion sur les méthodes post-HF

Le choix de la méthode de calcul a comme objectif l'obtention de résultats ayant la meilleure précision possible avec comme contrainte les ressources informatiques disponibles notamment la taille de l'espace mémoire disponible pour stocker les informations et le temps du calcul.

Les seules méthodes post-HF généralement applicables sont CISD, MP2, MP3, MP4, CCSD et CCSD(T). Nous avons vus que la méthode CISD n'est pas « size-consistent » et que les méthodes MP et CC ne sont pas variationnelles. Ces différentes méthodes ont toutes un coût (cf. **Tableau 2**) qui peut être formellement évalué et qui augmente très rapidement avec le nombre de fonctions de base.

Tableau 2 : comportement formel de l'augmentation du coût du calcul en fonction du nombre de fonctions de base N.

Facteur	Méthodes
N^4	HF
N^5	MP2
N^6	MP3, CISD, MP4SDQ, CCSD, QCISD
N^7	MP4, CCSD(T), QCISD(T)
N^8	MP5, CISDT, CCSDT
N^9	MP6
N^{10}	MP7, CISDTQ, CCSDTQ

Les facteurs du **Tableau 2** sont déterminés de manière formelle, en pratique ils peuvent être diminués. Cependant ils constituent une bonne indication du coût du calcul que l'on veut entreprendre. Pour une base de taille moyenne, la précision des résultats suit approximativement cet ordre :

$$HF < MP2 < CISD < MP4SDQ \sim QCISD \sim CCSD < MP4 < QCISD(T) \sim CCSD(T) \quad (2.52)$$

Toutes ces méthodes sont basées sur une approche **mono-déterminantale** de référence (l'approche HF). Les méthodes multi-déterminantales ne sont pas aussi faciles à classer car la qualité des résultats dépend fortement du nombre de déterminants utilisés.

Le nombre de fonctions de base limite aussi la précision des calculs ; il est important de choisir une base suffisamment grande pour décrire correctement les propriétés chimiques des systèmes étudiés. La **Figure 7** résume cette idée en présentant les différentes méthodes permettant de décrire la corrélation électronique en fonction de la taille des bases utilisées.

Corrélation électronique →

Type de la base	HF	MP2	MP4	CCSD(T)	…	Full CI
Minimale					…	
Split-valence					…	
Polarisée					…	
Diffuse					…	
…	…	…	…	…	…	…
Infinie	**Limite HF**				…	**Equation de Schrödinger**

Figure 7 : Représentation schématique de la convergence des approximations vers la résolution de l'équation de Schrödinger. La méthode Full-CI avec une base infinie permet de résoudre « exactement » l'équation de Schrödinger.

La notation conventionnelle indiquant la base utilisée à un niveau de calcul donné est de la forme *méthode/base*. Ainsi HF/6-31G(d) indique que le niveau de calcul Hartree-Fock est utilisé avec la base 6-31G(d). L'ajout de la lettre U devant l'acronyme signifie que l'on se place dans un formalisme de spin non-restreint (unrestricted), par exemple UHF/6-31G(d).

Il est difficile de donner un ordre de grandeur sur la taille des systèmes qui peuvent être traités car les ressources informatiques sont en perpétuelle évolution. Cependant *Jensen (1999)* donne une indication. Il compare trois niveaux de calcul selon la part d'énergie de corrélation recouverte : HF (pas d'énergie de corrélation), MP2 et CCSD(T). Avec une base double-ζ polarisée, la méthode HF est applicable sur environ 200 groupes CH_2, MP2 sur 30 et CCSD(T) sur 10. Cette limite est applicable uniquement pour les simples points de calcul d'énergie (cf. **Figure 1**), et ne s'applique pas aux optimisations de géométries ou aux calculs de fréquences qui diminuent ces limites de moitié environ. Depuis la parution du livre de *Jensen (1999)* ces limites ont augmenté, mais l'ordre de grandeur reste correct pour des ressources informatiques moyennes.

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le de théorème de *Hohenberg et Kohn (1964)* qui ont montré que l'énergie de l'état fondamental d'un système est définie par la densité électronique. Cette théorie tire donc son nom du fait que l'énergie E est une *fonctionnelle* de la densité $\rho(\mathbf{r})$. Une note sur la sémantique : une *fonctionnelle* est une fonction dont la définition est elle même une fonction, autrement dit, une fonction de fonction.

Dans la théorie DFT, la fonctionnelle énergie est écrite comme la somme de deux termes :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \tag{2.53}$$

Le premier terme représente l'interaction des électrons avec un potentiel externe $V_{ext}(r)$ (typiquement une interaction coulombienne avec les noyaux (V_{ne})). $F[\rho(r)]$ est la somme de l'énergie cinétique des électrons et de la contribution des interactions électron-électron. La valeur minimum de l'énergie correspond à de la densité électronique exacte de l'état fondamental, une approche variationnelle est donc en principe possible.

De plus il existe une contrainte sur la densité électronique car le nombre d'électrons N est fixé :

$$N = \int \rho(r)dr \tag{2.54}$$

Une équation équivalente à l'équation de Schrödinger en DFT peut être obtenue à l'aide d'un multiplicateur de Lagrange ($-\mu$) menant à :

$$\left(\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}\right)_{V_{ext}} = \mu \tag{2.55}$$

L'indice V_{ext} indique que cette équation est valable dans les conditions d'un potentiel extérieur constant (donc positions des noyaux fixées).

Dans l'équation (2.53) la difficulté principale provient du fait que la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est inconnue. *Kohn et Sham (1965)* ont proposé de réécrire $F[\rho(r)]$ sous la forme d'une somme de trois termes :

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \tag{2.56}$$

où $E_{KE}[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas entre eux, $E_H[\rho(r)]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron, et $E_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie contenant les contributions d'échange et de corrélation.

Kohn et Sham ont également proposé d'exprimer la densité ρ(r) du système, comme la somme du module au carré, d'orbitales à un électron (orthonormées):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(r)|^2 \tag{2.57}$$

L'expression de l'énergie totale du système peut être écrite en utilisant les équations (2.56) et (2.57) et en ajoutant l'interaction électron-noyau (V_{ne}):

$$E[\rho(r)] = \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r)}_{\left(E_{KE}[\rho(r)] \right)} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2}_{\left(E_H[\rho(r)] \right)} + \underbrace{E_{XC}[\rho(r)]}_{\left(E_{XC}[\rho(r)] \right)} - \underbrace{\sum_{A=1}^{M} \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr}_{\left(V_{ne} \right)} \tag{2.58}$$

avec respectivement, dans la partie droite de l'équation, les termes $E_{KE}[\rho(r)]$, $E_H[\rho(r)]$, $E_{XC}[\rho(r)]$, et V_{ne} (où M est le nombre total de noyaux A). r_1 et r_2 sont les coordonnées de deux électrons 1 et 2 en interaction.

Si l'on recherche, comme dans la théorie HF-SCF, les orbitales ψ_i qui minimisent l'énergie E dans l'équation 2.58, alors les équations de Khon-Sham à un électron apparaissent:

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + V_{XC}[r_1] \right\} \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \tag{2.59}$$

avec

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \tag{2.60}$$

Dans l'équation (2.59), l'interaction électron-noyaux a été écrite pour M noyaux, et ε_i est l'énergie d'une orbitale ψ_i. V_{XC} est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation.

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en utilisant une approche de champ auto-cohérent (SCF). Une fonction d'essai est utilisée dans l'équation (2.59) à partir de laquelle un nouveau jeu d'orbitales est obtenu qui est réutilisé dans une seconde itération, et ainsi de suite jusqu'à la convergence.

Les orbitales ψ_i sont utilisées pour construire un déterminant de Slater. Elles sont exprimées dans une base de fonctions dont les coefficients sont obtenus de manière analogue à la théorie HF.

Il est utile de noter que les calculs DFT sont cohérents avec la taille du système (size-consistent), et qu'il existe un formalisme permettant de traiter les systèmes à couches ouvertes de façon similaire à la méthode UHF.

La DFT est une théorie exacte mais la fonctionnelle permettant d'obtenir E_{XC} est inconnue. Les méthodes DFT se différencient donc par les approximations utilisées pour obtenir une estimation raisonnable de E_{XC}.

1.4.1 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Il existe un grand nombre de fonctionnelles d'échange-corrélation (XC). Dans cette partie nous allons décrire les différentes approximations couramment utilisées.
En pratique, E_{XC} est généralement approximée comme une intégrale où les densités de spin et leurs gradients sont mis en jeu :

$$E_{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) d^3r \qquad (2.61)$$

avec ρ_α la densité de spin α, ρ_β la densité de spin β et ρ la densité électronique totale $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$

L'énergie E_{XC} peut également être écrite comme la somme de deux contributions : une énergie d'échange et une énergie de corrélation, correspondant respectivement aux interactions électron-électron de même spin et de spin opposé :

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \qquad (2.62)$$

où les fonctionnelles définissant $E_X(\rho)$ et $E_C(\rho)$ sont appelées *fonctionnelles d'échange* et *fonctionnelles de corrélation*. Chacune de ces deux fonctionnelles peut être de deux types :

- une fonctionnelle dite *locale*, qui dépend uniquement de la densité électronique ρ,
- une fonctionnelle dite *gradient-corrigée*, qui dépend à la fois de ρ et de ses gradients $\nabla\rho$.

On distingue donc trois familles de fonctionnelles : les fonctionnelles locales, gradient-corrigées, et hybrides. Plus de détails sur la formulation rigoureuse de ces différentes fonctionnelles peuvent être trouvés dans les ouvrages de référence cités en début de chapitre. Quelques fonctionnelles typiques sont examinées ici.

▪ Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité de spin locale repose sur l'hypothèse que, localement, la densité peut être traitée comme un gaz d'électrons uniforme. La fonctionnelle locale d'échange est alors généralement définie par :

$$E_{LDA}^{X} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\int \rho^{4/3}(r)d^3r \tag{2.63}$$

L'énergie de corrélation d'un gaz d'électron uniforme a été déterminée par des méthodes de Monte-Carlo pour plusieurs densités différentes. Par exemple, la forme de la partie locale de la fonctionnelle de corrélation de *Perdew et Wang (1991)* est donnée ici :

$$E^{C} = \int \rho\varepsilon_{C}(r_s(\rho(r)),\zeta)d^3r \tag{2.64}$$

avec

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho}\right]^{1/3} \text{ et } \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \tag{2.65}$$

r_s est appelé le paramètre de densité. ζ est relatif à la polarisation de spin. ζ = 0 correspond à des densités de spin α et β égales. ζ = 1 correspond à une densité totale α et ζ = -1 à une densité totale β.

Dans l'équation 2.64, ε_c est appelé densité d'énergie :

$$\varepsilon_c(r_s,\zeta) = \varepsilon_c(\rho,0) + a_c(r_s)\frac{f(\zeta)}{f''(0)}(1-\zeta^4) + [\varepsilon_c(\rho,1) - \varepsilon_c(\rho,0)]f(\zeta)\zeta^4 \tag{2.66}$$

où

$$f(\zeta) = \frac{[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)} \tag{2.67}$$

La fonction G suivante est utilisée pour calculer les valeurs de $\varepsilon_c(r_s,0)$, $\varepsilon_c(r_s,1)$ et $-a_c(r_s)$:

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) = -2A(1+\alpha_1 r_s)\ln\left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{P+1})}\right) \tag{2.68}$$

où tous les paramètres de G, excepté r_s, sont choisis par Perdew et Wang pour reproduire les calculs Monte Carlo sur les gaz d'électrons uniforme de différentes densités.

La fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang est utilisée en connexion avec la fonctionnelle d'échange notée PW91. La formulation de Perdew et Wang est une modification de la fonctionnelle locale de corrélation construite par *Vosko, Wilk et Nusair (1980)* notée VWN.

L'approximation LDA (parfois notée LSDA) sous-estime, en général, l'énergie d'échange et surestime l'énergie de corrélation conduisant à une précision des résultats similaires à celle de la théorie HF.

▪ Méthodes des gradients corrigés

Une amélioration de l'approche LDA consiste à considérer un gaz d'électrons non uniforme. Dès lors, les énergies d'échange et de corrélation doivent dépendre non plus uniquement de la densité électronique, mais aussi du gradient de celle-ci (dérivées de la densité). Ces méthodes sont connues sous le nom de Gradients Corrigés ou Approximation Généralisée des Gradients (GGA).

Becke (1988) a proposé une correction très utilisée à l'énergie d'échange, notée B ou B88 :

$$E_B^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3 r \tag{2.69}$$

où $x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$, et γ est un paramètre choisit pour représenter correctement les énergies d'échanges connues d'un gaz inerte d'atomes.

D'autres fonctionnelles d'échange « gradient corrigé » ont été proposées, parmi celles-ci citons les fonctionnelles *Perdew (1986)* notée P86 et *Perdew et Wang (1991)* notée PW91.

Il existe plusieurs formes de fonctionnelles GGA pour l'énergie de corrélation. Une des plus répandues est la fonctionnelle proposée par *Lee, Yang et Parr (1988)* notée LYP dont les paramètres empiriques sont déterminés à partir des données expérimentales pour l'atome d'Helium.

Typiquement, dans la littérature, la spécification des fonctionnelles d'échange et de corrélation utilisées est accomplie en combinant les deux acronymes. Par exemple, un calcul BLYP combine la fonctionnelle GGA d'échange de Becke (B) et la fonctionnelle de corrélation GGA de Lee, Yang et Parr.

▪ Fonctionnelles hybrides

Les équations de Kohn-Sham sont résolues de façon itérative, il existe donc une similarité entre les méthodologies HF-SCF et Kohn-Sham SCF. En se basant sur la formule de connexion adiabatique (ACF) [*cf. Cramer (2003), p. 264*], l'énergie d'échange DFT, E^X, peut être identifiée à l'énergie d'échange obtenue dans la théorie HF [*équation (2.16)*].

Des fonctionnelles d'échange-corrélation, construites à partir d'un mélange d'échange HF et d'échange et de corrélation DFT ont donc été formulées :

$$E_{hybride}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^{X} + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \tag{2.70}$$

où les coefficients *c* sont constants.

Un exemple de fonctionnelle hybride très utilisée est la fonctionnelle de *Becke (1993)* à 3 paramètres (B3) qui peut être définie par :

$$E_{B3}^{XC} = E_{LDA}^{X} + a(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}) + b\Delta E_{B88}^{X} + E_{LDA}^{C} + c\Delta E_{GGA}^{C} \tag{2.71}$$

Dans l'équation (2.71), la partie énergie d'échange de la fonctionnelle E_{B3}^{XC}, est constituée d'une combinaison de l'énergie d'échange E_{HF}^{X} (connue de façon exacte), d'une énergie d'échange LDA (E_{LDA}^{X}), et d'un terme correctif de gradient ($b\Delta E_{B88}^{X}$).

La partie énergie de corrélation de la fonctionnelle E_{B3}^{XC} est constituée d'un terme énergie de corrélation LDA (E_{LDA}^{C}) et d'une correction de gradient ($c\Delta E_{GGA}^{C}$).
Les paramètres *a*, *b* et *c* sont déterminés à partir de grandeurs expérimentales.

La fonctionnelle hybride la plus utilisée utilise la fonctionnelle B3 et la fonctionnelle de corrélation gradient corrigée LYP, dont l'acronyme B3LYP correspond à :

$$E_{B3}^{XC} = E_{LDA}^{X} + c_0(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}) + c_X \Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN3}^{C} + c_C(E_{LYP}^{C} - E_{VWN3}^{C}) \tag{2.72}$$

Dans cette fonctionnelle les paramètres c_0, c_X et c_C ont été déterminés par Becke pour reproduire du mieux possible des grandeurs expérimentales pour les dix premiers atomes de la première ligne de la classification périodique des éléments : énergies d'atomisation, potentiels d'ionisation et affinités des protons.

1.4.2 Discussion sur les méthodes DFT

Il existe une grande variété de fonctionnelles d'échange et de corrélation. De nombreux travaux dans la littérature comparent la précision de ces fonctionnelles en terme de géométries et d'énergies [par exemple : *Cramer (2003) p. 280-298*]. En général les méthodes DFT qui utilisent des fonctionnelles gradients-corrigés donnent des géométries (et des énergies) d'une qualité égale ou supérieure à un calcul MP2 pour un coût informatique comparable à celui HF pour une base de Pople donnée (N^3, voir Tableau 2). Cette qualité de résultats est due à la prise en compte de l'énergie de corrélation dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Dès lors on comprend que ces méthodes soient devenues très populaires.

Un autre avantage de ces méthodes est qu'elles sont peu sensibles à la contamination de spin. En effet, l'inclusion d'une partie de l'énergie de corrélation dans la fonction d'onde mono-déterminantale, via E^{XC}, tend à donner des contaminations de spin très faibles. Bien que la contamination de spin ne soit pas bien définie en DFT (il a été démontré qu'il n'existe aucune garantie d'obtenir la valeur théorique de S^2 à partir d'un déterminant de Kohn-Sham), il est admis de façon empirique que la DFT est plus robuste pour décrire des systèmes à couches ouvertes qui souffrent d'une large contamination de spin en HF [*Grafenstein et*

Cremer (2001)]. Il faut se rappeler ici qu'une contamination de spin importante en HF est répercutée dans les calculs post-HF qui dès lors sont sujets à caution.

Un des développements les plus importants pour l'application de la DFT, est l'utilisation de méthodes développées pour calculer les gradients analytiques de l'énergie par rapport aux coordonnées nucléaires. Ces développements permettent d'optimiser les géométries. En général les calculs DFT sont effectués de la même manière que les calculs HF, avec en plus une évaluation supplémentaire du terme E^{XC}. Ce terme ne peut pas être calculé analytiquement, il est donc calculé par une intégration numérique sur une grille de points (au maillage défini) dans l'espace. Cependant, les erreurs associées à cette méthode sont très faibles et ne pose pas de problème durant l'optimisation.

Finalement un mot sur la sémantique. Peut-on considérer les méthodes DFT comme *ab initio* ? Comme nous l'avons vu, *ab initio* signifie « sans références à des paramètres expérimentaux ». Si les fonctionnelles E^{XC} ne contiennent pas de paramètres expérimentaux, alors la méthode DFT peut être en principe considérée comme *ab initio*. En pratique les méthodes gradients-corrigés font souvent référence à des paramètres expérimentaux et, dès lors, ne peuvent plus être appelées *ab initio*. Cependant, par abus de langage, où en considérant que la DFT est basée sur une théorie qui est capable de produire des résultats exacts si la fonctionnelle E^{XC} est connue, les méthodes DFT sont souvent qualifiées de calculs *ab initio*.

1.5 Systématique d'analyse des résultats, logiciels et ressources informatiques

1.5.1 Systématique d'analyse des résultats

Pour s'assurer de la cohérence de résultats issus de calculs de chimie quantique, un certain nombre de paramètres doivent être inspectés systématiquement. Ces paramètres sont de plusieurs ordres. Il a déjà été signalé dans ce manuscrit que, pour être pertinent d'un point de vue chimique, tout calcul d'énergie doit être effectué sur une géométrie optimisée. De plus, un calcul de fréquence doit être entrepris pour s'assurer de la nature de l'espèce chimique optimisée. Un autre paramètre à vérifier est la densité de spin. Nous avons déjà vu (section 1.2.4) que pour un système à couches fermées, tous les électrons sont appariés conduisant à une distribution de spin nulle. En revanche, pour des systèmes à couches ouvertes, il existe un excès de spin électronique qui peut être exprimé en terme de *densité de spin*. Cette densité de spin permet de vérifier que l'on obtient bien le système à couche ouverte désiré.

Le traitement « spin non-restreint » des systèmes à couches ouvertes entraîne une contamination de spin. En conséquence la valeur de $\langle S^2 \rangle$ associée à chaque calcul, pour une espèce à couche ouverte, a été systématiquement vérifiée.

1.5.2 Optimisation de géométrie et topologie de la surface

▪ Optimisation de géométrie

Jusqu'ici nous avons souligné plusieurs fois l'importance d'optimiser la géométrie des systèmes moléculaires. En effet, un changement de structure dans une molécule conduit à des énergies différentes (par exemple des conformations différentes).

La façon dont l'énergie d'un système moléculaire varie par rapport à des petits changements dans sa structure (donc par rapport à la position des noyaux, fixés dans l'approximation de Born-Oppenheimer) est spécifiée par la Surface d'Energie Potentielle (SEP). Pour une molécule diatomique, la SEP est une surface à une dimension avec la distance noyau-noyau en abscisse (le seul paramètre géométrique dans ce cas) et l'énergie en ordonnée. Pour des systèmes plus larges, la surface est à plusieurs dimensions, le nombre de dimensions étant égales aux degrés de liberté de la molécule (définis par 3N-6 avec N : nombre d'atomes, pour des structures moléculaires non linéaires).

La **Figure 8** présente une illustration de la représentation usuelle d'une SEP. Cette SEP est construite pour seulement deux degrés de liberté d'un système moléculaire. Chaque point sur la surface correspond donc à une valeur de l'énergie liée aux deux variables structurales définissant le plan au dessus duquel la surface est tracée. Donc chaque point de la surface représente une structure moléculaire différente.

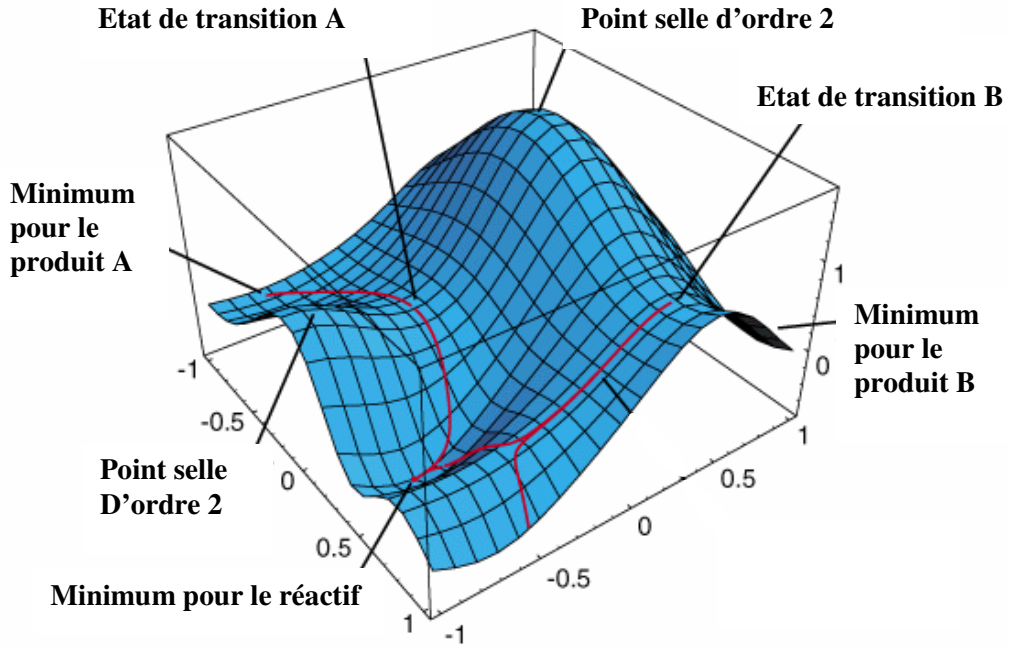


Figure 8 : Représentation d'une Surface d'Energie Potentielle (SEP) et de ses points caractéristiques. Adapté de *Schleyer (1998)*.

On distingue plusieurs sortes de *minima* sur cette surface. A partir d'un minimum, tout déplacement sur la surface dans n'importe quelle direction (un déplacement correspond en fait à un changement de structure) conduit à une structure d'énergie plus élevée. Un minimum peut être *local*, signifiant qu'il est le point d'énergie le plus bas dans une région limitée de la SEP. Par exemple, le minimum pour le produit A est un minimum local. Le minimum pour le réactif, sur la **Figure 8**, est un *minimum global* indiquant qu'il s'agit du point possédant

l'énergie la plus basse sur la totalité de la surface. Pour un système moléculaire donné, les minima de la SEP sont obtenus pour des structures à l'équilibre avec différents minima correspondants à différentes conformations ou isomères structuraux pour une molécule donnée. Pour des systèmes comprenant plusieurs espèces, ces minima correspondent aux réactifs et aux produits.

Sur la SEP, les pics et les crêtes correspondent à des maxima : un pic est maximum dans toutes les directions (à la fois le long d'une crête et transversalement). Un point d'énergie plus basse le long d'une crête est un minimum dans une direction et un maximum dans toutes les autres. Sur la **Figure 8**, les états de transition A et B sont caractéristiques des ces points d'énergie qui sont appelés *points selles d'ordre 1*. Un point selle d'ordre *n* est défini comme un point où l'énergie est maximum dans *n* dimensions et minimum dans toutes les autres. Ainsi sur la **Figure 8**, deux points selles d'ordre 2 sont représentés, ils correspondent à des maxima dans 2 directions (le long de la crête et transversalement). Les points selles d'ordre 1 correspondent à des états de transition connectant deux structures à l'équilibre. Par exemple, sur la **Figure 8**, le chemin réactionnel pour aller du réactif au produit A passe par l'état de transition A.

Les optimisations de géométrie permettent donc de localiser ces minima sur la SEP, conduisant aux structures d'équilibre des systèmes moléculaires. Comme les points selles d'ordre 1 sont des minima de la surface, les optimisations permettent également de localiser les états de transition.

Il est hors de propos de détailler les différentes méthodes d'optimisation (pour plus de détails voir *Leach (2001)*, seul le principe général de l'optimisation de géométrie est présenté ici.

Les minima et les points selles de la SEP sont caractérisés par des dérivés premières de l'énergie par rapport aux positions des noyaux (coordonnées moléculaires), appelées *gradients*, nulles. Comme les gradients définissent les forces, celles-ci sont également nulles en ces points de la SEP. Les optimisations permettent donc de localiser des points *stationnaires* de la SEP où les forces sont nulles. Une optimisation réussie permet de localiser un point stationnaire, cependant rien n'assure que ce point soit celui recherché initialement.

Une optimisation de géométrie démarre par la spécification par l'utilisateur d'une géométrie donnée, situant ainsi un point sur la surface. L'énergie et le gradient sont alors calculés en ce point. Les gradients permettent de déterminer la direction sur la SEP le long de laquelle l'énergie diminue à partir d'un point donné. De plus ils permettent de déterminer l'amplitude avec laquelle la structure doit se « déplacer » sur la surface. La plupart des algorithmes d'optimisation de géométries sont basés sur ce principe. Il existe également des algorithmes qui estiment ou calculent les dérivés secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées moléculaires, déterminant la matrice des constantes de force appelée Hessien. Ces constantes de force permettent de décrire la courbure de la surface en un point, apportant donc plus d'informations pour optimiser la géométrie.

Une optimisation de géométrie débute donc par la spécification des coordonnées moléculaires, définissant un point sur la SEP. L'énergie et les gradients (et possiblement le Hessien) sont calculés pour ce point et détermine la direction et l'amplitude du déplacement sur la surface. Une optimisation se fait donc étape par étape jusqu'à la localisation d'un point stationnaire. L'optimisation de géométrie est terminée lorsque la convergence est

atteinte, c'est-à-dire quand les forces sont nulles, ou plus précisément inférieures à une valeur seuil, définie dans l'algorithme. Les critères de convergence utilisés dans Gaussian03 [*Frisch et al. (2003)*] sont les suivants :

- ✓ la valeur maximum des forces,
- ✓ l'écart type des forces,
- ✓ l'amplitude du déplacement calculé dans l'étape suivante d'optimisation (équivalent à un déplacement nul),
- ✓ l'écart type de l'amplitude de déplacement calculé dans l'étape suivante d'optimisation.

La prise en compte de ces quatre critères pour la convergence est nécessaire. Par exemple dans une vallée très large et quasi plate sur la PES, les forces sont proches de zéro mais l'amplitude des déplacements est grande. Au contraire, dans des régions de la SEP assimilables à des puits de potentiel, les déplacements sont très petits mais les forces sont très grandes.

Tout calcul de chimie quantique cherchant à décrire un système moléculaire à l'équilibre ou un état de transition nécessite une optimisation de la géométrie initiale. Le temps de calcul s'en trouve donc affecté. En effet jusqu'ici nous avons évoqué le coût d'un calcul dans le cadre d'un calcul d'énergie. Nous avons vu que l'optimisation de géométrie nécessite, au moins, le calcul des dérivés premières de l'énergie par rapport aux coordonnées moléculaires, et ce, à chaque étape de l'optimisation jusqu'à la convergence. Ce processus allonge le temps de calcul, d'autant plus que la géométrie initiale est loin du minimum recherché.

Toutes les géométries des espèces étudiées dans ce manuscrit ont été optimisées au niveau B3LYP/cbsb7, ce qui est cohérent avec la première étape d'un calcul d'énergie CBS-QB3.

▪ Calcul de fréquences

Un calcul de fréquences est basé sur le calcul dles dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions des noyaux. Ce calcul permet d'obtenir différentes informations :

- ✓ de prédire les spectres infra-rouge et Raman de molécules (fréquences de vibration et intensités),
- ✓ de calculer les constantes de force pour une optimisation de géométrie (Hessien),
- ✓ d'identifier la nature des points stationnaires sur la PES,
- ✓ de calculer les corrections à l'énergie permettant d'accéder aux grandeurs thermodynamiques.

L'optimisation de géométrie permet de localiser un point stationnaire sur la SEP. Cependant rien n'indique si ce point stationnaire est un minimum (global ou local) ou un point selle. Il a été souligné auparavant qu'un calcul des dérivés secondes par rapport aux coordonnées moléculaires permet d'obtenir la matrice Hessienne. Une inspection des valeurs propres du Hessien permet de déterminer la nature du point stationnaire :

- ✓ toutes les valeurs sont positives : le point stationnaire est un minimum (global ou local),
- ✓ une et une seule valeur propre négative : le point stationnaire est un état de transition (point selle d'ordre 1),

- ✓ *n* valeurs propres négatives, le point stationnaire est un point selle d'ordre *n*.

Les valeurs des constantes de force permettent de calculer les fréquences de vibration du système moléculaire. Les noyaux des molécules sont en mouvement permanent, à l'équilibre, ces vibrations sont caractéristiques pour une molécule donnée. En pratique, l'identification de la nature des points stationnaires issus d'une optimisation de géométrie est effectuée en analysant ces fréquences de vibration. Elles sont obtenues à partir des valeurs propres du Hessien (via une racine carrée). La nature d'un point stationnaire est donc défini par :

- ✓ minimum de la SEP (global ou local) : toutes les fréquences de vibrations sont réelles.
- ✓ Etat de transition : Une et une seule fréquence imaginaire.
- ✓ Point selle d'ordre *n* : *n* fréquences imaginaires.

La valeur propre négative du Hessien (correspondant à une fréquence de vibration imaginaire) indique la direction menant au(x) réactif(s) et produit(s) en descendant le long de la SEP à partir de l'état de transition. La fréquence de vibration imaginaire d'un état de transition correspond donc à la coordonnée de réaction.

Dans ce travail une analyse des fréquences a été systématiquement entreprise sur chaque espèce chimique pour vérifier la nature de celle-ci. Le même niveau de calcul doit être utilisé pour l'optimisation de géométrie et le calcul de fréquence. Les fréquences ont donc été calculées au niveau B3LYP/cbsb7.

1.5.3 Densité de spin

La densité de spin est définie en annexe 1. La plupart des systèmes à couches ouvertes sont des radicaux et des biradicaux ou des molécules triplets.

Lorsque l'on cherche à décrire de tels systèmes, la première précaution à prendre est de vérifier que la densité de spin correspond à la structure radicalaire attendue. Les densités de spin atomique de Mulliken permettent cette vérification. La **Figure 9** présente les densités de spin atomique des radicaux n-propyle et iso-propyle (C_3H_7) obtenue au niveau UB3LYP/cbsb7.

(a) **(b)**

Figure 9 : Densités de spin (sans dimension) sur les atomes de carbone des radicaux n-propyle, (a) et i-propyle (b), respectivement de formule $C(\bullet)H_2$-CH_2-CH_3 et CH_3-$C(\bullet)H$-CH_3.

Les densités de spin pour les deux radicaux propyles, sur la figure précédente, sont correctes. Un excès de spin α apparaît sur les deux carbones radicalaires des deux radicaux.

Un signe négatif devant la densité de spin indique un excès de spin β. La densité de spin sur les atomes d'hydrogène est proche de zéro.

Pour tous les systèmes à couche ouverte étudiés dans ce travail, les densités de spin ont été systématiquement vérifiées.

1.5.4 Coordonnée Intrinsèque de Réaction (IRC)

L'optimisation de géométrie d'un état de transition (TS) est une opération nécessitant une expertise de la part de l'utilisateur de ces méthodes. La construction de la géométrie initiale d'un TS sur un chemin réactionnel donné s'effectue en imaginant une structure intermédiaire entre le(s) réactif(s) initial(aux) et le(s) produit(s). A la fin de l'optimisation de géométrie du TS, une inspection des fréquences de vibration permet de vérifier si la structure finalement obtenue est effectivement un point selle de la SEP. Cependant, rien n'assure que le TS obtenu fasse effectivement parti du chemin réactionnel que l'on cherche à décrire. Autrement dit si le TS connecte les réactifs et produits désirés.

Un calcul IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) permet de vérifier le chemin réactionnel. A partir d'un point selle d'ordre 1, les chemins descendant le long de la SEP sont explorés dans deux directions (décrite par la coordonnée de réaction) menant à deux minima. Ce calcul permet donc de déterminer quels réactifs et produits sont connectés par un TS donné.

La description détaillée de la méthode IRC dépasse le cadre de ce manuscrit. Cette méthode a été développée par Gonzales et Schlegel (1989) et (1990), plus de détails peuvent être trouvés dans ces références.

Dans ce travail, un calcul IRC a été entrepris systématiquement sur tous les états de transition obtenus, permettant de vérifier qu'ils connectent bien les réactifs et produits désirés. Tous les calculs IRC ont été effectués au niveau B3LYP/6-31G(d) (impliquant une optimisation de géométrie du TS et un calcul de fréquence préalable au même niveau de calcul).

1.5.5 Logiciel et ressources informatiques

Tous les calculs de chimie quantique de ce travail ont été effectués avec le logiciel Gaussian03 (révisions B05 et C02) [*Frisch et al. (2003)*].

La liste des ressources informatiques utilisées est la suivante :

- PC, Pentium 4, (1 processeur à 3.20GHz, 1Go de RAM, 80Go de disque dur) sous Windows XP
- PC, Xéon, (2 processeurs à 3.06 Ghz, 1 Go de RAM, 230 Go de disque dur) sous Linux (Mandrake)
- IBM/SP4 du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) sous Unix (AIX). Les propriétés de cette machine peuvent être trouvées sur le site Internet du CINES (*www.cines.fr*). Son architecture parallèle est constituée de 304 processeurs au total.

2. Calcul des grandeurs thermodynamiques

2.1 Energie vibrationnelle de point zéro (Zero Point Energy, ZPE)

Lorsque la notion de surface d'énergie potentielle est utilisée, il est pratique de considérer la molécule comme un bille roulant sur la SEP. Dans ce formalisme simple, la position exacte de la bille détermine la géométrie moléculaire et son énergie associée. Mais les particules en mécanique quantique diffèrent de celles en mécanique classique. Une des différences les plus importante est qu'elles sont soumises au principe d'incertitude et une des conséquences de ce principe est que les molécules polyatomiques doivent vibrer, même au zéro absolu. L'énergie associée à ce phénomène est appelée *énergie vibrationnelle de point zéro*.

Pour illustrer le calcul des vibrations, nous nous plaçons dans le cas d'une molécule diatomique (atome de masse m_1 lié à un atome de masse m_2). L'équation de l'oscillateur harmonique quantique dans ce cas s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{2}k(r-r_{eq})^2\right]\Xi(r)=E\ \Xi(r) \tag{2.73}$$

où μ est la masse réduite avec $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$, r est la longueur de la liaison, et k est la constante de force de la liaison (dérivée seconde de l'énergie par rapport aux coordonnées moléculaire r. r_{eq}, est la longueur de la liaison à l'équilibre (pour laquelle l'énergie est minimum). Les fonctions propres $\Xi(r)$ sont des produits de polynômes d'Hermite et de fonctions gaussiennes.

Les valeurs propres E, associées à l'équation (2.73) sont les énergies des niveaux vibrationnels :

$$E=(n+\frac{1}{2})h\omega \tag{2.74}$$

où n est le nombre quantique de vibration, h la constante de Planck, et ω est défini par :

$$\omega=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.75}$$

Les règles de sélection pour l'oscillateur harmonique quantique permettent des transitions seulement pour $\Delta n = \pm 1$. La fréquence de vibration prédite pour la transition de n = 0 à n = 1 (et pour toutes transitions autorisées par les règles de sélection) est donc $\nu = \omega$. Il apparaît donc que pour calculer la fréquence de vibration ν, associée à l'élongation de la liaison, les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées moléculaires (r dans notre exemple) à la géométrie d'équilibre sont nécessaires.

L'exemple considéré ici présente le cas d'un système diatomique, pour les systèmes polyatomiques, l'équation (2.73) peut être généralisée à une équation analogue multi-dimensionnelle.

Les calculs de fréquence permettent donc d'obtenir les fréquences de vibration via les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées moléculaires. Les expressions analytiques de ces dérivées secondes ne sont pas disponibles pour toutes les méthodes de chimie quantique que nous avons vues jusqu'ici. Cependant ces expressions peuvent être obtenues pour les méthodes (les plus utilisées) suivantes: HF, MP2, DFT, QCISD, CCSD, MCSCF. Le calcul des fréquences de vibration peut être très coûteux pour les méthodes les plus corrélées.

Il faut se rappeler qu'en général, tout calcul de fréquences est effectué dans le cadre de l'approximation harmonique et que cette approximation peut entraîner des erreurs dans l'estimation de certaines grandeurs thermodynamiques.

Dans l'approximation harmonique, la somme des énergies (équation 2.74) sur toutes les vibrations de la molécule définie l'énergie vibrationnelle de point zéro (ZPE). L'énergie interne (U_0) d'une molécule à 0 K est alors :

$$U_0 = E_{elec} + \sum_{i}^{vibrations} \frac{1}{2} h\nu_i \tag{2.76}$$

où E_{elec} est l'énergie électronique du point stationnaire sur la SEP, et la somme sur les vibrations moléculaires défini la ZPE. En général, la matrice Hessienne est transformée pour obtenir les vibrations dans un nouveau système de coordonnées permettant d'accéder aux modes normaux de vibration. Pour un système moléculaire polyatomique, avec N atomes, on dénombre 3N-6 vibrations (3N–5 pour une molécule linéaire).

2.2 Thermodynamique statistique

Seules les principales équations de la thermodynamique statistique sont présentées ici, plus de détails peuvent être trouvés dans l'ouvrage de *McQuarrie (1973)*.

Nous avons vu qu'en mécanique quantique, l'élément clé est la fonction d'onde (à partir de celle-ci toute propriété peut être calculée en appliquant l'opérateur approprié). En mécanique statistique il existe aussi une fonction fondamentale appelée *fonction de partition*. A partir de cette fonction de partition, toutes les fonctions macroscopiques peuvent être calculées. Pour l'ensemble canonique (le nombre de particules (donc de molécules identiques) N, le volume V, et la température T sont constants), la fonction de partition s'écrit :

$$Q(N,V,T) = \sum_{i} e^{-E_i(N,V)/k_B T} \tag{2.78}$$

où la somme porte sur tous les états possibles d'énergie *i* du système possédant une énergie E_i et k_B est la constante de Boltzmann ($1.3806.10^{-23}$ J K $^{-1}$).

En utilisant les définitions de thermodynamique (dans l'ensemble canonique), les relations suivantes peuvent être établies :

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \tag{2.79}$$

$$C_V = 2k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{N,V} \tag{2.80}$$

$$H = U + PV \tag{2.81}$$

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \tag{2.82}$$

$$G = H - TS \tag{2.83}$$

où les notations associées aux dérivés partielles impliquent que N et V soient constants durant la dérivation par rapport à T. U est l'énergie interne, C_V est la capacité calorifique à volume constant, H est l'enthalpie, P est la pression, S est l'entropie et G est l'énergie libre (de Gibbs).

Pour en ensemble réel, Q est une fonction de partition extrêmement complexe impliquant un nombre très important de niveaux d'énergie. Pour utiliser les équations (2.79) à (2.83), des approximations doivent être utilisées.

▪ Approximation des gaz parfaits

Dans cette approximation les molécules sont considérées comme n'interagissant pas les unes avec les autres, la fonction de partition peut donc se réécrire :

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!} \tag{2.84}$$

où $q(V,T)$ est la fonction de partition pour une seule molécule, définie par une somme d'exponentielles impliquant toutes les énergies des états quantiques possibles :

$$q(V,T) = \sum_{k}^{niveaux} g_k e^{-\varepsilon_k / k_B T} \tag{2.85}$$

où g_k est la dégénérescence d'un niveau k.

▪ Séparabilité des composantes de l'énergie

Avec l'approximation des gaz parfaits le problème se réduit à trouver la fonction de partition q. La seconde approximation est de considérer que l'énergie moléculaire ε peut être exprimée comme la somme de termes énergétiques : électronique, translationnel, rotationnel, et vibrationnel, soit:

$$\varepsilon = \varepsilon_{elec} + \varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} \tag{2.86}$$

et donc,

$$q = q_{elec} q_{trans} q_{rot} q_{vib} \tag{2.87}$$

Il ne reste donc qu'à calculer chacun de ces termes pour obtenir la fonction de partition moléculaire totale. Chaque terme permet d'évaluer les différentes contributions à l'entropie, l'énergie interne et la capacité calorifique à volume constant, en utilisant les équations (2.79) à (2.83).

i. Fonction de partition électronique q_{elec}

La fonction de partition électronique usuelle est définie par :

$$q_{elec} = g_0 e^{-\varepsilon_0 / k_B T} + g_1 e^{-\varepsilon_1 / k_B T} + g_2 e^{-\varepsilon_2 / k_B T} + \cdots \tag{2.88}$$

où g_i est la dégénérescence du niveau électronique considéré et ε_i est l'énergie de ce niveau. La différence énergétique entre le niveau 0 (état fondamental) et le premier état excité (niveau 1) est généralement plus grande que $k_B T$, les états excités sont donc considérés comme inaccessible à toutes les températures. De plus, l'énergie électronique de l'état fondamental est choisie comme référence nulle. La fonction de partition est donc simplifiée comme :

$$q_{elec} = g_0 \tag{2.89}$$

La fonction de partition électronique est donc simplement la multiplicité de spin de la molécule (pour un singulet, q_{elec}=1, 2 pour un doublet, 3, pour un triplet, etc.).

L'entropie associée au mouvement des électrons (molaire) est donc :

$$S_{elec} = R \ln q_{elec} \tag{2.90}$$

Comme la fonction de partition électronique ne dépend pas de la température, la contribution électronique à la capacité calorifique est nulle.

ii. Fonction de partition translationnelle q_{trans}

L'équation donnée pour q_{trans} dans la littérature est :

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \tag{2.91}$$

où m est la masse moléculaire totale.

A partir de la fonction de partition la contribution translationnelle à l'entropie peut être déterminée :

$$S_{trans} = R\left(\ln q_{trans} + \frac{5}{2} \right) \tag{2.92}$$

La contribution à l'énergie interne de translation peut être également évaluée :

$$U_{trans} = \frac{3}{2} RT \tag{2.93}$$

Finalement, la capacité calorifique à volume constant est donnée par :

$$C_{V_{trans}} = \frac{3}{2} R \tag{2.94}$$

iii. Fonction de partition rotationnelle q_{rot}

Dans le cas général d'une molécule polyatomique non linéaire, la fonction de partition de rotation s'écrit :

$$q_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \tag{2.95}$$

où I_1, I_2 et I_3 sont les trois moments d'inertie dans l'espace, et σ est la symétrie externe de la molécule (le nombre d'opération de symétrie appropriés (par exemple 2 pour H_2O, 3 pour NH_3 et 12 pour du benzène)).

L'entropie pour la fonction de partition de rotation est définie par :

$$S_{rot} = R\left(\ln q_{rot} + \frac{3}{2} \right) \tag{2.96}$$

La contribution rotationnelle à l'énergie interne et à la capacité calorifique à volume constant peuvent être également obtenues :

$$U_{rot} = \frac{3}{2} RT \tag{2.97}$$

et

$$C_{V_{trot}} = \frac{3}{2} R \tag{2.98}$$

Dans le cas d'un atome seul la fonction de partition devient $q_{rot} = 1$, les contributions à l'énergie interne, à C_V, et à l'entropie sont donc nulles. Pour une molécule linéaire, il n'existe qu'un seul moment d'inertie. Les différentes contributions sont alors calculées par : $S_{rot} = R(\ln q_{rot} + 1)$, $U_{rot} = RT$ et $C_{Vrot} = R$.

iv. Fonction de partition vibrationnelle q_{vib}

Les contributions des vibrations à la fonction de partition, à l'entropie, à l'énergie interne et à la capacité calorifique à volume constant, sont composées de la somme (ou du produit) des contributions de chaque mode de vibration K de fréquence ν_K. On peut noter que seuls les modes réels sont pris en compte, les modes avec une fréquence imaginaire (un pour un TS) sont ignorés.

Il existe deux façons de calculer la fonction de partition de vibration selon le choix que l'on fait pour définir le point zéro de l'énergie. Soit le point zéro est choisi comme le fond du puit d'énergie potentiel sur la SEP, soit il est choisi comme l'énergie de la structure à l'équilibre plus la ZPE. Ici nous choisissons comme convention d'inclure la ZPE dans l'énergie de point zéro [équation (2.99)]. Dans ce cas la fonction de partition vibrationnelle, pour chaque niveau vibrationnel associé à chaque mode normal, peut être écrite comme :

$$q_{vib,K} = \frac{1}{1-e^{-h\nu_K / k_B T}} \tag{2.99}$$

La fonction de partition de vibration totale, prenant en compte les K=3N-6 (5 pour un linéaire) modes de vibration s'écrit :

$$q_{vib} = \prod_K \frac{1}{1-e^{-h\nu_K / k_B T}} \tag{2.100}$$

A partir de cette fonction de partition de vibration, l'entropie obtenue est :

$$S_{vib} = R\sum_K \left(\frac{h\nu_K}{k_B T(e^{h\nu_K / k_B T} - 1)} - \ln(1-e^{-h\nu_K / k_B T}) \right) \tag{2.101}$$

La contribution vibrationnelle à l'énergie interne et la capacité calorifique à volume constant sont :

$$U_{vib} = R\sum_K \left(\frac{h\nu_K}{k_B (e^{h\nu_K / k_B T} - 1)} \right) \tag{2.102}$$

et

$$C_{V_{vib}} = R\sum_K e^{-h\nu_K / k_B T} \left(\frac{h\nu_K}{k_B T(e^{-h\nu_K / k_B T} - 1)} \right) \tag{2.103}$$

La somme des contributions à l'énergie interne permet d'obtenir la correction à l'énergie interne totale du système. Il en est de même pour l'entropie et pour les capacités calorifiques :

$$U_{tot} = U_{elec} + U_{trans} + U_{rot} + U_{vib} \tag{2.104}$$

$$S_{tot} = S_{elec} + S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} \tag{2.105}$$

Les relations (2.101) à (2.105) permettent d'accéder aux grandeurs thermodynamiques à toutes les températures à partir des fonctions de partition et des résultats issus d'un calcul de chimie quantique (optimisation de géométrie et calcul de fréquence).

Références Annexe 1

Becke (1988)
A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)

Becke (1993)
A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372 (1988)

Cioslowski (2001)
J. Cioslowski, *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data*, Understanding chemical reactivity Vol. 22, Kluwer Academic Publishers (2001), Dordrecht

Cramer (2004)
C.J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2nd edition, Wiley & Sons Ltd (2003), Chichester

Foresman et Frisch (1993)
J.B. Foresman, A. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, 2nd edition, Gaussian Inc. (1993), Pittsburgh

Frisch *et al.* (2003)
Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, et J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

Gonzales et Schlegel (1989)
C. Gonzalez et H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2154 (1989)

Gonzales et Schlegel (1990)
C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5523 (1990)

Grafenstein et Cremer (2001)
J. Grafenstein, D. Cremer, *Mol. Phys.*, **99**, 981 (2001)

Hall
G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* (London), **A205**, 541 (1951)

Hehre, Stewart et Pople
W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969)

Hohenberg et Kohn (1964)
P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas, Physical Review*, **136**, B864 (1964)

Irikura et Frurip (1998)
K. Irikura, D.J. Frurip, *Computational chemistry- Prediction and estimation of molecular thermodynamics*, ACS symposium series Vol. 677, American Chemical Society (1998), Washington, DC.

Jensen (1999)
F. Jensen**,** *Introduction to computational chemistry*, Wiley & Sons Ltd (2003), Chichester

Kohn et Sham (1965)
W. Kohn, L.J. Sham, *Self consistent equations including exchange and correlation effects*, *Physical Review*, **140**, A1133 (1965)

Leach (2001)
A.R. Leach, *Molecular modelling: Principles and applications*, 2nd edition, Pearson Education Limited (2001), Harlow

Lee, Yang et Parr (1988)
C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988)

McQuarrie (1973)
D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Statistical Thermodynamics*, University Science Book, Mill Valley (1973)

Møller-Plesset (1934)
C. Møller, M.S. Plesset, Phys. Rev., **46**, 618 (1934)

Perdew (1986)
J.P Perdew, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986)

Perdew et Wang (1991)
J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992)

Petersson (2001)
G.A. Petersson, Complete Basis Set models for chemical reactivity: from the helium atom to enzyme kinetics, Chapter 4, *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data*, Understanding chemical reactivity Vol. 22, (J. Cioslowski, ed.) Kluwer Academic Publishers (2001), Dordrecht

Rivail (1999)
J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes,* 2nde édition, CNRS éditions (1999), Paris

Roothaan (1951)
C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951)

Schlegel (1998)
H.B. Schlegel, *Geometry optimization*, in Encyclopedia of Computational Chemistry, Vol. 2; Schleyer, P. v. R. , Allinger, N. L. , Kollman, P. A. , Clark, T. , Schaefer III, H. F. , Gasteiger, J. , Schreiner, P. R. , Eds.; Wiley: Chichester, (1998)

Vosko, Wilk et Nusair (1980)
S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980)

ANNEXE -2-

Fonctionnement du logiciel Chemkin II

Les simulations ont été réalisées avec le programme PSR (perfect stirred reactor) de Chemkin II [*Kee et al. (1993)*] qui permet de résoudre numériquement le système d'équation constitué des bilans de matière et d'énergie en réacteur parfaitement agité.

Le bilan de matière pour une espèce *j* [*équation (A2-1)*] et le bilan énergétique global [*équation (A2-2)*] sont donnés par :

$$\dot{m}\left(x_j^s - x_j^e\right) - r_j M_j V = 0 \qquad \text{(A2-1)}$$

$$\dot{m}\sum_j \left(x_j^s h_j^s - x_j^e h_j^e\right) + Q = 0 \qquad \text{(A2-2)}$$

où x_j, h_j, r_j et M_j correspondent respectivement à la fraction massique, l'enthalpie massique de formation, la vitesse nette de production par unité de volume et la masse molaire de l'espèce *j*. Les exposants « s » et « e » désignent la sortie et l'entrée du réacteur. *V* est le volume du réacteur, $\dot{m}$ est le débit massique total dans le réacteur et Q est la chaleur échangée entre le réacteur et l'extérieur.

Le système obtenu est constitué de n+1 équations (n équations de bilan de matière et une équation de bilan énergétique) et de n+1 inconnues (n fractions massiques en sortie du réacteur et température de la réaction).

En réacteur isotherme (température constante, $Q = 0$), le système se ramène à un système à n équations (bilan de matière) et n inconnues (les fractions massiques des espèces en sortie du réacteur).

Pour fonctionner, le programme PSR nécessite deux fichiers : un premier fichier binaire correspondant au mécanisme cinétique détaillé et un fichier dans lequel sont spécifiées les conditions de fonctionnement du réacteur (fraction molaire en entrée du réacteur, température de la réaction, temps de passage des gaz dans le réacteur, pression au sein du réacteur). La **Figure 1** illustre la manière dont fonctionne le logiciel Chemkin II.

Le logiciel propose deux outils complémentaires permettant de réaliser une analyse cinétique du mécanisme : l'analyse de vitesse et l'analyse de sensibilité.

L'analyse de vitesse permet d'extraire du mécanisme les réactions conduisant aux flux de production et de consommation les plus importants pour une espèce donnée. Le logiciel indique la vitesse nette de chaque processus ainsi que sa part relative dans la production ou la consommation de l'espèce considérée. C'est à partir de ces données que sont construits les diagrammes de flux.

L'analyse de sensibilité permet de mettre en évidence les réactions qui exercent une influence importante sur la fraction molaire d'une espèce donnée, quelle que soit l'importance de ces réactions en terme de flux de production et de consommation.

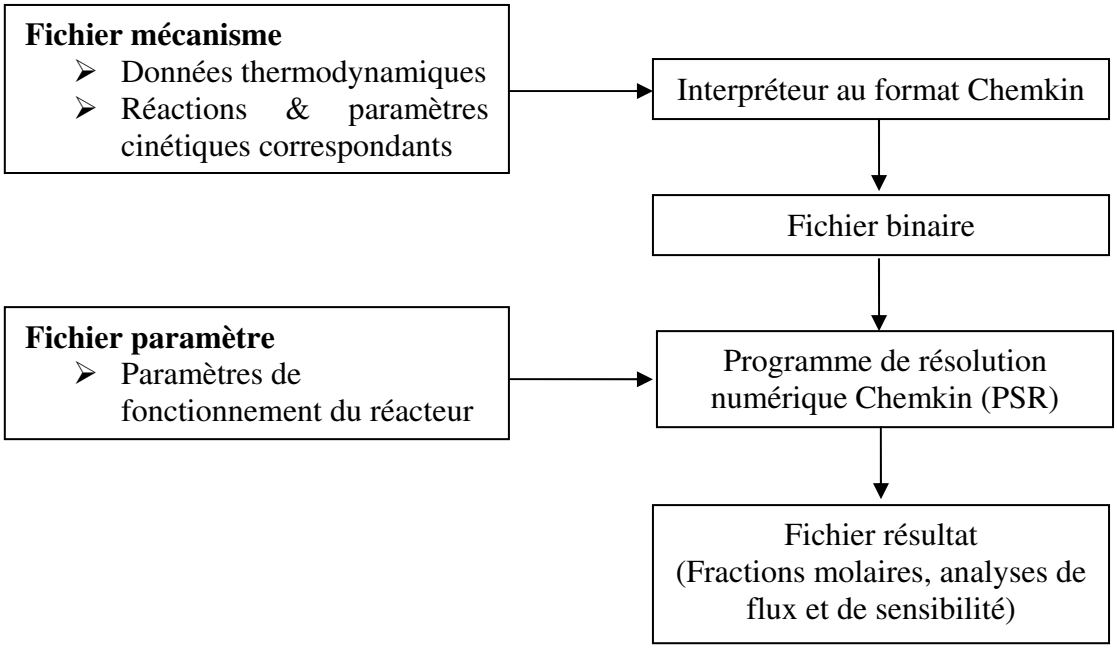


Figure 1 : Schéma de fonctionnement du logiciel Chemkin II

ANNEXE -3-

Mécanisme de pyrolyse du norbornane

Les constantes de vitesse sont de la forme $k = A\ T^n \exp(-E/RT)$, en cm^3, mol, s, cal.
Les structures des espèces correspondant aux notations utilisées dans le mécanisme sont présentées à la suite de celui-ci.

Mécanisme primaire	A	n	E
Amorçage unimoléculaire du norbornane			
C7H12=BR1	7.29E+13	0.947	81290
C7H12=BR2	1.93E+14	0.835	81790
C7H12=BR3	4.34E+13	0.754	78970
Décomposition des biradicaux			
BR1=BR4	4.00E+13	0	24100
BR1=BR5	4.00E+13	0	24100
BR1=MA1	3.20E+09	1	37000
BR2=BR5	2.00E+13	0	37700
BR2=BR6+C2H4Z	2.00E+13	0	26300
BR2=BR7	2.00E+13	0	34800
BR2=MA2	3.30E+09	1	8200
BR2=MA3	3.30E+09	1	5400
BR2=MA4	3.30E+09	1	3600
BR3=BR4	4.00E+13	0	31000
BR3=BR7	4.00E+13	0	19200
BR3=MA5	3.80E+10	1	7800
BR3=MA6	1.90E+10	1	10100
BR4=C4H7-4+aC3H5	3.30E+13	0	22500
MA8=BR4	5.00E+15	0	59400
BR4=MA7	1.70E+09	1	9500
BR4=BR8	1.98E+08	1	12800
BR5=C5H8-14+C2H4Z	3.30E+13	0	2800
BR5=C4H7-4+aC3H5	3.30E+13	0	22500
MA20=BR5	1.00E+16	0	60400
BR5=MA9	5.70E+08	1	16800
BR5=MA10	2.90E+08	1	16800
BR6=C5H8-14	3.30E+13	0	2800
BR6=R15+H	1.60E+13	0	34300
MA11=BR6	5.00E+15	0	39100
BR6=CP	2.20E+11	1	9500
BR7=C4H7-4+aC3H5	3.30E+13	0	22500
MA8=BR7	1.00E+16	0	59400
BR7=MA12	3.30E+09	1	9500
BR7=MA13	3.30E+09	1	9500
BR7=BR9	5.70E+08	1	32500
BR7=BR11	1.70E+07	1	7500
BR8=C4H6+C3H6Y	3.30E+13	0	2800
MA17=BR8	1.00E+16	0	60400
BR8=RA1+CH3	3.30E+13	0	22500

BR8=MA15	5.70E+08	1	16800
RA1=RA3	3.30E+09	1	21800
RA4=RA3	3.30E+13	0	37900
RA1=C4H6+C2H3	2.00E+13	0	50000
RA2=RA1	3.30E+13	0	25800
RA4=CPD+CH3	3.30E+13	0	35700
BR9=C4H6+BR12	1.30E+13	0	35900
cC3H6=BR12	1.50E+16	0	59400
BR12=C3H6Y	1.58E+12	0	9500
MA2=BR9	1.00E+16	0	65500
BR9=BR10+C2H4Z	2.00E+13	0	28700
BR9=MA18	9.90E+07	1	7750
BR11=RA1+CH3	2.00E+13	0	31000
MA21=BR11	5.00E+15	0	59400
BR11=MA18	3.30E+09	1	9500
CP=BR10	1.00E+16	0	65500
BR10=C5H8-13	3.30E+09	1	9500

Réactions de métathèse sur le norbornane

C7H12+H=R1+H2	4.80E+08	1.5	11700
C7H12+H=R2+H2	4.80E+08	1.5	7140
C7H12+H=R3+H2	1.92E+09	1.5	5750
C7H12+CH3=R1+CH4	1.62E+06	1.87	14760
C7H12+CH3=R2+CH4	1.62E+06	1.87	13000
C7H12+CH3=R3+CH4	6.48E+06	1.87	8780
C7H12+C2H5=R1+C2H6	2.00E+11	0	9200
C7H12+C2H5=R2+C2H6	2.00E+11	0	11000
C7H12+C2H5=R3+C2H6	8.00E+11	0	11000
C7H12+aC3H5=R3+C3H6Y	3.20E+02	3.3	18170
C7H12+R15=R3+CP	3.20E+02	3.3	18170
C7H12+R18=R3+CP	8.00E+11	0	12200
C7H12+phenyl=R3+benzene	1.56E+11	0	3830
C7H12+C5H5#=R1+CPD	8.00E+01	3.3	24170
C7H12+C5H5#=R2+CPD	8.00E+01	3.3	22410
C7H12+C5H5#=R3+CPD	3.20E+02	3.3	20170

Décomposition des radicaux libres

R1=R4	1.26E+12	0.366	26000
R1=R5	4.22E+12	0.511	23970
R2=R6	7.43E+12	0.492	24940
R3=R7	4.83E+12	0.38	23740
R3=R8	5.84E+12	0.27	27700
R3=R9	1.54E+12	0.397	34480
R1=R2	1.10E+11	1	39000
R1=R3	2.20E+11	1	39000
R4=R10	4.00E+13	0	31000

R4=R11	2.20E+11	1	38500
R5=R12	3.30E+13	0	24100
R5=R10	3.30E+13	0	13000
R5=R13	1.90E+10	1	22500
R5=R14	1.90E+10	1	32500
R6=R15+C2H4Z	3.30E+13	0	21100
R6=R16	1.90E+10	1	32500
R6=R17	3.30E+09	1	46500
R7=R18+C2H4Z	2.00E+13	0	24700
R7=R17	6.60E+09	1	15800
R8=R19	2.00E+13	0	26500
R8=R20	2.00E+13	0	13000
R8=R21	1.90E+10	1	38500
R8=R22	1.90E+10	1	32500
R9=R20	3.30E+13	0	28600
R9=R23	2.00E+13	0	37700
R9=R24	5.70E+10	1	46500
R10=C4H7-4+aC3H4	2.00E+13	0	50000
R10=R25	5.70E+08	1	21800
R10=R26	1.90E+10	1	43500
R11=R27	1.30E+13	0	42200
R11=R28	1.30E+13	0	52200
R12=R29+C2H4Z	2.00E+13	0	35500
R12b=R12	2.00E+13	0	35200
R12=R30	9.90E+07	1	12800
R12=M17+H	1.50E+13	0	33200
R13=R31	1.30E+13	0	44800
R13=R32	2.00E+13	0	50000
R14=M1+CH3	1.30E+13	0	41900
R14=R34	1.30E+13	0	43100
R15=R35	1.30E+13	0	40700
R15=CPD+H	3.00E+13	0	50500
R16=M1+CH3	1.30E+13	0	36500
R16=R30	2.00E+13	0	38800
R16=M19+H	1.50E+13	0	43300
R16=M19+H	1.50E+13	0	42700
R17=CPD+C2H5	1.30E+13	0	35800
R17=R37	2.00E+13	0	42600
R17=R16	5.70E+10	1	67000
R18=CPD+H	6.40E+13	0	32500
R18=R38	2.00E+13	0	35500
R18=R15	2.20E+11	1	34500
R19=R38+C2H4Z	2.00E+13	0	35500
R19=R37	9.90E+07	1	7500

R19=R42	3.30E+09	1	34500
R19=M21+H	1.50E+13	0	32300
R20=C4H6+aC3H5	2.00E+13	0	29700
R21=R43	2.60E+13	0	39500
R21+H=MA5	5.00E+13	0	0
R22=M2+CH3	1.30E+13	0	38400
R22=R44	1.30E+13	0	39500
R22=R45	1.30E+13	0	38200
R22+H=MA5	5.00E+13	0	0
R23=C4H6+aC3H5	3.30E+13	0	22500
R23=C5H8-14+C2H3	2.00E+13	0	35500
R23=R47	5.70E+08	1	32500
R23=R47b	1.70E+09	1	34500
R23=M17+H	1.50E+13	0	32400
R24=R27	1.30E+13	0	45000
R48=R25	6.60E+13	0	17900
R49=R25	3.30E+13	0	13000
R25=C4H6+iC3H5	2.00E+13	0	50000
R25=M17+H	1.50E+13	0	40800
R26=C2H3+M3	2.00E+13	0	50000
R26=CH3+M4	2.00E+13	0	50000
R27=C2H4Z+R50	3.30E+13	0	22500
R27=R51	5.70E+08	1	32500
R28=C2H4Z+R52	2.00E+13	0	28700
R29=R35	3.30E+09	1	32500
R12b=R11	1.10E+11	1	34500
R12b=R11	1.10E+11	1	22500
R30=M6+C2H5	2.00E+13	0	50000
R31=R51	3.30E+09	1	34500
R32=R53+C3H6Y	3.30E+13	0	22500
R34=C2H4Z+R54	2.00E+13	0	35500
R33=C2H4Z+R54	3.30E+13	0	22500
R37=M5+CH3	1.30E+13	0	38200
R37=R37b	5.00E+09	1	49500
R37b=C2H4Z+R35	3.30E+13	0	22500
R56=R42	3.30E+13	0	27100
R57=R42	3.30E+13	0	18900
R42=M21+H	3.00E+13	0	41400
R58=R43	2.00E+13	0	24100
R43=R37	3.30E+09	1	34500
R48=M7+CH3	2.00E+13	0	31000
R48=R59	3.80E+10	1	32500
R49=R22	1.10E+11	1	34500
R49=R21	1.10E+11	1	38500

R49=M20+H	1.50E+13	0	29300
R60=R50	2.00E+13	0	27900
R51=M8+CH3	1.30E+13	0	38200
R61=R52	2.00E+13	0	35800
R52=R54	3.30E+09	1	32500
R53b=M13+CH3	1.30E+13	0	38200
R54=R35	2.90E+10	1	21800
R56=R22	1.10E+11	1	32500
R56=R46	5.70E+10	1	38500
R57=R62	3.30E+13	0	17900
R57=R63	1.90E+10	1	32500
R57=R64	9.70E+09	1	32500
R58=R63	9.70E+09	1	34500
R58=R64	1.90E+10	1	22500
R58=M18+H	1.50E+13	0	32000
R59=M9+CH3	1.30E+13	0	40900
R59=R65	2.00E+13	0	36900
R60=R66	1.90E+10	1	43500
R60=R67	1.90E+10	1	55500
R61=R69	2.00E+13	0	37800
R61=R15	2.20E+11	1	34500
R70=R62	3.30E+13	0	28800
R62=M5+CH3	1.30E+13	0	38200
R63=M10+CH3	1.30E+13	0	40900
R63=R71	2.00E+13	0	36900
R64=M11+CH3	1.30E+13	0	40900
R64=R72	2.00E+13	0	36900
R64=M22+H	1.50E+13	0	41700
R64=M22+H	1.50E+13	0	42200
R66=R73	2.90E+10	1	31500
R67=R73	2.90E+10	1	55500
R69=C3H3+C2H4Z	3.30E+13	0	22500
R70=M2+CH3	2.00E+13	0	31200
R70=R46	5.70E+10	1	32500
R70=R21	1.10E+11	1	38500
R70=M20+H	1.50E+13	0	29500
R71=R37	2.90E+10	1	12900
R72=M12+CH3	2.00E+13	0	50000
R73=R18	1.40E+13	0	17400
R77=R17	1.10E+11	1	29600
R77=M1+CH3	2.00E+13	0	31000

Réactions de terminaison

R1+H=C7H12	1.00E+14	0	0

R2+H=C7H12	1.00E+14	0	0
R3+H=C7H12	1.00E+14	0	0
R15+H=CP	1.00E+14	0	0
R17+H=MA4	1.00E+14	0	0
R18+H=CP	1.00E+14	0	0
R50+H=M16	1.00E+14	0	0
R35+H=C5H8-14	1.00E+14	0	0
R35+H=C5H8-13	1.00E+14	0	0
R53+H=C4H6	1.00E+14	0	0
R5+H=MA1	1.00E+14	0	0
R13+H=MA1	1.00E+14	0	0
R14+H=MA1	1.00E+14	0	0
R4+H=MA6	1.00E+14	0	0
R11+H=MA6	1.00E+14	0	0
R50+R50=M23	1.00E+13	0	-260
R53+R53=M24	1.00E+13	0	-260
C5H5#+C5H5#=M25	1.00E+13	0	-260
R50+R53=M26	1.00E+13	0	-260
R50+C5H5#=M27	1.00E+13	0	-260
R53+C5H5#=M28	1.00E+13	0	-260
aC3H5+R50=M29	1.00E+13	0	-260
aC3H5+R53=M30	1.00E+13	0	-260
aC3H5+C5H5#=M31	1.00E+13	0	-260

Mécanisme n-aire

Décomposition de MA4

Amorçage unimoléculaire de MA4

MA4=RA5+CH3	2.78E+18	-1.8	88629
MA4=R15+C2H5	2.70E+15	0	66360
MA4=BR13	7.00E+15	0	66200
MA4=BR14	7.00E+15	0	66200

Réaction rétroène

MA4=CP+C2H4Z	3.16E+12	0	67600

Décomposition des biradicaux et radicaux issus de l'amorçage unimoléculaire de MA4

RA5=RA6	3.30E+13	0	17900
RA5=RA2	1.40E+13	0	17400
RA5=RA7	9.70E+09	1	32500
RA5=RA4	1.90E+10	1	17750
BR13=RA6+CH3	1.30E+13	0	38200
BR13=MA18	3.30E+09	1	22750
BR13=MA19	3.30E+09	1	9500
BR13=MA22	5.70E+08	1	7750
BR13=MA22	3.30E+09	1	28500

BR13=R76+H	1.50E+13	0	46000
BR13=R37+H	1.50E+13	0	30600
BR14=R35+C2H5	3.30E+13	0	22500
BR14=MA10	1.70E+09	1	9500
BR14=MA23	9.70E+09	1	22750
BR14=MA24	1.70E+09	1	9500
BR14=R30+H	1.50E+13	0	30000
RA8=RA6	3.30E+13	0	39500
RA6=RA3	3.30E+09	0	32500
RA7=RA9	1.30E+13	0	38700
RA7=RA4	1.10E+11	1	29500
RA7=RA10	1.10E+11	1	29500
RA10=RA10b	1.30E+13	0	38500

Réactions de métathèse sur MA4

MA4+H=R17+H2	5.40E+04	2.5	-1900
MA4+H=R16+H2	2.50E+04	2.5	-2790
MA4+H=R6+H2	2.85E+06	2	7700
MA4+H=RA11+H2	9.00E+06	2	5000
MA4+H=RA12+H2	9.00E+06	2	5000
MA4+CH3=R17+CH4	1.00E+11	0	7300
MA4+CH3=R16+CH4	5.00E+10	0	5600
MA4+CH3=R6+CH4	3.00E-01	4	8200
MA4+CH3=RA11+CH4	2.00E+11	0	9600
MA4+CH3=RA12+CH4	2.00E+11	0	9600
MA4+C2H5=R17+C2H6	4.40E+00	3.5	4140
MA4+C2H5=R16+C2H6	2.20E+00	3.5	2340
MA4+C2H5=R6+C2H6	3.00E+11	0	13500
MA4+C2H5=RA11+C2H6	2.00E+11	0	11000
MA4+C2H5=RA12+C2H6	2.00E+11	0	11000
MA4+aC3H5=R17+C3H6Y	8.00E+01	3.3	18170
MA4+aC3H5=R16+C3H6Y	4.00E+01	3.3	17170
MA4+aC3H5=R6+C3H6Y	1.20E+02	3.3	19840
MA4+aC3H5=RA11+C3H6Y	8.00E+01	3.3	18170
MA4+aC3H5=RA12+C3H6Y	8.00E+01	3.3	18170
MA4+R15=R17+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA4+R15=R16+CP	4.00E+01	3.3	17170
MA4+R15=R6+CP	1.20E+02	3.3	19840
MA4+R15=RA11+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA4+R15=RA12+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA4+R18=R17+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA4+R18=R16+CP	4.00E+01	3.3	17170
MA4+R18=R6+CP	1.20E+02	3.3	19840
MA4+R18=RA11+CP	8.00E+01	3.3	18170

MA4+R18=RA12+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA4+R35=R17+C5H8-13	4.00E+01	3.3	18170
MA4+R35=R16+C5H8-13	2.00E+01	3.3	17170
MA4+R35=R6+C5H8-13	6.00E+01	3.3	19840
MA4+R35=RA11+C5H8-13	4.00E+01	3.3	18170
MA4+R35=RA12+C5H8-13	4.00E+01	3.3	18170
MA4+R35=R17+C5H8-14	4.00E+01	3.3	18170
MA4+phenyl=R17+benzene	5.94E+02	3.13	7140
MA4+phenyl=R16+benzene	2.97E+02	3.13	6140
MA4+phenyl=R6+benzene	2.09E+11	0	4440
MA4+phenyl=RA11+benzene	5.38E+11	0	4050
MA4+phenyl=RA12+benzene	7.97E+11	0	3800

Décomposition des radicaux libres

RA11=CPD+C2H5	3.30E+12	0	24200
RA11=R17	1.10E+11	1	29600
RA11=R16	5.70E+10	1	28600
RA11=M19+H	1.50E+13	0	30900
RA11=M19+H	1.50E+13	0	32400
RA12=R44	2.00E+13	0	24100
RA12=R16	9.70E+09	1	34500
RA12=R17	1.90E+10	1	22200

Décomposition de MA5

Décomposition de MA5 par réactions moléculaires

MA5=C4H6+C3H6Y	2.00E+15	0	66436
MA5=M20+H2	5.00E+13	0	61700

Réactions de métathèse sur MA5

MA5+H=R8+H2	2.85E+07	2	7700
MA5+H=R21+H2	5.40E+04	2.5	-1900
MA5+H=R22+H2	5.40E+04	2.5	-1900
MA5+H=R49+H2	8.40E+06	2	2400
MA5+H=R74+H2	3.60E+07	2	5000
MA5+CH3=R8+CH4	3.00E-01	4	8200
MA5+CH3=R21+CH4	1.00E+11	0	7300
MA5+CH3=R22+CH4	1.00E+11	0	7300
MA5+CH3=R49+CH4	2.00E+11	0	7900
MA5+CH3=R74+CH4	2.00E+11	0	9600
MA5+C2H5=R8+C2H6	3.00E+11	0	13500
MA5+C2H5=R21+C2H6	4.40E+00	3.5	4140
MA5+C2H5=R22+C2H6	4.40E+00	3.5	4140
MA5+C2H5=R49+C2H6	2.00E+11	0	9200
MA5+C2H5=R74+C2H6	2.00E+11	0	11000

MA5+aC3H5=R21+C3H6Y	8.00E+01	3.3	18170
MA5+aC3H5=R22+C3H6Y	8.00E+01	3.3	18170
MA5+aC3H5=R8+C3H6Y	1.20E+02	3.3	19840
MA5+aC3H5=R49+C3H6Y	8.00E+01	3.3	17170
MA5+aC3H5=R74+C3H6Y	8.00E+01	3.3	18170
MA5+R15=R21+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA5+R15=R22+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA5+R15=R8+CP	1.20E+02	3.3	19840
MA5+R15=R49+CP	8.00E+01	3.3	17170
MA5+R15=R74+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA5+R18=R21+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA5+R18=R22+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA5+R18=R8+CP	1.20E+02	3.3	19840
MA5+R18=R49+CP	8.00E+01	3.3	17170
MA5+R18=R74+CP	8.00E+01	3.3	18170
MA5+R35=R21+C5H8-13	4.00E+01	3.3	18170
MA5+R35=R22+C5H8-13	4.00E+01	3.3	18170
MA5+R35=R8+C5H8-13	6.00E+01	3.3	19840
MA5+R35=R49+C5H8-13	4.00E+01	3.3	17170
MA5+R35=R74+C5H8-13	4.00E+01	3.3	18170
MA5+phenyl=R21+benzene	5.94E+02	3.13	7140
MA5+phenyl=R22+benzene	5.94E+02	3.13	7140
MA5+phenyl=R8+benzene	2.09E+11	0	4440
MA5+phenyl=R49+benzene	2.97E+02	3.13	6140
MA5+phenyl=R74+benzene	5.38E+11	0	4050
Décomposition des radicaux libres			
R74=M2+CH3	2.00E+13	0	30100
R74=R40	3.30E+13	0	25800
R74=R75	2.00E+13	0	35500
R74=R21	1.10E+11	1	32500
R74=R22	5.70E+10	1	38500
R74=M20+H	1.50E+13	0	31400
Réactions du benzène			
Réaction d'amorçage unimoléculaire			
phenyl+H=benzene	1.00E+14	0	0
Réactions de métathèse sur le benzène			
benzene+H=phenyl+H2	3.87E+08	1.8	16355
benzene+CH3=phenyl+CH4	2.00E+12	0	15063
phenyl+C2H6=benzene+C2H5	6.01E+00	3.3	10490
phenyl+C3H6Y=benzene+aC3H5	2.21E+00	3.5	4690
phenyl+CPD=benzene+C5H5#	2.21E+00	3.5	4690

Réactions de terminaison

phenyl+CH3=toluene	1.00E+13	0	0
phenyl+C2H5=etbenzene	1.00E+13	0	0
phenyl+aC3H5=propbenzene	1.00E+13	0	0
phenyl+phenyl=biphenyl	1.00E+13	0	0

Réactions du toluène

Formation du toluène

toluene+H=benzene+CH3	5.80E+13	0	8100

Consommation du toluène

toluene=benzyl+H	1.00E+15	0	88900
toluene+H=benzyl+H2	1.20E+14	0	8400
toluene+CH3=benzyl+CH4	1.60E+12	0	11100
toluene+C2H3=benzyl+C2H4Z	4.00E+12	0	8000
toluene+aC3H5=benzyl+C3H6Y	1.60E+12	0	15100
toluene+C3H3=benzyl+pC3H4	1.60E+12	0	15100
toluene+C5H5#=benzyl+CPD	1.60E+11	0	15100
toluene+phenyl=benzyl+benzene	7.90E+13	0	12000
benzyl+benzyl=bibenzyl	2.50E+11	0.4	0
benzyl=C5H5#+C2H2	6.00E+13	0	69950

Réactions du styrène

benzene+C2H3=styrene+H	7.90E+11	0	6400
phenyl+C2H3=styrene	5.00E+12	0	0
phenyl+C2H4Z=styrene+H	7.70E+11	0	4470

Réactions du biphényle

phenyl+benzene=biphenyl+H	3.98E+11	2	3990

Réactions du cyclopentadiène

CP=CPD+H2	1.10E+13	0	58821
CPD+H=C5H5#+H2	2.80E+13	0	2000
CPD+CH3=C5H5#+CH4	1.80E-01	4	0
CPD+aC3H5=C5H5#+C3H6Y	1.60E+12	0	15100
C5H5#+H=CPD	2.20E+13	0	0

Réactions de M10 (méthylcyclopentadiène)

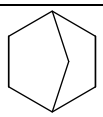
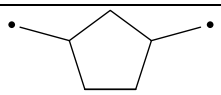
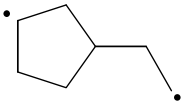
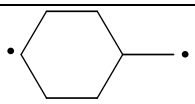
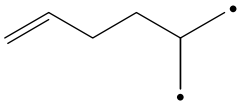
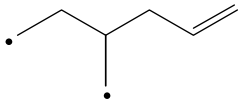
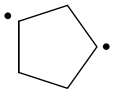
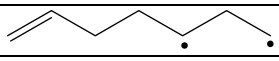
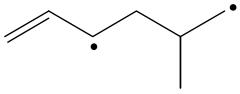
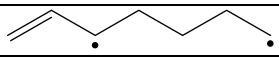
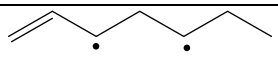
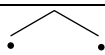
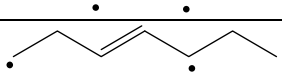
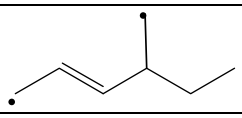
M10+H=C5H4#CH3+H2	1.00E+14	0	10000
M10+H=C5H5#CH2+H2	2.90E+07	2	7700
C5H4#CH3=benzene+H	1.00E+13	0	39900
C5H5#CH2=benzene+H	1.00E+13	0	28300

C5H5#+CH3=M10	1.38E+13	0	46
Réaction de C5H10Y			
C5H10Y=C2H4Z+C3H6Y	3.16E+12	0	54000
Réactions de M2 (cyclohexadiène)			
M2+H=H2+C6H7#	1.10E+05	2.5	-1900
M2+CH3=C6H7#+CH4	1.80E-01	4	0
M2=benzene+H2	2.51E+13	0	59000
benzene+H=C6H7#	3.20E+13	0	3200
Réactions de consommation de M1			
M1+H=RM1+H2	1.10E+05	2.5	-1900
M1+CH3=RM1+CH4	2.00E+11	0	7300
M1+aC3H5=RM1+C3H6Y	1.60E+01	3.3	13170
M1+C5H5#=RM1+CPD	1.60E+01	3.3	13170
M1+C2H5=RM1+C2H6	8.80E+00	3.5	4140
M1+phenyl=RM1+benzene	8.8	3.5	4140
RM1=benzene+H	1.00E+13	0	22000
H+RM1=M1	5.00E+13	0	0
Réactions de consommation de MA3			
MA3=R18+C2H5	7.00E+15	0	81340
MA3+H=RMA3+H2	1.10E+05	2.5	-1900
MA3+CH3=RMA3+CH4	2.00E+11	0	7300
MA3+aC3H5=RMA3+C3H6Y	1.60E+01	3.3	13170
MA3+phenyl=RMA3+benzene	8.8	3.5	4140
RMA3=CPD+C2H5	1.00E+13	0	35000
Réactions de consommation de M20			
M20=toluene+H2	2.51E+13	0	59000
M20+H=Rtol1+H2	5.40E+04	2.5	-1900
M20+CH3=Rtol1+CH4	1.00E+11	0	7300
M20+aC3H5=Rtol1+C3H6Y	8.00E+00	3.3	13170
M20+phenyl=Rtol1+benzene	4.4	3.5	4140
Rtol1=toluene+H	1.00E+13	0	25000
M20+H=Rtol2+H2	2.50E+04	2.5	-2790
M20+CH3=Rtol2+CH4	1.00E+11	0	5600
M20+aC3H5=Rtol2+C3H6Y	4.00E+00	3.3	13170
M20+phenyl=Rtol2+benzene	2.2	3.5	2340
Rtol2=toluene+H	1.00E+13	0	25000
Réaction de consommation de M5			
M5=M2	7.50E+11	0	29900

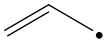
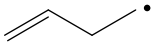
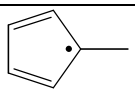
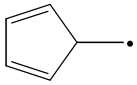
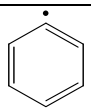
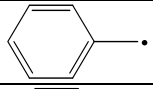
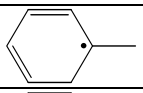
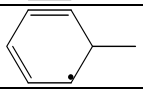
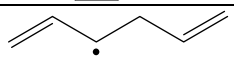
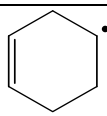
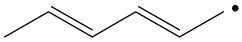
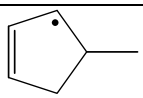
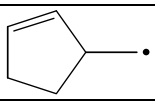
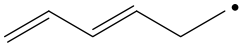
Réaction de consommation de C5H8-14

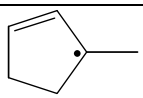
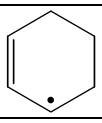
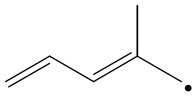
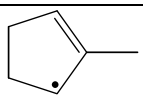
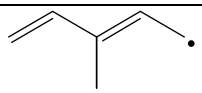
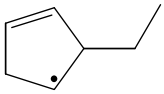
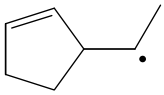
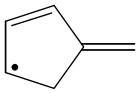
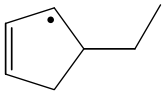
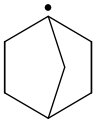
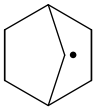
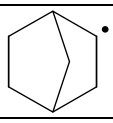
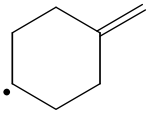
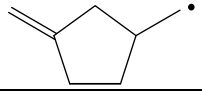
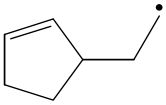
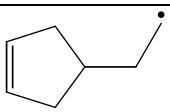
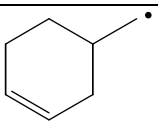
C5H8-14+H=R35+H2	5.40E+04	2.5	-1900
C5H8-14+CH3=R35+CH4	1.00E+11	0	7300
C5H8-14+C2H5=R35+C2H6	4.4	3.5	4140
C5H8-14+C5H5#=R35+CPD	8	3.3	13170
C5H8-14+phenyl=R35+benzene	4.4	3.5	4140

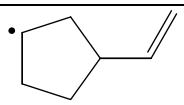
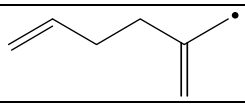
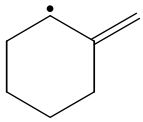
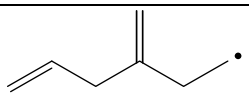
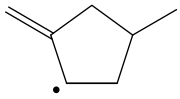
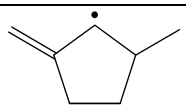
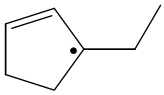
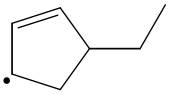
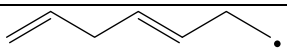
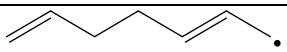
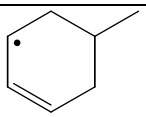
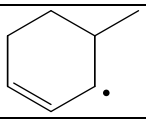
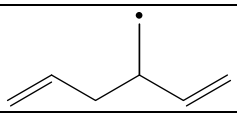
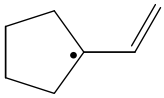
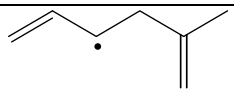
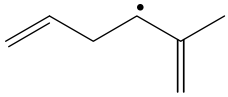
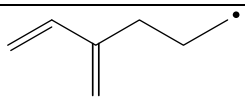
✓ **Biradicaux :**

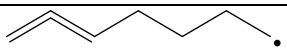
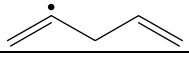
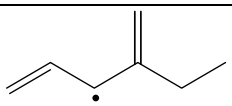
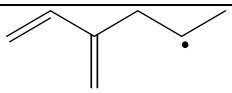
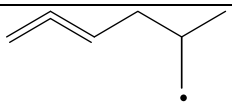
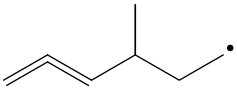
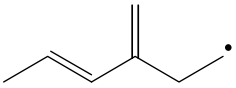
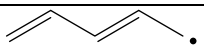
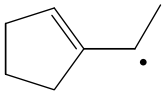
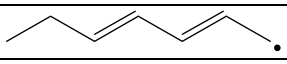
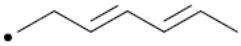
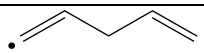
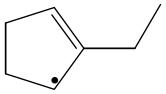
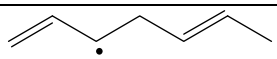
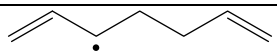
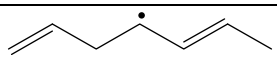
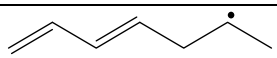
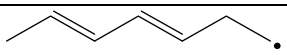
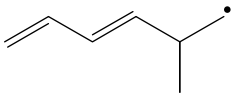
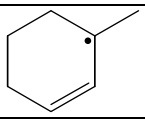
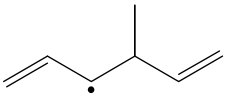
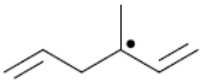
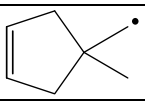
Nom dans le mécanisme	Formule développée	Formule brute
C7H12		C_7H_{12}
BR1		C_7H_{12}
BR2		C_7H_{12}
BR3		C_7H_{12}
BR4		C_7H_{12}
BR5		C_7H_{12}
BR6		C_5H_8
BR7		C_7H_{12}
BR8		C_7H_{12}
BR9		C_7H_{12}
BR10		C_5H_8
BR11		C_7H_{12}
BR12		C_3H_6
BR13		C_7H_{12}
BR14		C_7H_{12}

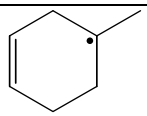
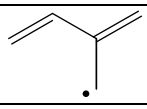
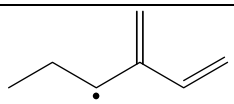
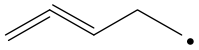
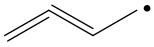
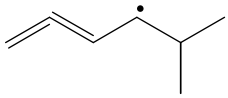
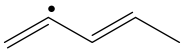
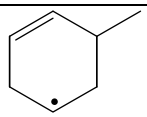
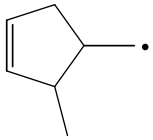
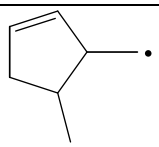
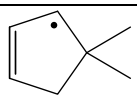
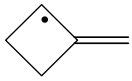
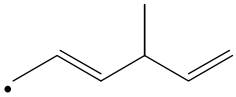
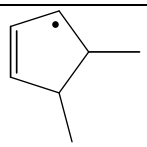
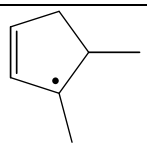
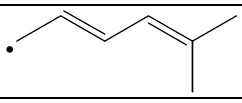
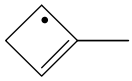
✓ **Radicaux :**

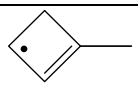
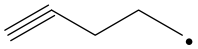
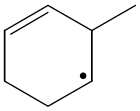
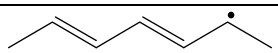
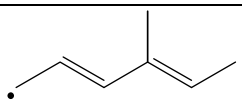
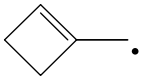
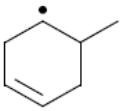
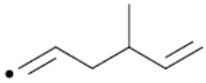
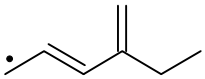
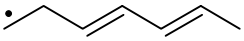
Nom dans le mécanisme	Formule développée	Formule brute
H		H
CH3		CH_3
C2H3		C_2H_3
C2H5		C_2H_5
C3H3		C_3H_3
aC3H5		C_3H_5
iC3H5		C_3H_5
nC3H7		C_3H_7
C4H7-4		C_4H_7
C5H5		C_5H_5
C5H5#		C_5H_5
C5H4#CH3		
C5H5#CH2		
C6H7#		
phenyl		
benzyl		
Rtol1		
Rtol2		
RA1		C_6H_9
RA2		C_6H_9
RA3		C_6H_9
RA4		C_6H_9
RA5		C_6H_9
RA6		C_6H_9

RA7		C_6H_9
RA8		C_6H_9
RA9		C_6H_9
RA10		C_6H_9
RA10b		C_6H_9
RA11		C_7H_{11}
RA12		C_7H_{11}
RM1		C_6H_7
RMA3		C_7H_{11}
R1		C_7H_{11}
R2		C_7H_{11}
R3		C_7H_{11}
R4		C_7H_{11}
R5		C_7H_{11}
R6		C_7H_{11}
R7		C_7H_{11}
R8		C_7H_{11}

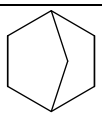
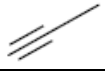
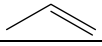
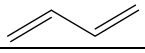
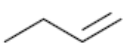
R9		C_7H_{11}
R10		C_7H_{11}
R11		C_7H_{11}
R12		C_7H_{11}
R13		C_7H_{11}
R14		C_7H_{11}
R15		C_5H_7
R16		C_7H_{11}
R17		C_7H_{11}
R18		C_5H_7
R19		C_7H_{11}
R20		C_7H_{11}
R21		C_7H_{11}
R22		C_7H_{11}
R23		C_7H_{11}
R24		C_7H_{11}
R25		C_7H_{11}
R26		C_7H_{11}
R27		C_7H_{11}

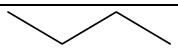
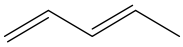
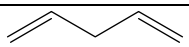
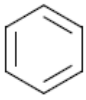
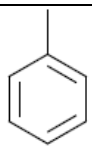
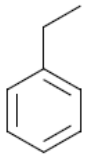
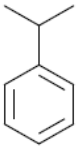
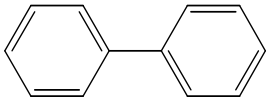
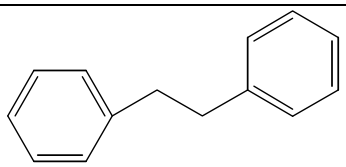
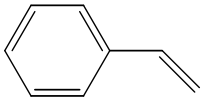
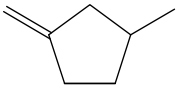
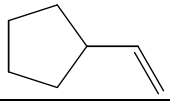
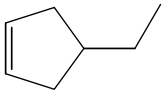
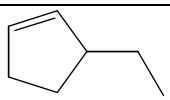
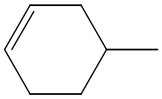
R28		C_7H_{11}
R29		C_5H_7
R30		C_7H_{11}
R31		C_7H_{11}
R32		C_7H_{11}
R33		C_7H_{11}
R34		C_7H_{11}
R35		C_5H_7
R36		C_7H_{11}
R37		C_7H_{11}
R37b		C_7H_{11}
R38		C_5H_7
R39		C_7H_{11}
R40		C_7H_{11}
R41		C_7H_{11}
R42		C_7H_{11}
R43		C_7H_{11}
R44		C_7H_{11}
R45		C_7H_{11}
R46		C_7H_{11}
R47		C_7H_{11}
R47b		C_7H_{11}
R48		C_7H_{11}

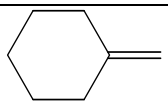
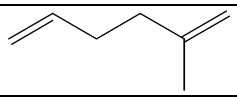
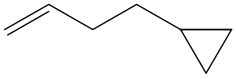
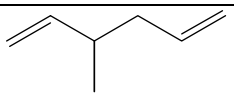
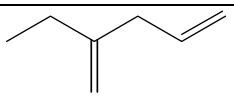
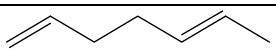
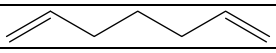
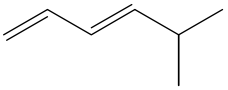
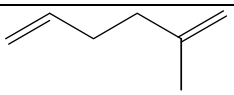
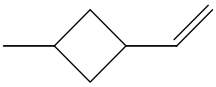
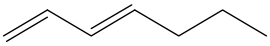
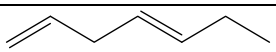
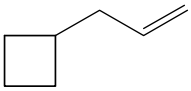
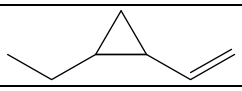
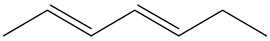
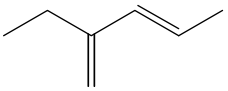
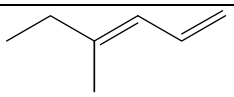
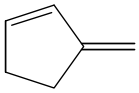
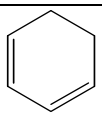
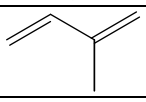
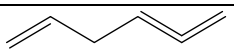
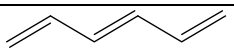
R49		C_7H_{11}
R50		C_5H_7
R51		C_7H_{11}
R52		C_5H_7
R53		C_4H_5
R53b		C_7H_{11}
R54		C_5H_7
R56		C_7H_{11}
R57		C_7H_{11}
R58		C_7H_{11}
R59		C_7H_{11}
R60		C_5H_7
R61		C_5H_7
R62		C_7H_{11}
R63		C_7H_{11}
R64		C_7H_{11}
R65		C_7H_{11}
R66		C_5H_7

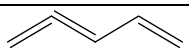
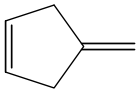
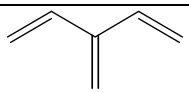
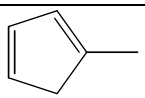
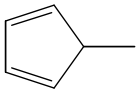
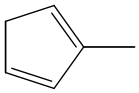
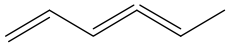
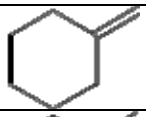
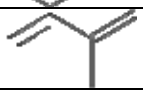
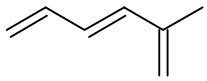
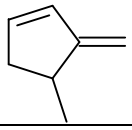
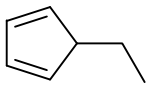
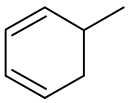
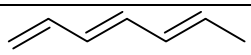
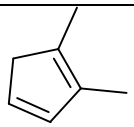
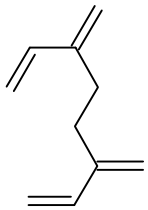
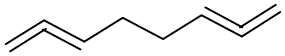
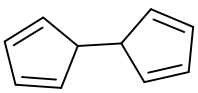
R67		C_5H_7
R69		C_5H_7
R70		C_7H_{11}
R71		C_7H_{11}
R72		C_7H_{11}
R73		C_5H_7
R74		C_7H_{11}
R75		C_7H_{11}
R76		C_7H_{11}
R77		C_7H_{11}

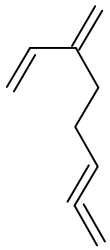
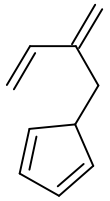
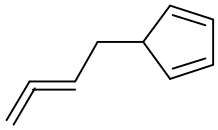
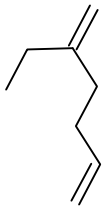
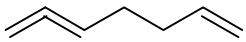
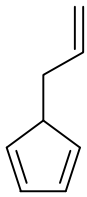
✓ **Molécules :**

Nom dans le mécanisme	Formule développée	Formule brute
C7H12		C_7H_{12}
H2		H_2
CH4		CH_4
C2H6		C_2H_6
C2H4Z		C_2H_4
C2H2		C_2H_2
aC3H4		C_3H_4
pC3H4		C_3H_4
cC3H6		C_3H_6
C3H6Y		C_3H_6
C3H8		C_3H_8
C4H6		C_4H_6
C4H8Y		C_4H_8

C4H10		C_4H_{10}
C5H10Y		C_5H_{10}
CPD		C_5H_6
CP		C_5H_8
C5H8-13		C_5H_8
C5H8-14		C_5H_8
benzene		C_6H_6
toluene		C_7H_8
etbenzene		C_8H_{10}
propbenzene		C_9H_{12}
biphenyl		$C_{12}H_{10}$
bibenzyl		$C_{14}H_{14}$
styrene		C_8H_8
MA1		C_7H_{12}
MA2		C_7H_{12}
MA3		C_7H_{12}
MA4		C_7H_{12}
MA5		C_7H_{12}

MA6		C_7H_{12}
MA7		C_7H_{12}
MA8		C_7H_{12}
MA9		C_7H_{12}
MA10		C_7H_{12}
MA11		C_5H_8
MA12		C_7H_{12}
MA13		C_7H_{12}
MA15		C_7H_{12}
MA16		C_7H_{12}
MA17		C_7H_{12}
MA18		C_7H_{12}
MA19		C_7H_{12}
MA20		C_7H_{12}
MA21		C_7H_{12}
MA22		C_7H_{12}
MA23		C_7H_{12}
MA24		C_7H_{12}
M1		C_6H_8
M2		C_6H_8
M3		C_5H_8
M4		C_6H_8
M5		C_6H_8

M6		C_5H_6
M7		C_6H_8
M8		C_6H_8
M9		C_6H_8
M10		C_6H_8
M11		C_6H_8
M12		C_6H_8
M13		C_6H_8
M14		C_6H_{10}
M15		C_7H_{12}
M16		C_5H_8
M17		C_7H_{10}
M18		C_7H_{10}
M19		C_7H_{10}
M20		C_7H_{10}
M21		C_7H_{10}
M22		C_7H_{10}
M23		$C_{10}H_{14}$
M24		C_8H_{10}
M25		$C_{10}H_{10}$

M26		C_9H_{12}
M27		$C_{10}H_{12}$
M28		C_9H_{10}
M29		C_8H_{14}
M30		C_7H_{10}
M31		C_8H_{10}

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jean-Claude RAYEZ, Professeur, ISM, Université Bordeaux 1, Talence

Monsieur Philippe DAGAUT, Directeur de Recherche, ICARE, CNRS, Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur SIRJEAN Baptiste

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par des approches de chimie quantique"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 12 novembre 2007

Pour le Président
Le Vice-Président,
Jacques JARAY

Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY -

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Etude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par des approches de chimie quantique

Les carburants dérivés du pétrole constituent la première source mondiale énergétique et leur approvisionnement constitue un défi actuel majeur impliquant des enjeux économiques et environnementaux cruciaux. Une des voies les plus efficaces pour peser simultanément sur ces deux enjeux passe par la diminution de la consommation en carburant. La simulation numérique constitue dès lors un outil précieux pour améliorer et optimiser les moteurs et les carburants.

Les modèles chimiques détaillés sont nécessaires pour comprendre les phénomènes d'auto-inflammation et caractériser la nature et les quantités de polluants émis. Ces modèles mettent en jeu un nombre très important d'espèces et de réactions élémentaires, pour une espèce donnée et pour lesquelles la détermination des données thermodynamiques et cinétiques est un problème crucial.

La chimie quantique constitue un outil précieux permettant d'une part de déterminer de façon précise les données thermocinétiques pour bon nombre de systèmes chimiques et d'autre part de mieux comprendre la réactivité de ces systèmes.

Dans ce travail, les réactions unimoléculaires de décomposition d'hydrocarbures monocycliques et polycycliques (amorçages, réactions moléculaires, β-scissions, formations d'éthers cycliques) ont été étudiées à l'aide des méthodes de la chimie quantique. Un mécanisme détaillé de pyrolyse d'un alcane polycyclique a été développé à partir des données thermodynamiques et cinétiques et des corrélations entre structure et réactivité déterminées pour les cyclanes à partir des calculs quantiques. Les simulations effectuées à partir de ce modèle sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature.

Mots-clés : Cyclanes, Cycloalkyles, Cycloalcènes, Biradical, Chimie quantique, Données thermocinétiques, Combustion, Pyrolyse, Modèles cinétiques détaillés.

Kinetic study of pyrolysis and combustion reactions of cyclic hydrocarbons by quantum chemistry methods

Petroleum fuels are the world's most important primary energy source and the need to maintain their supply is a major actual challenge involving both economical and environmental features. Decreasing fuels consumption is one of the more efficient ways to reconcile the goals of energy price and environmental protection. Numerical simulations become therefore a very important tool to optimize fuels and motors.

Detailed chemical kinetic models are required to reproduce the reactivity of fuels and to characterize the amount of emitted pollutants. Such models imply a very large number of chemical species and elementary reactions, for a given species, and the determination of thermodynamic and kinetic data is a critical problem.

Nowadays, quantum chemistry methods are able to calculate accurately thermodynamic data for a large number of chemical systems and to elucidate the reactivity of these systems. In this work we have used quantum chemistry to study the unimolecular reactions (initiation, molecular reactions, β-scissions, cyclic ethers formations) involved in the decomposition of monocyclic and polycyclic hydrocarbons. From the results of quantum chemical calculations, a detailed chemical kinetic mechanism of the pyrolysis of a polycyclic alkane has been developed and validated against experimental data.

Keywords: Cycloalkanes, Cycloalkyls, Cycloalkenes, Diradical, Quantum chemistry, Thermodynamic and kinetic data, Combustion, Pyrolysis, Detailed chemical kinetic models.