



HAL
open science

Modélisation moléculaire et cinétique du processus de peroxydation de composés organiques : le cas des éthers aliphatiques

Stefania Di Tommaso

► **To cite this version:**

Stefania Di Tommaso. Modélisation moléculaire et cinétique du processus de peroxydation de composés organiques : le cas des éthers aliphatiques. Chemo-informatique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . pastel-00644375

HAL Id: pastel-00644375

<https://pastel.hal.science/pastel-00644375v1>

Submitted on 24 Nov 2011

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Présentée le 3 novembre 2011 par

Stefania Di Tommaso

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

École Doctorale Chimie Physique et Analytique de Paris VI
Spécialité Chimie Informatique et Théorique

**Modélisation moléculaire et cinétique
du processus de peroxydation de composés organiques :
le cas des éthers aliphatiques**

devant le jury composé de :

M. Laurent Catoire	Rapporteur
M. Didier Siri	Rapporteur
M. Orlando Crescenzi	Examineur
M. René Fournet	Examineur
Mme Hélène Gérard	Examineur
Mme Patricia Rotureau	Examineur
M. Nino Russo	Examineur
M. Carlo Adamo	Directeur de thèse

*"Where shall I begin, please your Majesty?" he asked
"Begin at the beginning," the King said gravely
"and go on till you come to the end: then stop"*

(Lewis Warroll - Alice in Wonderland)

Remerciement

Quelques remerciements à ceux qui ont rendu possible ce travail de thèse.

Merci tout d'abord à mon directeur de thèse, M. Carlo Adamo de m'avoir donné l'occasion de travailler dans son équipe de Modélisation des Systèmes Complexes de Chimie ParisTech et pour son aide et sa patience au fil de ces trois années.

Je remercie l'INERIS pour le financement de mes travaux et pour l'accueil au sein de la Direction des Risques Accidentels. En particulier, je remercie Patricia Rotureau pour son encadrement et ses conseils pointus. Merci aussi aux personnes avec qui j'ai pu travailler pendant ces années, en particulier Wassila Benaïssa et toute « l'équipe » RIPER.

Mes remerciements vont aussi à Mme Battin-Leclerc pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe KinCom du LRGP de l'ENSIC de Nancy. Je remercie également Baptiste Sirjean, René Fournet et Pierre-Alexandre Glaude pour leur aide précieuse et pour leur extraordinaire disponibilité pendant mes semaines à Nancy.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance aux MM. Laurent Catoire et Didier Siri pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi qu'à Mme Hélène Gérard, M. Orlando Crescenzi et M. Nino Russo pour faire partie de mon jury de thèse.

Ces trois années n'auraient pas été si « intéressantes » si je n'avais pas eu à mes côtés toutes les personnes passées par le laboratoire ! Un merci à tous pour les discussions très enrichissantes et pour les soirées toujours très marrantes. Un remerciement spécial à Ilaria pour ses conseils toujours éclairants et pour son aide ; un grand merci surtout à ceux avec qui j'ai partagé dans le temps : le bureau (Laurent, Vincent, Roberto, Antonio, Fred, Giuseppe), les voyages en Picardie (Guillaume et Vinca) et le café de 8h (Tanguy !!!!) !

Enfin ... « Là où est ton cœur, là sera aussi ton trésor » ! Je remercie mes parents pour leur soutien sans conditions et pour leur patience illimitée, ainsi que mes sœurs pour leur attention et affection. Je tiens aussi à remercier tous mes amis (les voisins et les lointains, les italiens et les « étrangers ») qui me permettent d'être chez moi où que je suis.

Sommaire

CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET OBJECTIFS	1
1. Peroxydation et composés peroxydables	2
1.1. Les peroxydes et leur danger	3
1.2. Les composés peroxydables.....	4
1.3. Inhibiteurs et contrôle des composés peroxydables	7
2. Le projet RIPER.....	8
2.1. Le DEE comme molécule modèle de la classe des éthers.....	10
Le règlement CLP	10
2.2. Accidentologie liée à l'oxydation des éthers.....	13
3. Oxydation des composés chimiques	14
3.1. L'oxydation des alcanes	15
Initiation.....	16
Propagation.....	16
Terminaison.....	17
3.2. L'oxydation des éthers.....	17
4. Objectifs et plan de la thèse.....	20
Références.....	21
CHAPITRE 2 : RAPPELS DE THÉORIE.....	25
1. Le problème électronique.....	25
1.1. L'équation de Schrödinger.....	26
1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	26
1.3. Approximation orbitalaire et fonctions de base	27
2. La théorie d'Hartree-Fock.....	28
2.1. Les équations d'Hartree-Fock	29
2.2. Les systèmes à couches ouvertes.....	30
3. Énergie de corrélation et méthodes CI.....	31
4. La Théorie de la Fonctionnelle de la densité	32
4.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn	33
4.1. La méthode de Kohn et Sham	34
4.2. Les fonctionnelles	35
4.3. Effet du solvant	36
5. Thermodynamique statistique et vitesse de réaction.....	38
5.1. Fonction de partition et séparabilité des composantes.....	39

Composante électronique	39
Composante translationnelle	40
Composante rotationnelle	40
Composante vibrationnelle	41
5.2. De la fonction de partition à l'équation d'Eyring	42
La théorie de l'état de transition	42
Effet tunnel sur la constante de vitesse	44
6. Détails méthodologiques	45
6.1. Étude mécanistique	45
La fonctionnelle B3LYP et les systèmes radicalaires	46
6.2. Élaboration du modèle cinétique	47
Références	49

CHAPITRE 3 : OXYDATION DU DEE - MÉCANISME

1. Oxydation de l'éther diéthylique	54
1.1. Étude bibliographique	54
Clover, 1922	54
Lemay et Ouellet, 1955	55
Waddington, 1959	56
Karnojitzky, 1962	58
Salooja, 1965	58
Orlando, 2007	59
1.2. Conclusions	60
1.3. Un modèle de mécanisme	62
2. Étude théorique de l'oxydation du DEE	63
2.1. Initiation	63
2.2. Propagation de la chaîne réactionnelle	66
Décomposition du radical éthyle	68
Dimérisations des radicaux peroxyde	69
Isomérisation intramoléculaire	73
Décomposition de l'hydroperoxyde	78
3. Effet du solvant	79
4. Discussions des résultats	80
4.1. Le mécanisme	80
4.2. Modèle microcinétique des voies en compétition	82
4.3. Identification des dangers	83
5. Conclusions	85
Références	87

CHAPITRE 4 : OXYDATION DU DEE - MODÈLE CINÉTIQUE..... 91

1. Développement d'un mécanisme cinétique détaillé : démarche et outils	91
1.1. Génération automatique du mécanisme.....	93
Mécanisme EXGAS.....	93
1.2. Développement du modèle cinétique.....	95
Résultats expérimentaux à reproduire.....	96
Conditions d'entrée.....	97
2. Résultats des simulations SENKIN	98
2.1. Simulations sur le mécanisme réactionnel généré par EXGAS.....	98
2.2. Simulation sur le mécanisme EXGAS modifié par ajout des données DFT.....	100
2.3. Comparaison avec les données expérimentales de Waddington	100
Sélectivité.....	101
Evolution de la concentration des espèces.....	102
Flux des produits.....	104
2.4. Validation du modèle cinétique : comparaison avec les données expérimentales de Lemay	105
3. Oxydation du DEE dans des conditions simulant la phase liquide	108
3.1. Simulations de l'oxydation du DEE à haute pression et à 310 K.....	108
Flux des produits.....	110
3.2. Influence de la température sur l'oxydation du DEE à haute pression.....	111
Limites du modèle	112
4. Conclusions	113
Références.....	115

CHAPITRE 5 : OXYDATION D'ÉTHERS ALIPHATIQUES..... 117

1. Étude théorique de l'oxydation des éthers.....	119
1.1. Modèle de mécanisme élaboré pour le DEE.....	119
1.2. Initiation	120
1.3. Décomposition du radical $R^1OR^{\prime\prime}$	124
1.4. Production d'hydroperoxydes	126
1.5. Isomérisation.....	127
1.6. Une relation simple entre enthalpie d'activation et de réaction	129
2. Cinétique du processus d'oxydation des éthers	132
3. Conclusions	133
Références.....	135

CHAPITRE 6 : ANTIOXYDANTS	137
1. Classification des antioxydants	138
1.1. Mécanismes d'inhibition.....	138
1.2. Antioxydants et éther diéthylique.....	140
2. Étude théorique de l'inhibition du processus d'oxydation du DEE	141
2.1. Antioxydants donneurs de protons (AH).....	142
Composés phénoliques.....	143
Amines primaires et secondaires.....	146
2.2. Antioxydants décomposant les hydroperoxydes (A).....	148
Triéthylamine	149
Triphénylphosphine	150
3. Conclusions	151
Références.....	153
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	155
Références.....	159
ANNEXE I.....	161
Caractéristiques physico-chimiques du DEE et identification réglementaire des dangers.....	162
Pictogrammes et classes de danger associées dans le règlement CLP [1].....	164
ANNEXE II.....	165
Structures optimisées des minima impliqués dans l'oxydation du DEE	166
Structures optimisées des états de transition impliqués dans l'oxydation du DEE : voie a.	167
Structures optimisées des états de transition impliqués dans l'oxydation du DEE : voie b.	171
Schéma du mécanisme d'oxydation du DEE : voie b.....	173
ANNEXE III	175
Base de données CHEMKIN II et polynômes NASA	176
SENKIN.....	177
Mécanisme d'oxydation du DEE.....	178
Références.....	181
RÉSUMÉ	183
ABSTRACT	185

CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET OBJECTIFS

De nombreux produits chimiques organiques usuels sont susceptibles de devenir instables lorsqu'ils sont stockés de manière inadéquate ou durant de longues périodes au contact de l'air [1]. Ils peuvent en effet réagir avec l'oxygène moléculaire, y compris à température ambiante, par un processus d'autoxydation (peroxydation), qui se déroule selon des mécanismes radicalaires en chaîne. Les produits de ce processus sont des espèces chimiques peroxydées caractérisées par la présence dans leur structure du groupement -OO-, thermodynamiquement instable à cause de la faible liaison O-O [2].

Le phénomène d'autoxydation et les produits qui en sont issus, ont été reconnus comme étant à l'origine de nombreux accidents dans des laboratoires [3,4]. Néanmoins, la peroxydation reste un phénomène très mal connu. À l'état actuel, pour lutter contre les risques liés à ce type de vieillissement, seules des solutions empiriques sont apportées, telles que des temps limités de stockage ou l'ajout d'inhibiteurs chimiques pour augmenter la durée de stockage. Cependant, ces inhibiteurs sont consommés pour retarder ou empêcher le processus de peroxydation et, lorsqu'ils le sont entièrement, il peut y avoir une accumulation rapide de peroxydes explosibles dans un produit qui est resté stable très longtemps [5].

Les peroxydes formés ne sont pas toujours instables. Ainsi, ce phénomène d'autoxydation se manifeste dans l'industrie pétrochimique, lors du stockage des hydrocarbures et dans l'industrie agroalimentaire, lors de la mise en œuvre des huiles et graisses insaturées. La peroxydation de ces produits peut alors conduire non seulement à une altération de leurs propriétés physico-chimiques mais également à la formation de dépôts solides (ou « gommes ») sur les parois des équipements susceptibles de provoquer des phénomènes de bouchage [6]. Les industriels de ces secteurs ont donc été à l'origine des travaux de recherche sur la peroxydation des composés carbonés (les hydrocarbures sont, par exemple, l'objet d'intérêt principal de l'industrie pétrochimique). Cependant, les mesures empiriques mises au point (ex. ajouts d'inhibiteurs, inertage), ne les ont pas poussés à s'investir plus avant dans la compréhension de ces phénomènes.

Aujourd'hui, le problème de la peroxydation des composés organiques est à nouveau objet de l'intérêt des industriels. Cela est surtout dû aux efforts actuels d'ajouter aux carburants des additifs oxygénés [7,8] et de substituer les carburants traditionnels à base d'hydrocarbures avec

des carburants à base de composés carbonés oxygénés (tels que les éthers) [9,10] avec le double but de réduire la consommation de combustibles fossiles et les émissions de suie. Les composés oxygénés sont en effet très sensibles à la formation de peroxydes dangereux.

L'essentiel des études sur le phénomène de la peroxydation porte sur l'évolution des caractéristiques des composés peroxydables au cours du temps. La présence d'espèces radicalaires, de plusieurs (dizaines) de chemins réactionnels et le fait que les produits chimiques soient des mélanges de composés rendent, en effet, la caractérisation expérimentale des mécanismes réactionnels menant à la formation des peroxydes très difficile. De plus, il n'existe actuellement aucune méthode prédictive concernant la formation des espèces peroxydées et de leur décomposition explosive. Seules des méthodes de titrage existent pour mesurer la concentration globale de nombreux peroxydes, mais ces méthodes ne permettent pas à l'heure actuelle ni de les identifier séparément ni d'étudier leur stabilité [5,11].

La complexité du processus et le manque de protocoles expérimentaux fiables rendent les méthodes de modélisation moléculaire particulièrement indispensables pour la caractérisation des mécanismes réactionnels et des intermédiaires de réaction.

La thèse réalisée s'inscrit dans ce contexte et dans le projet de recherche INERIS (Institut Nationale de l'Environnement Industriel et des Risques) [12] nommé RIPER pour « étude des RISques liés à la PERoxidation ». Elle vise à étudier le processus de peroxydation dans le cas de quelques espèces chimiques représentatives (les éthers notamment) par modélisation moléculaire et cinétique, afin d'identifier les voies réactionnelles principales et de caractériser les intermédiaires de réaction les plus importantes. Le projet de recherche RIPER prévoit aussi des essais expérimentaux qui visent au développement de méthodes permettant de caractériser le processus de peroxydation et de suivre les produits qui en sont issus. L'objectif commun des deux approches est d'arriver à une meilleure compréhension du processus de peroxydation et d'identifier et maîtriser les causes de risques accidentels qui en dérivent.

Dans ce premier chapitre le contexte scientifique et réglementaire de la thèse seront présentés. Dans un premier temps le phénomène de la peroxydation sera décrit, ainsi que les causes de danger liées à la production de peroxydes au sein des composés peroxydables. Dans la suite le projet RIPER sera ensuite discuté dans le détail, ainsi qu'un état de l'art sur l'oxydation des composés organiques.

1. Peroxydation et composés peroxydables

Les hydrocarbures et en général toutes les espèces chimiques composées par des chaînes carbonées, peuvent réagir en phase liquide dans un processus radicalaire d'autoxydation, également connu sous le terme de peroxydation [13]. L'initiation du processus est

habituellement due à la lumière, à la chaleur ou à des contaminants chimiques (des radicaux libres déjà présents en solution ou des métaux) et consiste en l'arrachage d'un atome d'hydrogène de la chaîne carbonée, produisant le radical initial R· (RH étant l'espèce chimique peroxydable). Ce radical peut facilement réagir avec l'oxygène moléculaire pour former un radical peroxydique ROO·, précurseur des molécules peroxydées, telles que les hydroperoxydes ROOH et les alkyl peroxydes ROOR.

1.1. Les peroxydes et leur danger

Une liste des différentes familles de peroxydes organiques, ne présentant pas dans leur structure d'autres hétéroatomes que l'oxygène, est reportée dans le tableau 1 [2].

Tableau 1. Liste de différentes familles de peroxydes et structures associées [2].

Peroxydes de dialkyles		Hydroperoxydes	
Peroxoacides		Peroxoesters	
Peroxydes de cétones		Peroxoacetals	
Peroxydes de diacyles		Peroxydicarbonates	

La dangerosité du processus d'autoxydation est attribuée à la production de ces espèces peroxydée. En effet, les peroxydes organiques sont des molécules caractérisées, dans la plupart des cas, par des propriétés oxydantes et comburantes ainsi que par une grande instabilité chimique. De plus, ils sont généralement sensibles aux sollicitations mécaniques (tels que les chocs et les frottements) et peuvent réagir violemment avec des substances variées (acides forts, bases fortes, amines, alcools, certains métaux et sels métalliques, produits facilement oxydables...) [14]. Selon leur structure moléculaire, les peroxydes organiques sont aussi sensibles à la chaleur : ils commencent généralement à se décomposer à des températures inférieures à 80°C en produisant des produits gazeux, parfois de façon si rapide et exothermique qu'ils génèrent des explosions inattendues.

Bien que le danger lié à la présence de peroxydes dans les composés chimiques soit désormais évident, les concentrations à partir desquelles ces produits deviennent effectivement dangereux sont peu connues dans la littérature.

Kelly, dans sa revue [11] sur les recommandations liées à l'utilisation des composés peroxydables cite à ce propos quelques documents de sécurité Américains et Canadiens pour démontrer le manque absolu de preuves scientifiques sur la concentration seuil de peroxydes. Il cite notamment un document de sécurité de l'Université de la Californie [12] où il est écrit : « Il n'y a pas d'accord sur la concentration de peroxydes constituant un danger ». De plus, au sujet de la distillation du DIPE oxydé, Hamstead [13] indique que « La température et la concentration auxquelles l'explosion devient probable n'ont jamais été spécifiées de façon définitive. Même de faibles concentrations peuvent être dangereuses ». Concernant le DEE, le *Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (Canadian Centre for Occupational Health, CCOH)* a suggéré que le danger se produit dans l'utilisation lorsque les solutions contiennent une concentration de peroxydes supérieure à 100 ppm [14]. Cette dernière valeur, sans une justification scientifique apparente, est généralement considérée, dans beaucoup de documents de sécurité [11,18] comme la valeur seuil à partir de laquelle un réel danger d'explosion existe. La valeur de concentration choisie est probablement due aux limites pratiques de détection des peroxydes imposées par les méthodes analytiques traditionnelles utilisées (ex. dosage iodométrique avec l'iodure de potassium).

Les nombreuses causes possibles de danger liées à l'utilisation de peroxydes organiques et de composés peroxydés imposent, afin d'assurer la sécurité des procédés industriels ou de laboratoire, une bonne connaissance du processus d'autoxydation et des classes de molécules qui peuvent ainsi réagir.

1.2. Les composés peroxydables

Le processus de peroxydation est commencé, comme cela a été déjà rappelé, par l'arrachage d'un atome d'hydrogène de la structure moléculaire d'un composé chimique. Cela suggère que les composés susceptibles de se peroxyder doivent présenter dans leur structure un atome d'hydrogène activé [5,11,19] par des groupes fonctionnels (ou hétéroatomes) en position vicinale. De fait, ces derniers affaiblissent la liaison C-H et stabilisent le radical R· produit par la réaction d'initiation.

Bien que les éthers soient reconnus comme les plus dangereux producteurs de peroxydes, d'autres classes chimiques (par exemple acétals, alcènes, aldéhydes, amides, lactames...) présentent le même caractère. Une liste des groupements chimiques peroxydables par ordre de danger décroissant [5,11,18,20,21] est reportée dans le tableau 2.

Les atomes d'hydrogène abstraits dans la phase d'initiation du processus de peroxydation se trouvent le plus souvent, comme on peut le voir sur :

- un groupe méthylène adjacent à un atome d'oxygène (-O-CH₂, comme dans les éthers), ou à un groupe vinylique (C=C-CH₂, dans les composés allyliques) ou à un cycle aromatique (Ph-CH₂-, dans les composés benzyliques) ;
- un groupe CH adjacent à deux atomes d'oxygène (-O-CH-O-, comme dans les acétals), ou à deux groupes méthylène (-CH₂-CH-CH₂-, comme dans les composés isopropyliques), ou entre un groupe méthylène et un benzène (-CH₂-CH-Ph) ;
- un groupe vinylique (-C=CH₂, comme dans les diènes).

Tableau 2. Groupements chimiques peroxydables par ordre de danger décroissant. L'atome (ou le groupe d'atomes) d'hydrogène activé est mis en évidence en rouge dans chaque formule [11].

1. Éthers et acétals avec hydrogène en position α		8. Alkyl-arènes	
2. Alcènes avec hydrogène allylique		9. Alcanes et cycloalcènes avec hydrogène en position α	
3. Halogénoalcanes (X=Cl, Br)		10. Acrylates et méthacrylates	
4. Halogénures vinyliques		11. Alcools secondaires	
5. Diènes		12. Cétone avec hydrogène en position α	
6. Alcynes vinyliques avec hydrogène en position α		13. Aldéhydes	
7. Alcynes alkyliques avec hydrogène en position α		14. Urées, amides ou lactames avec hydrogène en position α sur l'atome de carbone lié à l'azote	

Généralement, les composés contenant plusieurs des groupements précédemment cités, présentent des risques plus importants de peroxydation dangereuse. Ce risque diminue avec l'augmentation de la masse molaire des composés.

La peroxydation ne conduit pas forcément à un risque d'explosion : d'autres paramètres interviennent en effet sur l'accumulation de peroxydes en solution. L'un des facteurs les plus importants est la différence entre la vitesse d'apparition des peroxydes et leur vitesse de décomposition dans le milieu considéré [2], différence susceptible de conduire à une accumulation dangereuse d'espèces peroxydées : le risque d'explosion diminue si les peroxydes se dégradent au fur et à mesure qu'ils se forment. La pureté des espèces peroxydables et leur volatilité ont aussi une grande influence sur leur stabilité. En effet, si ces composés sont très purs, la concentration des peroxydes sera facilitée car aucune impureté inhibe leur formation ou

catalyse leur décomposition. D'autre part, les peroxydes pourront se concentrer davantage si le composé peroxydable est très volatil. Dans les deux cas, le risque d'explosions est plus important.

Le tableau 3 donne une liste indicative des composés peroxydables bien connus [5,19,20]. Selon leur tendance à former des peroxydes les produits sont regroupés en trois classes différentes à chacune desquelles est associé un temps de stockage limite (3 ou 12 mois). Au delà de ce temps il est conseillé de faire des tests pour vérifier la quantité de peroxydes présents dans le composé à l'état liquide avant son ultérieure utilisation. Ce temps de stockage maximal est compté à partir de l'ouverture du récipient à condition que le composé soit stocké dans un récipient et sous une atmosphère inerte (ne contenant pas d'oxygène).

Tableau 3. Composés donnant lieu à la formation de peroxydes lors du stockage [5,11].

LISTE A (3 mois)	
Composés produisant une quantité dangereuse de peroxydes lors d'un stockage prolongé	
éther isopropylique (DIPE)	Potassium
divinylacétylène	amidure de sodium
chlorure de vinylidène	
LISTE B (12 mois)	
Composés qui présentent risque d'explosion en cas de concentration des peroxydes formés	
éther diéthylique (DEE)	Dicyclopentadiène
tétrahydrofurane (THF)	butadiyne
dioxane	propyne
acétal	isopropylbenzène
methylisobutylacétone	tétrahydronaphtalène
éther diméthylque de l'éthylène-glycol	cyclohexène
éthers vinyliques	methylcyclopentène
LISTE C (12 mois)	
Composés dangereux à cause du risque d'amorçage de leur polymérisation par peroxydation	
Styrène	acétate de vinyle
butadiène	chlorure de vinyle
tétrafluoroéthylène	vinylpyridine
monochlorotrifluoroéthylène	2-chlorobutadiène (chloroprène)
vinylacétylène	

Les produits de la liste A sont les plus dangereux. En effet, même s'ils sont stockés en conditions optimales, provoquent la formation de peroxydes qui pourraient exploser sans être concentrés. C'est le cas, par exemple, de l'éther isopropylique (di-*iso*-propyle éther, DIPE), une molécule présentant un risque de peroxydation en raison de la présence de deux atomes de carbone tertiaires dans sa structure.

La liste B comprend beaucoup de solvants habituellement utilisés dans les laboratoires, tels que l'éther diéthylique (diéthyle éther, DEE) et le tétrahydrofurane (THF), qui peuvent former une quantité de peroxydes menant à un risque d'explosion. Pour la plupart de ces composés, le danger est dû au fait qu'ils sont très volatils et produisent des hydroperoxydes moins évaporables que les molécules d'origine. La distillation ou même simplement plusieurs

ouvertures successives du récipient de stockage peuvent être suffisant pour atteindre une concentration dangereuse de peroxydes.

La dernière classe de molécules (liste C) contient les monomères susceptibles de former des peroxydes pouvant amorcer une polymérisation très exothermique, voire explosive des monomères en masse.

1.3. Inhibiteurs et contrôle des composés peroxydables

Les risques liés à l'utilisation des produits peroxydables sont désormais maîtrisés grâce à de bonnes pratiques réalisées dans les laboratoires.

En particulier, des méthodes différentes sont adoptées pour stabiliser ces composés et pour réduire leur oxydation. Il s'agit, dans la plupart des cas, de méthodes empiriques qui visent à minimiser les causes de risque, tel que le stockage dans des récipients opaques, pour éviter la catalyse par la lumière, ou le stockage et l'utilisation sous atmosphère inerte [11]. Néanmoins, l'ajout d'inhibiteurs chimiques est la méthode reconnue à l'état actuel comme étant la plus efficace pour le ralentissement du processus d'oxydation. Elle est utilisée par les fournisseurs de composés peroxydables pour leur stabilisation.

Les espèces antioxydantes utilisées sont très variées, mais, il s'agit en général de composés phénoliques, tels que le BHT (2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol) et l'hydroquinone, ou d'amines, telle que la diphénylamine, ajoutés en faible quantité à la solution à stabiliser.

Notons que, l'ajout d'antioxydants n'est pas une solution définitive à l'oxydation des composés chimiques. En effet, les inhibiteurs sont consommés dans le temps : leur activité principale est de se substituer aux molécules ou aux radicaux impliqués dans des réactions produisant des espèces dangereuses (tels que les radicaux peroxyde). L'activité des antioxydants et leur concentration doivent être testées régulièrement pour éviter une soudaine accumulation dangereuse de peroxydes due à une quantité d'inhibiteur insuffisante.

Les bonnes pratiques de laboratoire prévoient [5,11] un inventaire de tous les produits à risque. Ainsi sur chaque récipient est conseillé de marquer la date de première ouverture pour prévoir des tests de contrôle [5,11] de la concentration des peroxydes (ou de l'activité des antioxydants pour les composés inhibés) selon la dangerosité de l'espèce avant toute utilisation. Un stockage limité dans le temps est aussi conseillé pour tous les composés pouvant se peroxyder. Ce stockage doit se faire à l'abri de la lumière et de la chaleur (facteurs pouvant catalyser le processus) et dans des récipients étanches, pour éviter la concentration des peroxydes par évaporation des solvants.

Comme expliqué précédemment, des tests systématiques de détection des peroxydes sont nécessaires afin de vérifier et suivre l'état d'oxydation des composés peroxydables (notamment

ceux des listes A et B) avant toute utilisation. Les plus connus sont des méthodes de dosage, telles que celles utilisant l'iodure de potassium ou de sodium ou le thiocyanate ferreux. Des bandelettes rédox sont également très utilisées [5,11].

Quelle que ce soit la méthode utilisée pour la détection des peroxydes, des mesures de sécurité doivent être prises si la réponse des tests est positive. Il s'agit notamment de traiter le composé peroxydé chimiquement pour éliminer les produits dangereux formés (distillation sur sodium ou sur tétrahydroaluminat de lithium, traitement par le sulfate de fer...). D'autre part, le produit peroxydé peut être détruit par un organisme spécialisé dans la destruction de produits explosifs ou de produits chimiques dangereux, afin d'éviter des accidents.

Ces travaux de thèse s'insèrent dans le contexte scientifique présenté auparavant, notamment dans le cadre spécifique du projet de recherche INERIS nommé RIPER pour « étude des Risques liés à la PEROxydation des produits chimiques ».

2. Le projet RIPER

La maîtrise des risques accidentels liés aux substances et aux procédés est depuis toujours l'un des objectifs principaux de l'INERIS. Notamment, l'intérêt pour la peroxydation et les peroxydes organiques a donné lieu, dans les dernières années, à des études portant sur la réactivité des espèces peroxydées comme le bis-*tert*-butyl peroxyde [22]. Le projet RIPER se fonde sur les enseignements issus de ces études.

Il s'agit d'un projet débuté en 2008 en collaboration avec l'équipe de Modélisation des Systèmes Complexes de Chimie ParisTech. Il vise à l'étude du processus de peroxydation à température ambiante et en phase liquide pour quelques espèces chimiques représentatives à l'aide d'essais expérimentaux et de la modélisation moléculaire et cinétique. L'objectif commun de ces deux approches différentes est d'arriver à une meilleure compréhension du processus de peroxydation et d'identifier et maîtriser les causes de risques accidentels qui en dérivent.

À partir de ces deux approches, le projet de recherche RIPER vise à répondre à plusieurs objectifs. Au niveau expérimental il s'agit de :

- mettre au point des protocoles de vieillissement accéléré (à l'aide des méthodes de calorimétrie classiques) et à long terme pour les composés peroxydables,
- suivre la peroxydation à partir de l'évolution dans le temps des concentrations des principaux produits du processus (par des méthodes analytiques, telle que la titrimétrie) ainsi que des produits dangereux (tels que les peroxydes) ;

D'un point de vue théorique, il s'agit :

- d'identifier les voies de réaction principales impliquées dans la peroxydation et de caractériser les espèces (intermédiaires de réaction et produits) formées au cours de ce processus, en particulier les produits potentiellement dangereux, tels que les peroxydes ;
- de développer un modèle cinétique détaillé décrivant le processus, afin de suivre l'évolution des produits lors du processus d'oxydation, notamment la cinétique de formation et disparition des peroxydes et des produits potentiellement dangereux. Ce modèle permettra aussi d'évaluer les temps limites de stockage pour les composés peroxydables ;
- d'étudier les mécanismes mis en jeu lors de son inhibition pour donner une réponse précise concernant les concentrations d'antioxydants à ajouter aux composés peroxydables pour qu'ils restent stables pour plus longtemps lors de leur stockage.

L'étude de modélisation moléculaire menée dans le cadre du projet RIPER à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) fait l'objet de ce manuscrit.

Il s'agit dans un premier temps d'une étude « purement » mécanistique de recherche des chemins réactionnels d'oxydation des espèces qu'on vise étudier. Les données thermodynamiques collectées au cours de cette étude, seront ensuite utilisées pour la mise au point de modèles cinétiques (à la fois micro-cinétique sur les étapes en compétition, et détaillé sur l'ensemble des réactions en jeu) du processus. Les deux approches, de modélisation moléculaire et cinétique, visent à identifier les étapes clefs du processus ainsi que des réactions et des produits pouvant être à l'origine du risque accidentel lié à l'utilisation des composés peroxydables.

Notons ici que le couplage entre l'expérience et la théorie est assez indispensable pour l'étude d'un processus radicalaire telle que la peroxydation. En effet le nombre de réactions radicalaires et de produits et intermédiaires de réactions (moléculaires ou radicalaires) entrant en jeu lors de ce processus, ainsi que les difficultés expérimentales de dosage et analyse des peroxydes, rendent l'apport de la modélisation moléculaire fondamentale pour une compréhension détaillée du phénomène.

Afin d'atteindre les objectifs établis, la première étape a consisté à choisir le système d'étude adéquat aux deux approches expérimentale et théorique. La substance à étudier doit répondre à plusieurs critères :

- le composé doit être facilement disponible sur le marché et avec des coûts réduits pour pouvoir être utilisé au niveau expérimental à grande échelle,
- il doit posséder une structure simple pour pouvoir être modélisé aisément,
- il doit produire des peroxydes explosifs et son danger doit être connu dans la littérature par des retours d'expérience d'accidents.

En répondant à tous ces critères l'*éther diéthylique* (DEE) a été choisi.

2.1. Le DEE comme molécule modèle de la classe des éthers

Les composés oxygénés tels que les éthers comptent parmi les groupements chimiques les plus susceptibles d'être à l'origine de la formation de peroxydes (cf. tableaux 2 et 5). Parmi ces composés oxygénés a été choisi de commencer l'étude par l'*éther diéthylique* (DEE, la fiche de sécurité de ce produit est reportée en annexe I), l'éther linéaire le plus simple (C₄H₁₀O) parmi les 11 molécules avec cette mention de danger, qui pourra être analysé dans le détail en tant que molécule modèle de la classe chimique d'appartenance. Il s'agit d'une espèce très utilisée dans les laboratoires en tant que solvant et de plus en plus utilisée dans l'industrie en tant qu'additif aux biocarburants [7,8] et qui présente des risques d'explosions liés à la concentration des peroxydes formés lors du stockage (suite à une distillation ou à une évaporation du solvant). À température ambiante il est en phase liquide, mais il présente une température d'ébullition très basse (35°C) : cela augmente le risque lié à son utilisation, puisque des ouvertures successives du récipient contenant ce solvant pourraient suffire à concentrer les peroxydes formés. La température basse d'ébullition pourrait rendre l'étude de l'éther très difficile, surtout avec des outils calorimétriques.

Du point de vue de la modélisation moléculaire, le DEE présente l'avantage d'être petit, en considérant le nombre d'atomes qui le constituent, et symétrique. Ces caractéristiques rendent l'étude du processus pour cette molécule moins coûteux du point de vue du temps de calculs et diminuent le nombre de réactions à considérer.

L'éther diéthylique a été choisi dans le groupe des éthers présentant la mention de danger supplémentaire « peut former des peroxydes explosifs » dans le règlement CLP.

Le règlement CLP

Le règlement CLP (pour *Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures* [23]) est le nouveau système de classification, d'étiquetage et d'emballage de substances et mélanges est entré en vigueur en Europe en janvier 2009. Il s'agit de l'application en Europe des recommandations internationales du règlement SGH (pour *Système Général Harmonisé*) [24], ayant été élaboré à partir de systèmes de classification et d'étiquetage existant afin de créer un modèle unique à l'échelle mondiale.

Ce règlement définit des nouvelles règles applicables en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits. Aussi 28 classes de danger (16 de danger physique, 10 de danger pour la santé, 2 de danger pour l'environnement) associées à 9 pictogrammes (reporté en annexe I) ont été définies. À l'intérieur des classes, les catégories indiquent les niveaux de danger.

L'étiquetage des composés chimiques selon ce nouveau règlement, doit comprendre d'autres informations détaillées en plus du pictogramme de danger, à savoir :

Identité du fournisseur (nom, adresse et numéro de téléphone du responsable de la mise sur le marché du produit).

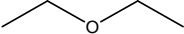
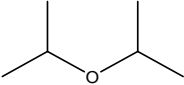
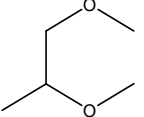
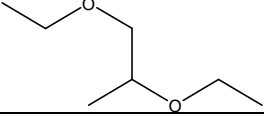
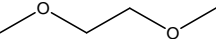
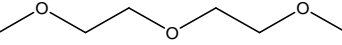
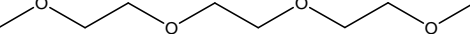


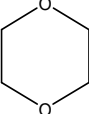
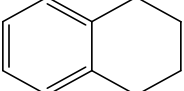
- *Identificateurs du produit* (nom chimique ou numéro d'identification).
- *Mentions d'avertissement* (« danger » ou « attention » à selon du degré de danger)
- *Mentions de danger*. Il s'agit d'une « phrase qui, attribuée à une classe de danger et à une catégorie de danger, décrit la nature du danger que constitue une substance ou mélange dangereux et, lorsqu'il a lieu, le degré de ce danger » [23]). Cela se traduit dans un code alphanumérique constitué de la lettre H suivie par trois chiffres (e.g. H240 équivaut à la mention de danger « peut exploser sous l'effet de la chaleur »).
- *Conseils de prudence*. Il s'agit d'un code alphanumérique constitué de la lettre P suivie par trois chiffres, décrivant les mesures recommandées pour l'utilisation du composé chimique pour minimiser le danger.
- *Informations supplémentaires*. Cette section n'est pas prévue dans le SGH mais reprend des dispositions spécifiquement européennes [25] (dans le système préexistant était présente sous le nom de « phrase de risque complémentaire »). Pour les substances ou mélanges dangereux présentant des propriétés physiques ou des dangers pour la santé spécifiques, la mention de risque est spécifiée dans cette section sous la forme d'un code alphanumérique constitué des lettres EUH suivies par 0 et deux chiffres (e.g. EUH001 équivaut à la mention de danger « explosif à l'état sec ». Le tableau 4 détaille les mentions de danger supplémentaire prises en compte dans le règlement CLP).

Tableau 4. Mentions de danger supplémentaire prises en compte dans le règlement CLP [23].

CODE	LIBELLE
Propriétés physiques	
EUH001	Explosif à l'état sec
EUH006	Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air
EUH014	Réagit violemment au contact de l'eau
EUH018	Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif
EUH019	Peut former des peroxydes explosifs
EUH044	Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée
Propriétés sanitaires	
EUH029	Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques
EUH031	Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique
EUH032	Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique
EUH066	L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau
EUH070	Toxique par contact oculaire
EUH071	Corrosif pour les voies respiratoires
Propriétés environnementales	
EUH059	Dangereux pour la couche d'ozone

Comme il est possible voir dans le tableau 4, le risque de peroxydation des substances menant à la formation de peroxydes explosifs est pris en compte dans le règlement CLP parmi les mentions de danger supplémentaire, notamment à travers le code EUH019, « peut former des peroxydes explosifs ». 11 molécules présentant cette mention de danger supplémentaire sont recensées dans le règlement et figurent dans le tableau 5.

Tableau 5. Molécules portant la mention de danger EUH019 dans le règlement CLP.

NOM	N° CAS	STRUCTURE
éther diéthylique, DEE	60-29-7	
éther isopropylique, DIPE	108-20-3	
1,2-diméthoxypropane	7778-85-0	
1,2-diéthoxypropane	10221-57-5	
1,2-diméthoxyéthane	110-71-4	
di(2-méthoxyéthyl)éther	111-96-6	
1,2-di(2-méthoxyéthoxy)éthane	112-49-2	
tétrahydrofurane, THF	109-99-9	
Furane	110-00-9	
1,4-dioxane	123-91-1	
1,2,3,4-tétrahydronaphtalène	119-64-2	

Elles contiennent toutes dans leur structure au moins un des éléments décrits auparavant comme susceptibles d'activer les atomes d'hydrogène liés au carbones vicinaux (notamment un ou plus atomes d'oxygène ou un cycle aromatique), et de rendre donc les composés peroxydables.

Notons que 10 sur 11 molécules sont des éthers, une classe de composés largement utilisée dans les laboratoires surtout comme solvant (ex. DEE, THF et DIPE).

La large diffusion de ces molécules et le danger lié à leur utilisation, rendent l'étude de leur peroxydation, en terme mécanistique, cinétique et de suivi des produits dangereux, particulièrement intéressante et utile, afin de maîtriser le risque qui en dérive.

En effet, l'un des intérêts principaux de l'étude du processus de peroxydation pour le DEE est le fait qu'il soit reconnu responsable d'un grand nombre d'accidents de laboratoire.

2.2. Accidentologie liée à l'oxydation des éthers

Les recherches bibliographiques effectuées à ce sujet ont mis en évidence une série d'accidents typiques auxquels, au cours des années, les chercheurs ont été confrontés suite à l'utilisation de cet éther. Les détails sont reportés dans le tableau 6.

Tableau 6. Accidents liés à l'utilisation du DEE [3,26-28].

Année et lieu de l'accident	Accident
1902, Riga [3]	Explosion au cours du séchage à l'étuve (à 70°C) d'échantillons de cellulose extraits à l'éther. L'explosion a eu lieu 20 min après avoir placé les échantillons à l'étuve.
1928, Chemnitz [3]	Explosion pendant le séchage à l'étuve d'une cire extraite à l'éther.
1928, École supérieure technique de Breslau [3]	Explosion durant la distillation, au bain-marie, de l'éther utilisé pour l'extraction d'orpins âcres. L'explosion a eu lieu au moment où il ne restait plus qu'une faible quantité de résidu éthéré.
1930, Office des Eaux fluviales à Magdebourg [3]	Explosion pendant le chauffage, par un système électrique (55-60°C), d'un pèse-filtre contenant du phénol, des eaux de cokerie extraites à l'éther.
1931 [3]	Explosion au cours du séchage à l'étuve (à 105°C) de matières grasses extraites à l'éther.
1995, University of California (San Francisco) [26]	Explosion d'une bouteille (500 ml) de DEE due à son renversement.
University of Edinburgh [27]	Explosion d'une bouteille (2 l) de DEE après sept mois de stockage dans des conditions optimales (bouteille fermée et stockée à l'abri de lumière et chaleur).
Princeton University [28]	Explosion d'un récipient ayant contenu de l'éther. L'explosion a eu lieu lors du frottement du résidu solide de l'évaporation (à l'évaporateur rotatif) du solvant, six mois après la première ouverture du récipient sur lequel était indiquée la présence d'un inhibiteur.

Un autre éther présentant dans le règlement CLP la mention de danger EUH019 pour lequel des accidents spécifiques sont recensés dans la littérature est le DIPE. Les détails sont reportés dans le tableau 7.

Tableau 7. Accidents liés à l'utilisation du DIPE [3].

Année et lieu de l'accident	Accident
1930, Laboratoire des Recherche Chimiques, Teddington [3]	Explosion durant la distillation au bain-marie par chauffage électrique d'un échantillon de 50 ml de DIPE. Le DIPE avait été stocké durant 5 ans.
1936, Institut Schirley, Manchester [3]	Explosion durant la distillation au bain-marie par chauffage électrique d'environ 100 ml de DIPE. Le DIPE avait été acheté six ans auparavant.
1942 [3]	Explosion durant la manutention d'un fût de 23 l contenant le quart en DIPE. Cette opération a eu lieu après 2 ans de stockage du fût.

Comme mis en évidence dans les tableaux précédents, tous les accidents liés à l'utilisation de DEE et DIPE dont on trouve trace dans la littérature ont eu lieu à basse température ($25^{\circ}\text{C} < T < 105^{\circ}\text{C}$) et en condition de concentration des peroxydes (séchage, évaporation, distillation) ou lors de longs stockages, en présence ou en absence d'antioxydants. Notons aussi que la plupart des accidents recensés a eu lieu dans des laboratoires de recherche et autour des années 1930 : cela suggère que les retours des accidents et les bonnes pratiques de laboratoire ont mené à un contrôle plus efficace, surtout en milieu industriel, des risques accidentels des composés peroxydables.

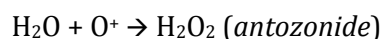
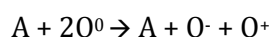
Bien que le risque accidentel lié à ces composés soit bien reconnu et contrôlé avec les bonnes pratiques de laboratoire, le processus chimique menant à la peroxydation des composés reste quasiment inconnu. En effet, n'ont pas été identifiées dans la littérature des études mécanistiques détaillées visant à une meilleure compréhension de ce processus.

Le résultat de la recherche bibliographique réalisée sur le mécanisme d'oxydation d'alcanes et éthers proposé dans la littérature est reporté dans les paragraphes suivants.

3. Oxydation des composés chimiques

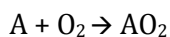
L'oxydation est désormais reconnue comme un processus radicalaire se déroulant selon un mécanisme de réactions en chaîne et qui s'auto-accélère au cours du temps. Néanmoins, un siècle d'études et de découvertes a été nécessaire pour arriver à cette définition à partir des premières observations faites sur la réaction entre molécules organiques (et métaux) et l'oxygène moléculaire.

En effet, c'est à la moitié du XIX^{ème} siècle que les chercheurs observèrent les premières évidences de la formation d'un intermédiaire actif au cours de l'oxydation de métaux et de composés organiques. Notamment Shonbein [13] en 1844, découvrit la formation d'un composé, qu'il appelait *ozone*, pendant l'oxydation lente de la phosphine, de l'éther diéthylique et de l'alcool éthylique. L'hypothèse faite fut celle de la participation des formes actives de l'oxygène (à savoir l'*ozone* O^{\cdot} et l'*antozone* O^+) présent dans l'air (considéré monoatomique et dans la forme passive O^0) à l'oxydation. Dans cette hypothèse, le mécanisme d'oxydation était le suivant (avec A l'espèce oxydable) :



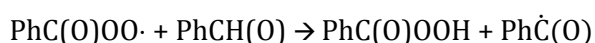
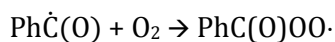
Les années successives furent riches de découvertes qui démontrèrent que la première théorie proposée sur l'oxydation était fautive : l'oxygène fut reconnu biatomique et l'ozone triatomique. De plus de nombreuses études expérimentales sur l'oxydation de différentes classes de molécules mirent en évidence que les produits issus du processus d'oxydation étaient les

peroxydes. Bach et Engler [13] formulèrent notamment l'hypothèse d'un mécanisme sous la forme suivante :



Il faudra attendre Criegee, en 1939 pour avoir des preuves (dans le cas des oléfines) du fait que le produit primaire de l'oxydation avait la forme d'un hydroperoxyde.

Néanmoins, le mécanisme du processus resta presque inconnu jusqu'à la découverte du fait que les intermédiaires actifs de réaction étaient des radicaux libres. Ce fut, en effet, dans les premières années du XXème siècle, que Gomberg synthétisa le radical stable triphénylméthyle et observa une réaction très rapide entre ce radical et l'oxygène moléculaire avec la production de peroxyde. En 1913, Bodenstein découvrit que la réaction entre l'hydrogène et le chlore moléculaire procédait selon un mécanisme en chaîne. Ensuite, entre 1925 et 1928, deux différentes équipes démontrèrent la présence de réactions de branchement dans les mécanismes en chaîne, permettant la production de plusieurs espèces radicalaires. L'autoaccélération observée pendant le processus d'oxydation des hydrocarbures fût expliquée par la démonstration de la présence de plusieurs intermédiaires actifs au cours de la réaction. Semenov proposa que tous les intermédiaires radicalaires produits dans les étapes initiales de l'oxydation puissent initier de nouvelles chaînes de réactions : cela augmenterait la vitesse globale du processus qui donc s'auto-accélérerait. Dans les mêmes années, un mécanisme radicalaire en chaîne fut proposé par Backstrom [13] pour la photoxydation du benzaldéhyde :



À partir de ces premières découvertes donnant une idée plus claire du mécanisme réactionnel de ce processus, les études relatives à ce sujet et concernant les classes chimiques les plus diverses se sont multipliées.

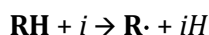
3.1. L'oxydation des alcanes

Le processus d'oxydation des alcanes est le plus connu. Cette classe chimique a été la plus étudiée en raison de son utilisation très commune, surtout dans le domaine des carburants traditionnels et de leur combustion.

Le mécanisme en chaîne de ce processus peut être décomposé en différentes étapes qui seront détaillées dans la suite : l'*initiation*, la *propagation* et la *termination*.

Initiation

Cette étape (aussi connue comme amorçage) consiste à l'arrachage d'un atome d'hydrogène de la structure moléculaire de l'alcane (**RH**) par une espèce réactive initiatrice (*i*) présente dans le milieu réactionnel (O_2 , $OH\cdot$ et tous les radicaux en général). Une telle réaction mène à la formation d'un radical alkyle (**R·**).



À haute température (au dessus de 650 K) l'initiation peut advenir aussi par décomposition unimoléculaire par rupture d'une liaison C-C :

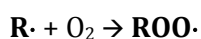
**Propagation**

Il s'agit de l'étape centrale du processus comprenant les voies réactionnelles qui impliquent le radical alkyle.

Les premiers mécanismes d'oxydation des alcanes à basse température [29,30] ont été proposés par Knox in 1967 [31] et Fish en 1968 [32]. Les théories fondant ces mécanismes sont différentes. Dans le premier cas, il s'agit de la théorie oléfinique qui propose la formation d'un alcène comme étape clef du processus :



Selon cette théorie, tous les produits oxygénés sont formés à partir de l'oxydation du composé insaturé. Le mécanisme proposé par Fish [32] part de la théorie de l'isomérisation du radical peroxyde **ROO·**, formé par réaction du radical alkyle avec de l'oxygène moléculaire.



Ce radical peut s'isomériser, par transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène, pour donner l'espèce **·ROOH**, en déplaçant l'électron célibataire sur un atome de carbone. Le radical formé peut, lui aussi, réagir de différentes façons : il peut se cycliser en formant un éther cyclique et un radical $\cdot OH$, se décomposer selon une réaction de β -scission (c'est-à-dire par coupure d'une des liaisons en β par rapport au centre radicalaire) ou par coupure de la liaison C-O avec la formation d'un alcène et d'un radical $HO_2\cdot$. Il peut également réagir avec une deuxième molécule d'oxygène pour former un radical dihydroperoxyalkyle **·OORO·OH**, qui ouvre à son tour des voies réactionnelles de branchement de chaîne.

Les deux théories furent unifiées par le même Fish [33] dans un seul mécanisme, repris dans les années suivantes par Pollard [34], Cox et Cole [35] et Walker et Morley [36]. Ce mécanisme reporté en figure 1, est encore aujourd'hui considéré comme le modèle d'oxydation des alcanes.

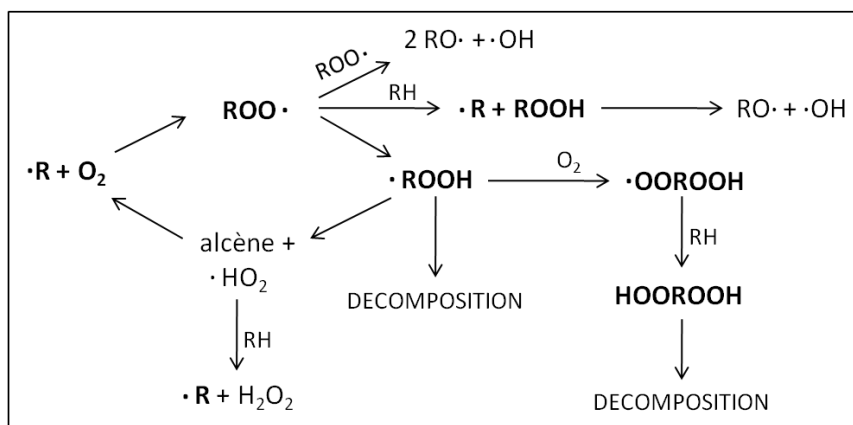
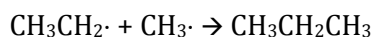


Figure 1. Schéma d'oxydation des alcanes à basse température.

Terminaison

Les réactions de terminaison consistent en l'interruption de la chaîne réactionnelle en raison de la recombinaison de deux radicaux. On distingue deux types de réactions de terminaison : les *combinaisons* et les *dismutations*. Les combinaisons sont des réactions entre deux radicaux pour former une molécule :



3.2. L'oxydation des éthers

Les éthers sont une classe de molécules présentant un grand intérêt en raison de leur usage très intense. Ils sont le plus souvent utilisés comme solvants, mais l'intérêt croissant dans l'étude de l'oxydation de cette classe de composés est surtout dû au fait qu'ils (le DEE, le méthyle *tert*-butyle éther, MTBE et l'éthyle *tert*-butyle éther, ETBE, pour donner quelques exemples) sont de plus en plus utilisés dans le domaine des combustibles [7,8] en tant qu'additifs ou même comme des alternatives aux carburants traditionnels (ex. l'éther diméthylique ou diméthyle éther, DME [37,38]). En outre, leur grande utilisation induit une concentration de ces composés dans l'atmosphère de plus en plus importante : cela rend les éthers, notamment leur oxydation, l'objet d'intérêt de la chimie de l'atmosphère et des composés organiques volatils [39-41].

Peu d'informations détaillées sont présentes en littérature au sujet de leur mécanisme d'oxydation : d'après certaines références [13,29,42], ce processus semble être très similaire au processus en chaîne déjà décrit pour les alcanes. Au niveau mécanistique, la différence fondamentale entre ces deux classes de composés est qu'il n'y a pas de voies de production directe d'alcènes pour les éthers : la présence de l'oxygène dans la chaîne carbonée empêche la production de ces composés insaturés à la fois par la décomposition du radical $\mathbf{R}\cdot$ et par celle du radical $\cdot\mathbf{ROOH}$.

L'éther linéaire le plus étudié d'un point de vue expérimental [43-46] et théorique [37,38] à la fois est le DME (CH_3OCH_3), l'éther le plus simple existant. Des études expérimentales existent

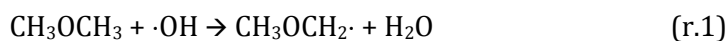
aussi sur l'oxydation d'autres éthers plus ou moins simples [47] comme le DEE [3,40,48-51], le DIPE (éther isopropylique) [49,52] ou le MTBE [53]. Néanmoins peu de travaux visent l'étude du processus d'oxydation dans les conditions expérimentales d'intérêt (température ambiante et phase liquide). Le même discours vaut pour les études cinétiques des éthers : différents travaux ont pu être identifiés dans la littérature, mais surtout dans le domaine de la combustion et de la pyrolyse [44,54-57], bien loin donc des conditions expérimentales auxquelles s'intéresse le projet RIPER.

De plus, malgré l'intérêt généré par l'oxydation de cette classe de molécules, il n'existe pas un grand nombre de travaux s'intéressant à une étude mécanistique détaillée du processus.

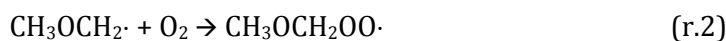
D'après les études de cinétique chimique présentes en littérature, visant à une meilleure compréhension de l'étape d'initiation du processus [39,41,58], est désormais accepté que l'oxydation des éthers, en phase gazeuse et en conditions atmosphériques, est initiée par la métathèse du radical hydroxyle sur l'éther. Des propositions ont été faites aussi sur les principales voies de réaction en compétition dans la suite du processus, différentes selon les conditions expérimentales des études, notamment en termes de température et pression. Le scénario le plus étudié est celui de combustion et pyrolyse à haute température (800-1300 K) [55,59]. Dans ces conditions le processus se déroule en passant par la décomposition directe des espèces moléculaires. Un exemple de cette tendance est la voie préférentielle trouvée par modélisation moléculaire [59] pour la décomposition du MTBE lors de sa pyrolyse, produisant méthanol et méthylpropène.

La réactivité des espèces est très différente si on considère des conditions de basse température et pression.

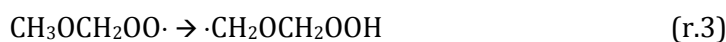
Dans leurs travaux de modélisation moléculaire (réalisés à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, DFT) sur la combustion à basse température du DME, Andersen et Carter [37,38] proposent pour ce processus un mécanisme analogue à l'oxydation des alcanes. Le mécanisme proposé pour ce processus est en effet un mécanisme en chaîne : il est initié par l'arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical hydroxyle (r.1).



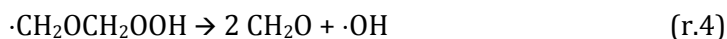
Le radical $\text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot$ (**R·**) formé réagit avec l'oxygène moléculaire (r.2)



en produisant un radical peroxyde **ROO·** qui, comme dans la théorie formulée par Fish [32] pour les alcanes, s'isomérise par transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène (r.3) pour donner un radical **·ROOH**.



La dernière espèce peut se décomposer (en produisant deux molécules de formaldéhyde et un radical $\cdot\text{OH}$) (r.4) ou réagir avec une deuxième molécule d'oxygène (r.5).



Le radical produit par la réaction (r.5) libère un radical $\cdot\text{OH}$ (r.6) en formant de l'hydroperoxyméthyle formate (HPMF), espèce neutre présentant dans sa structure un groupement OOH et un carbonyle, qui peut à son tour se décomposer en suivant différentes voies réactionnelles de branchement.



D'autres auteurs dans la littérature proposent que le radical alkyle, produit de la réaction d'initiation du processus, soit la décomposition directe du radical R \cdot . C'est le cas de Böhm et al. [60], dans son étude cinétique de l'oxydation à basse température et pression du TAME et de Waddington [51], dans son étude expérimentale sur l'oxydation gazeuse du DEE.

Concernant l'éther diéthylique, différentes études expérimentales ont été identifiées dans la littérature. Les travaux expérimentaux sur l'oxydation du DEE ont donné des informations sur la cinétique du processus [48,50,51] et ont permis l'identification des produits de réaction principaux, à savoir l'acétaldéhyde, l'acide acétique, l'acide peracétique, l'éthanol, le formaldéhyde, le méthanol, le peroxyde d'hydrogène. Notons qu'au niveau du danger lié à l'oxydation du DEE, tous les produits de la liste précédente sont caractérisés par une forte inflammabilité. De plus, l'acide peracétique et le peroxyde d'hydrogène peuvent être comptés parmi les peroxydes et présentent donc même un risque d'explosion.

Quelques mécanismes ont aussi été proposés pour le processus ainsi que des hypothèses sur des intermédiaires de réaction possibles [61], tel que le 1-éthoxyéthyle hydroperoxyde, de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$.

L'état de l'art sur l'oxydation de l'éther diéthylique sera présenté dans le détail plus loin dans ce manuscrit.

4. Objectifs et plan de la thèse

Le présent travail de thèse propose, dans le contexte scientifique décrit, une étude mécanistique détaillée réalisée par modélisation moléculaire (à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) et cinétique, de l'oxydation de l'éther diéthylique et des éthers aliphatiques plus en général, afin d'atteindre une meilleure compréhension du processus, pour cette classe de molécules oxygénées, et d'identifier les causes du risque accidentel lié à leur utilisation.

Le **deuxième chapitre** de ce manuscrit propose un rappel des bases théoriques des outils employés. En particulier, dans la première partie les méthodes de chimie quantique seront décrites. Le « problème » cinétique sera ensuite abordé à partir du calcul des constantes de vitesse jusqu'au développement d'un modèle cinétique détaillé.

Le **troisième chapitre** est consacré à la description de l'étude réalisée, à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), sur le mécanisme d'oxydation de l'éther diéthylique, en tant que molécule modèle de la classe chimique des éthers. Après une discussion détaillée des études expérimentales et des hypothèses mécanistiques présentes dans la littérature sur ce processus, les résultats de l'étude DFT seront décrits ainsi que le modèle microcinétique développé sur les réactions en compétition.

Dans le **quatrième chapitre**, les détails méthodologiques et les résultats de l'étude de cinétique chimique réalisée afin d'obtenir un modèle détaillé de l'oxydation du DEE seront présentés. Le développement du modèle et sa validation dans la phase gazeuse seront discutés, ainsi que son application dans des conditions simulant la phase liquide.

Le **cinquième chapitre** est dédié à la description des résultats de l'étude de modélisation moléculaire menée sur un groupe de 13 éthers aliphatiques, par analogie au mécanisme identifié pour l'éther diéthylique.

Dans le **sixième chapitre** l'étude mécanistique sur l'inhibition du processus d'oxydation du DEE, réalisée à l'aide de la DFT, est enfin proposée. Après une introduction sur les modes d'action des inhibiteurs chimiques, les résultats préliminaires de l'étude de l'inhibition du processus différents antioxydants (cinq phénols, six amines et une phosphine) seront présentés.

Références

- [1] D.G. Churchill, J. Chem. Educ. 83 (2006) 1798.
- [2] J. Lemarquand, J. Triolet, Cahier de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail 186 (2002) 5.
- [3] V.J. Karnojitzky, Chim. Ind. 88 (1962) 233.
- [4] A.G. Davies, J. R. Inst. Chem. (1956) 386.
- [5] J. Lemarquand, J. Triolet, Cahier de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail 186 (2002) 17.
- [6] D. Naegli, C. Moses, Thermal Stability of Jet Fuels: The Kinetics of Forming Deposit Precursor - <http://swri.edu/3pubs/IRD1999/03902099.htm> [septembre 2011].
- [7] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Int. J. Global Ener. Issues 29 (2008) 329.
- [8] M.P. Ashok, C.G. Saravanan, Energy Fuels 21 (2007) 1878.
- [9] S.C. Sorenson, J. Eng. Power-T. ASME 123 (2001) 652.
- [10] B. Bailey, J. Eberhardt, S. Goguen, J. Erwin, SAE Trans. (1997) 972978.
- [11] R.J. Kelly, Chem. Health Saf. 3 (1997) 28.
- [12] Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, <http://www.ineris.fr/>, [septembre 2011].
- [13] E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Taylor & F, Boca Raton, FL, 2005.
- [14] INRS, Fiche pratique et sécurité ED 41 - *Peroxydes. Risques à l'utilisation et mesures de sécurité*, 2005.
- [15] J. Seabury, UC Davis Safety Net., University of California at Davis - Office of Environmental Health and Safety, 1985.
- [16] A.C. Hamstead, Ind. Eng. Chem. 56 (1964) 37.
- [17] *MSDS for Diethyl Ether*, Canadian Centre for Occupational Health and Safety, Hamilton, Ontario, 1993.
- [18] *Recognition and Handling of Peroxidizable Compounds: Data Sheet 655*, National Safety Council, Chicago, IL, 1987.
- [19] D.E. Clark, Chem. Health Saf. 8 (2001) 12.
- [20] H.L. Jackson, W.B. McCormack, C.S. Rondestvedt, K.C. Smeltz, J.E. Viele, J. Chem. Educ. 47 (1970) 175.
- [21] *Prudent Practices in the Laboratory: Handling and Disposal of Chemicals*, National Research Council, National Academy Press, Washington, DC, 1995.
- [22] M. Kazmierczak, P. Vicot, L. Dupont, L. Véchet, J.P. Bigot, N. Santerre, G. Geiger, 11ème Congrès de la société française de Genie des Procédés, 2007.

- [23] *Règlement CLP*. Règlement (CE) N° 1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 Décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE Et 1999/45/CE , 2008.
- [24] Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), Second Revised Edition, United Nations, 2007.
- [25] Directive Du Conseil n°67/548/CEE Du 27 Juin 1967 concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.
- [26] *Ether Explosion at UCSF*, <http://www.ab.ust.hk/hseo/sftywise/199504/page5.htm>, The Hongkong University of Science and Technology, [septembre 2011].
- [27] *Ethers: Their Storage and the Detection and Removal of Peroxides* <http://www.docs.csg.ed.ac.uk/Safety/general/ethers/storage.pdf>, University of Edimburgh, Health and Safety Departement, [septembre 2011].
- [28] *Incidents Involving Reactive Materials - Peroxide Detonation* <http://web.princeton.edu/sites/ehs/labsafetymanual/sec11.htm#top>, Princeton University, Environmental Health & Safety, 2011.
- [29] F. Battin-Leclerc, Prog. Energy Combust. Sci. 34 (2008) 440.
- [30] B. Sirjean, *Étude cinétique de réactions de pyrolyse et de combustion d'hydrocarbures cycliques par des approches de chimie quantique*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine - ENSIC Nancy, 2007.
- [31] J.H. Knox, *Photochemistry and Reaction Kinetics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1967.
- [32] A. Fish, Angew. Chem. Internat. Edit. 7 (1968) 45.
- [33] A. Fish, Adv. Chem. Ser. 76 (1968) 69.
- [34] R.T. Pollard, *Hydrocarbons in Comprehensive Chemical Kinetics. Gas-Phase Combustion*, Elsevier, New York, 1977.
- [35] R.A. Cox, J.A. Cole, Combust. Flame 60 (1985) 109.
- [36] R.W. Walker, C. Morley, *Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 35, Low-temperature Combustion and Auto-ignition*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [37] A. Andersen, E.A. Carter, Isr. J. Chem. 42 (2002) 245.
- [38] A. Andersen, E.A. Carter, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 9463.
- [39] C. Zavala-Oseguera, J.R. Alvarez-Idaboy, G. Merino, A. Galano, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 13913.
- [40] J.J. Orlando, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 4189.
- [41] A. Mellouki, S. Teton, G. Le Bras, Int. J. Chem. Kin. 27 (1995) 791.

- [42] E.T. Denisov, N.I. Mitskevich, V.E. Agabekov, *Liquid-Phase Oxidation of Oxygen-Containing Compounds*, Consultant Bureau, New York, 1977.
- [43] H.J. Curran, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, P. Dagaut, J. Boettner, M. Cathonnet, *Int. J. Chem. Kin.* 30 (1998) 229.
- [44] H.J. Curran, S.L. Fischer, F.L. Dryer, *Int. J. Chem. Kin.* 32 (2000) 741.
- [45] J. Sehested, T. Møgelberg, T.J. Wallington, E.W. Kaiser, O.J. Nielsen, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17218.
- [46] S.L. Fischer, F.L. Dryer, H.J. Curran, *Int. J. Chem. Kinet.* 32 (2000) 713.
- [47] N.A. Milas, *J. Chem. Soc.* 53 (1931) 221.
- [48] A. Lemay, C. Ouellet, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 1316.
- [49] M. Naito, C. Radcliffe, Y. Wada, T. Hoshino, X. Liu, M. Arai, M. Tamura, *J. Loss Prev. Process Ind.* 18 (2005) 469.
- [50] A.M. Clover, *J. Am. Chem. Soc.* 44 (1922) 1107.
- [51] D.J. Waddington, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 252 (1959) 260.
- [52] A.C. Hamstead, L.S. VanDelinder, *J. Chem. Eng. Data* 5 (1960) 383.
- [53] T. Zhang, J. Wang, T. Yuan, X. Hong, L. Zhang, F. Qi, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 10487.
- [54] Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov, F.L. Dryer, *Int. J. Chem. Kin.* 40 (2008) 1.
- [55] A. Goldaniga, T. Faravelli, E. Ranzi, P. Dagaut, M. Cathonnet, *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, The combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998, p. 353.
- [56] K. Yasunaga, F. Gillespie, J.M. Simmie, H.J. Curran, Y. Kuraguchi, H. Hoshikawa, M. Yamane, Y. Hidaka, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 9098.
- [57] J.F. Griffiths, T. Inomata, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 3153.
- [58] F.P. Tully, A.T. Droege, *Int. J. Chem. Kin.* 19 (1987) 251.
- [59] T. Zhang, L. Zhang, J. Wang, T. Yuan, X. Hong, F. Qi, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 10495.
- [60] H. Böhm, F. Baronnet, B. El Kadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1929.
- [61] A. Rieche, R. Meister, *Angew. Chem.* 49 (1936) 101.

CHAPITRE 2 : RAPPELS DE THÉORIE

Dans ce chapitre, les bases théoriques des méthodes utilisées dans le cadre de cette thèse sont introduites.

La première partie est consacrée à la chimie quantique et à la modélisation moléculaire [1,2] : après une introduction générale, des détails majeurs seront donnés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), méthode utilisée tout au long de ces travaux.

Dans un deuxième temps, le problème cinétique sera abordé à partir du calcul des constantes de vitesse jusqu'au développement d'un modèle cinétique détaillé.

1. Le problème électronique

Dans le cadre des méthodes basées sur la chimie quantique, l'étude des propriétés des systèmes macroscopiques réside dans la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

dans laquelle \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie du système. Cette équation peut être résolue de façon exacte seulement pour des systèmes simples dans lesquels il n'y a pas d'effet de répulsion entre électrons.

C'est dans le cadre de la recherche de méthodes alternatives pour la solution de l'équation de Schrödinger que la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)* a été conçue. Au cœur de cette méthode est, non plus la fonction d'onde, mais la densité électronique, $\rho[\vec{r}]$, du système, observable physique et fonction seulement des trois coordonnées spatiales.

La première tentative visant à élaborer une théorie basée sur la densité électronique est due à Thomas et Fermi [3,4], qui, dans les années 1920, élaborèrent la méthode de Thomas-Fermi. Cette méthode permet d'obtenir, pour un gaz homogène d'électrons, un potentiel moyen exprimé en fonction de la densité électronique. Néanmoins, les résultats obtenus s'appuyaient sur une approximation théorique très grossière.

Il faut attendre les années 1960 pour la formulation de la relation entre l'énergie et la densité électronique ainsi que les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn, qui établirent

les bases théoriques rigoureuses de la méthode DFT, aujourd'hui considérée comme la plus efficace pour le traitement de systèmes multiélectroniques réels.

1.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps se présente sous la forme :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Pour un système composé de M noyaux et N électrons, l'opérateur Hamiltonien en unités atomiques est égal à :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.2)$$

où A et B , sont les indices courants sur les noyaux, i et j ceux sur les électrons, les variables r représentent les distances interparticules, M et Z respectivement les masses et les charges et ∇_q^2 l'opérateur Laplacien.

Dans cette expression de l'Hamiltonien, les deux premiers termes représentent la partie cinétique de l'opérateur, comprenant respectivement l'énergie cinétique des électrons et celle des noyaux. Les trois derniers termes représentent la partie potentielle dont un terme d'attraction coulombienne électron-noyau et deux de répulsion électron-électron et noyau-noyau respectivement.

1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'expression de l'Hamiltonien (2.1) peut être simplifiée dans le cadre de l'*approximation de Born-Oppenheimer* [5]. En effet, selon cette approximation, étant donné que les noyaux ont des masses au moins un millier de fois plus grande que celle des électrons, on peut considérer que leur mouvement est négligeable comparé à celui des électrons et supposer que ces derniers bougent dans un potentiel externe fixe dû aux noyaux.

L'opérateur Hamiltonien peut être ainsi réduit à sa partie électronique :

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

qui, exprimé d'une façon plus synthétique devient :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.4)$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien électronique et la fonction d'onde électronique Ψ_{el} (dépendant des coordonnées électroniques et des coordonnées nucléaires en tant que paramètres), est l'énergie électronique E_{el} .

L'énergie totale du système sera égale à la somme de l'énergie électronique et du terme constant de répulsion nucléaire.

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.5)$$

1.3. Approximation orbitalaire et fonctions de base

Une fois la forme de l'opérateur Hamiltonien de l'équation (2.1) définie, il s'agit de trouver celle de ses fonctions propres Ψ .

Avant d'analyser la forme de la fonction multiélectronique, quelques précisions sont nécessaires sur la forme des fonctions d'onde décrivant chaque électron : les *orbitales*. Notamment, l'orbitale spatiale $\psi_i(\vec{r}_i)$ est définie comme fonction du vecteur position \vec{r} , décrivant la distribution spatiale d'un électron donné, et telle que $\int |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d\vec{r}$ soit égale à la probabilité de trouver la particule dans le volume $d\vec{r}$.

Les orbitales spatiales sont choisies orthonormées.

$$\int \psi_i(\vec{r}_i) \psi_j^*(\vec{r}_j) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2.6)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$).

Afin de décrire complètement un électron, il est aussi nécessaire de spécifier son état de spin. Pour cela, un jeu de deux fonctions orthonormées, $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$, doit être défini tenant compte des deux états de spin possibles pour chaque électron. La fonction d'onde qui décrit à la fois la distribution spatiale et le spin de l'électron est appelée *spinorbitale*. Pour chaque orbitale spatiale, deux spinorbitales différentes peuvent être obtenues :

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.7)$$

La première approximation sur la fonction d'onde multiélectronique a été proposée par Hartree [6] sous la forme d'un produit de fonctions d'onde monoélectroniques appelé *produit d'Hartree* :

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \quad (2.8)$$

Ce produit ne satisfait pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde électronique imposé par le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel les fonctions d'onde multiélectroniques doivent changer de signe par échange des coordonnées de deux électrons.

Le principe d'antisymétrie est respecté en écrivant la fonction d'onde sous la forme d'un *déterminant de Slater* (2.9). Dans ce déterminant, chaque ligne représente les différentes façons de placer un électron dans les spinorbitales : l'échange de deux électrons correspond à l'échange de deux lignes, ce qui conduit au changement de signe de la fonction d'onde.

$$\Psi^{SD}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Suivant l'approche *LCAO* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), les orbitales moléculaires (Ψ) peuvent être exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (φ_i). Dans cette approche, l'approximation réside dans le fait que les orbitales sont représentées par un nombre fini de fonctions de base, quand leur définition exacte nécessiterait un nombre infini de ces fonctions.

$$\Psi = \sum_i^N a_i \chi_i \quad (2.10)$$

où les N fonctions χ_i constituent les fonctions de base associées aux coefficients a_i .

Il existe principalement deux types de fonctions de base : les *Slater Type Orbitals* (*STO*) (2.11) et les *Gaussian Type Orbitals* (*GTO*) (2.12). Pour une fonction 1s normalisée pour l'atome d'hydrogène, elles présentent la forme suivante.

$$\chi_{1s}^{STO}(\zeta, r) = \left(\zeta^3/\pi\right)^{1/2} e^{-\zeta r} \quad (2.11)$$

$$\chi_{1s}^{GTO}(\alpha, r) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.12)$$

où ζ et α sont respectivement l'exposant de la fonction de Slater et celui de la fonction gaussienne.

L'intérêt majeur des fonctions gaussiennes est qu'elles facilitent le calcul des intégrales, le produit de deux gaussiennes étant une nouvelle gaussienne. Cependant, elles décrivent mal les orbitales atomiques au voisinage du noyau, au contraire des fonctions de type Slater.

Pour résoudre ce problème, le comportement de la fonction de Slater peut être reproduit avec une somme de fonctions gaussiennes (dites *primitives*), générant une nouvelle fonction gaussienne dite *contractée*.

À partir de l'idée de la contraction de fonctions gaussiennes primitives, différents jeux de fonctions de bases peuvent être produits et utilisés, en considérant la taille du système à étudier et la précision que l'on souhaite atteindre dans sa description. Le choix du jeu de fonctions de bases est en effet l'un des paramètres critiques lors d'un calcul de chimie quantique.

2. La théorie d'Hartree-Fock

La première méthode *ab initio* rigoureuse à être historiquement développée pour la solution de l'équation de Schrödinger est la méthode dite d'Hartree-Fock (HF).

L'hypothèse, à la base de cette théorie, est que chaque électron voit tous les autres électrons du système sous la forme d'un champ moyen. Bien que cette approximation soit une simplification pratique évidente du « problème électronique », le fait de négliger la corrélation entre électrons rend les résultats obtenus peu précis. Il faut cependant noter que cette méthode constitue un bon point de départ pour un raffinement ultérieur comme nous le verrons plus loin.

2.1. Les équations d'Hartree-Fock

À partir de (2.1), l'expression de l'énergie pour le système électronique dans l'état Ψ est égal à :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.13)$$

Si on considère Ψ_{HF} comme la fonction d'onde, exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater, décrivant l'état fondamental du système et que $\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = 1$ pour la condition de normalisation de la fonction, la valeur moyenne de l'énergie électronique sera égale à (2.14) :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle \quad (2.14)$$

où le premier terme contient les informations sur l'énergie cinétique et l'attraction noyau-électron pour l'électron i (2.15), le deuxième et le troisième termes, (2.16) et (2.17), sont appelés respectivement *intégrale de Coulomb* et *intégrale d'échange*, sur les interactions entre les électrons i et j .

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \chi_i(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i^*(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (2.15)$$

$$\langle ii | jj \rangle = \iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.16)$$

$$\langle ij | ji \rangle = \iint \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.17)$$

L'énergie E_{HF} obtenue avec l'équation (2.14) est une fonctionnelle des spinorbitales

$$E_{HF} = E[\{\chi_i\}].$$

La méthode d'Hartree-Fock consiste en l'application du principe variationnel à cette fonctionnelle de l'énergie. Le principe variationnel assure, en effet, que la meilleure fonction d'onde pour la description d'un système est celle qui permet d'obtenir l'énergie la plus basse pour le système étudié. Dans sa formulation complète, ce principe postule ainsi que l'énergie obtenue avec une fonction d'onde d'essai pour la description d'un système sera toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamental du système :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} | \Psi_{HF} \rangle \geq E_0 \quad (2.18)$$

La minimisation par rapport aux spinorbitales de l'énergie obtenue, tenant compte du fait que les χ_i sont orthonormées ainsi que de la validité du principe variationnel, permet d'obtenir un jeu de N équations aux valeurs propres monoélectroniques, les *équations d'Hartree-Fock* (2.19) :

$$\hat{f}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (2.19)$$

Les ε_i sont les valeurs propres de l'opérateur \hat{f}_i , représentant physiquement les énergies orbitales et \hat{f}_i , l'*opérateur de Fock* est un opérateur monoélectronique défini comme suit :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.20)$$

Il représente le potentiel moyen ressenti par l' i -ème électron dû à la présence des $N-1$ autres électrons.

Dans l'approximation d'Hartree-Fock, le terme compliqué d'interaction électron-électron $1/r_{ij}$ est donc substitué dans l'Hamiltonien par l'opérateur monoélectronique $V_{HF}(i)$, le *potentiel d'Hartree-Fock*, qui, dans sa forme explicite est égal à :

$$V_{HF}(\bar{x}_i) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\bar{x}_i) - \hat{K}_j(\bar{x}_i)) \quad (2.21)$$

où \hat{J}_j est l'opérateur de Coulomb (2.22) et \hat{K}_j est l'opérateur d'échange (2.23).

$$\hat{J}_j(\bar{x}_1) = \int |\chi_j(\bar{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\bar{x}_2 \quad (2.22)$$

$$\hat{K}_j(\bar{x}_1) \chi_j(\bar{x}_1) = \int \chi_j^*(\bar{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\bar{x}_2) \chi_j(\bar{x}_1) d\bar{x}_2 \quad (2.23)$$

Etant donné que l'opérateur de Fock dépend des spinorbitales, à travers V_{HF} , les équations d'Hartree-Fock doivent être résolues de façon itérative. Cette approche itérative est dite du *champ auto-cohérent (Self Consistent Field, SCF)* : en donnant une fonction d'essai initiale pour les spinorbitales, le champ moyen ressenti par chaque électron est calculé pour résoudre l'équation aux valeurs propres (2.19). Les nouvelles spinorbitales calculées permettent, à leur tour, de calculer de nouveaux champs moyens et ainsi de suite jusqu'à atteindre la convergence (c'est-à-dire jusqu'à ce que la différence entre l'expression des orbitales en entrée et en sortie soit inférieure à une valeur seuil).

2.2. Les systèmes à couches ouvertes

Dans les systèmes à couches fermées, sur lesquels la discussion précédente a été développée, des électrons possédant des spins opposés occupent par paires les spinorbitales. La fonction d'onde ainsi obtenue est dite *avec contrainte de spin (restricted Hartree-Fock, RHF)*.

Les systèmes à couches ouvertes peuvent être traités, dans le cadre de la théorie d'Hartree-Fock, par deux méthodes différentes : Hartree-Fock avec contrainte de spin pour les systèmes à couches ouvertes (*restricted open Hartree-Fock, ROHF*) et Hartree-Fock sans contrainte de spin (ou *unrestricted Hartree-Fock, UHF*).

La première approche, ROHF, sépare la fonction d'onde en une partie couche fermée, où les électrons occupent les spinorbitales par paires, et une partie couche ouverte, destinée à la description des électrons célibataires. Dans l'approche UHF, la contrainte de couche fermée est enlevée : les électrons α et β occupent, donc, des spinorbitales différentes.

Cette dernière méthode est celle qui permet une plus grande flexibilité dans la description du système. Cependant, lors de son utilisation, la fonction d'onde polyélectronique obtenue n'est, en général, plus fonction propre de l'opérateur de spin S^2 . Cela peut se traduire par une *contamination de spin*, puisque les états de spin ne sont pas purs et peuvent être contaminés par des états de spin différents (de plus hautes énergies).

Aucune approche ne permet de résoudre *a priori* le problème de la contamination de spin observé dans certains systèmes radicalaires contaminés. Cependant des corrections *a posteriori* sur l'énergie, telles que la méthode de *spin projection*, peuvent être utilisées afin d'évaluer l'énergie du système dans un état de spin pur.

3. Énergie de corrélation et méthodes CI

En réalité, la fonction d'onde décrivant le mieux un système multiélectronique n'est pas un simple déterminant de Slater. En effet, une telle fonction est fonction propre de l'Hamiltonien défini comme somme des opérateurs de Fock :

$$\hat{H}_{HF} \Psi_{SD} = E_{HF} \Psi_{SD} \quad \Rightarrow \quad \sum_i^N \hat{f}_i \Psi_{SD} = \sum_i^N \varepsilon_i \Psi_{SD} \quad (2.24)$$

Puisque l'opérateur de Fock est monoélectronique, l'équation (2.24) décrit un système de N électrons non-interagissants qui ressentent un potentiel effectif V_{HF} , le déterminant de Slater est la fonction d'onde décrivant le même système.

Un autre problème fondamental dans le choix du déterminant de Slater est qu'il n'introduit pas de corrélation entre les électrons possédant des spins antiparallèles. Cela se traduit par le fait que la probabilité de trouver deux électrons possédant des spins opposés dans la même partie de l'espace est non nulle.

La conséquence directe du fait que la fonction d'onde choisie décrit le système de façon approximée est que, pour le principe variationnel, l'énergie E_{HF} est toujours supérieure à celle exacte (E_0). La différence entre l'énergie d'Hartree-Fock et l'énergie exacte du système est appelée *énergie de corrélation*.

$$E_c^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (2.25)$$

L'énergie de corrélation comprend deux contributions différentes : la *corrélation dynamique* due aux interactions instantanées électron-électron, et la *corrélation non dynamique* due au fait que pour certains systèmes, plusieurs configurations très proches en énergie sont possibles.

Une façon permettant d'évaluer la contribution dynamique de l'énergie de corrélation est d'utiliser une fonction d'onde qui soit une combinaison linéaire de plusieurs déterminants, chacun décrivant une configuration différente du système (état fondamental et états excités).

$$\Psi_{CI} = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.26)$$

Les fonctions d'onde de ce genre sont typiquement utilisées dans les méthodes d'interaction de configuration (*Configuration Interaction*, CI), faisant partie de la famille des méthodes *post Hartree-Fock*.

4. La Théorie de la Fonctionnelle de la densité

Si la limite de l'approximation d'Hartree-Fock est de ne pas considérer l'énergie de corrélation, les méthodes CI et, plus généralement, toutes les méthodes post Hartree-Fock, impliquent des coûts computationnels très élevés : leur *scaling* (l'évolution du temps de calcul en fonction du nombre de fonctions de bases n utilisées), est estimé de n^4 pour les méthodes HF alors qu'il est d'au moins n^5 pour les post HF.

L'autre approche alternative à la résolution du problème de l'évaluation de l'énergie de corrélation est donnée par la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (*Density Functional Theory*, DFT). Il s'agit d'une méthode permettant l'étude de systèmes de grande taille, tout en prenant en compte de façon approchée la contribution énergétique due à la corrélation, en atteignant des temps de calcul comparables à l'approche HF (pour les méthodes DFT, le *scaling* est en effet évalué à n^3).

Une telle efficacité réside dans les propriétés spécifiques de la densité électronique que la méthode DFT choisit comme fondement. En effet, si les méthodes HF et post HF sont fondées sur la fonction d'onde qui n'a pas de signification physique, la DFT utilise la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, une observable physique mesurable, fonction des seules coordonnées spatiales. Elle est définie comme le nombre d'électrons par unité de volume et est liée à la fonction d'onde par l'équation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = |\Psi^2(\vec{r})| \quad (2.27)$$

L'idée de base de la DFT est que l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique : $E_0 = E[\rho]$. L'intégration de ρ sur tout l'espace est égale au nombre total d'électrons n .

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'expression de l'Hamiltonien électronique est égale, comme cela a déjà été souligné, à l'équation (2.4), c'est-à-dire :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.28)$$

soit

$$\hat{V}_{Ne} = V_{ext}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.29)$$

Au cœur de la DFT sont les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui démontrent que la densité électronique peut être utilisée pour décrire le système étudié et même, a priori, pour obtenir la solution exacte de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

4.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le *premier théorème de Hohenberg et Kohn* [7] démontre que toutes les propriétés d'un état stationnaire pour un système multiélectronique, peuvent être calculées en partant de la connaissance de la seule densité électronique de l'état fondamental. En effet, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine de façon univoque le potentiel externe et, par conséquent, l'énergie, comme montré dans l'équation (2.30).

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.30)$$

Les termes relatifs à l'énergie cinétique et à la répulsion électronique constituent ce qu'on appelle la *fonctionnelle universelle* (de Hohenberg et Kohn). Ces contributions sont, en effet, indépendantes de la valeur du potentiel et sont donc équivalentes pour tous les systèmes multiélectroniques :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.31)$$

Le *second théorème de Hohenberg et Kohn* démontre que la densité électronique de l'état fondamental peut être calculée par une méthode variationnelle. Ainsi, l'énergie calculée comme fonctionnelle d'une densité approchée $\tilde{\rho}$, est supérieure ou égale à l'énergie réelle du système dans son état fondamental.

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] \quad (2.32)$$

Si déterminer la densité ρ pour laquelle l'énergie est minimale à partir de la fonction d'onde correspondante Ψ se fait plutôt aisément via l'équation (2.27), une infinité de fonctions d'onde peuvent être associées à une même densité. Obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental à partir de la densité électronique n'est pas chose évidente. La résolution de l'équation de Schrödinger est donc encore une fois impossible à cause de la présence du terme d'interaction électronique dans l'Hamiltonien électronique.

4.1. La méthode de Kohn et Sham

Afin de s'affranchir de ce problème, Kohn et Sham [8] substituèrent le Hamiltonien réel avec un Hamiltonien de référence, décrivant un système fictif de référence, composé de N électrons non-interagissants et ayant la même densité que le système réel. Pour un tel système, l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham est égal à :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.33)$$

soit :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{KS}(\vec{r}) \quad (2.34)$$

Dans l'équation (2.33), $V_{xc}[\rho]$ est dit potentiel d'échange et corrélation et est défini comme :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.35)$$

ou $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange et corrélation, mieux détaillée dans la suite.

Un jeu d'orbitales, dites *orbitales de Kohn-Sham*, est alors introduit permettant la minimisation de l'énergie du système par résolution auto-cohérente des équations aux valeurs propres suivantes (les *équations de Kohn-Sham*) :

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2.36)$$

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.37)$$

Dans cette expression, $T_s[\rho]$ représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interactions pris comme référence, $J[\rho]$ l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons, $E_{xc}[\rho]$ l'énergie d'échange et corrélation et $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ l'énergie d'interaction avec le potentiel externe.

L'énergie d'échange et corrélation est alors égale à :

$$E_{xc}[\rho] = (T_{réel}[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) = \Delta T - \Delta V_{ee} \quad (2.38)$$

où ΔT et ΔV_{ee} sont respectivement les corrections à l'énergie cinétique dues aux interactions inter-électroniques et aux effets non-classiques issues de la répulsion inter-électronique.

Malgré la forme analogue des équations monoélectroniques auxquelles on arrive dans les deux cas, les différences entre l'approximation d'Hartree-Fock et la méthode de Kohn-Sham sont notables. La différence de base est que la méthode de Kohn-Sham est en principe une théorie *exacte*, bien que des approximations doivent être faites à la fois sur le terme d'échange et sur celui de corrélation, dont la forme exacte n'est pas connue. Au contraire, le modèle d'Hartree-Fock, est approximé dès le départ, en étant basé sur le choix d'une fonction d'onde mono-déterminantale approchée et en excluant, par principe, la corrélation électronique.

Concernant les développements des deux méthodes analysées, si dans le cadre de la méthode d'Hartree-Fock, il est possible d'essayer d'apporter des améliorations dans la forme de la fonction d'onde, les efforts correspondants en DFT pour la résolution des équations de Kohn-Sham, visent à la prise en compte de fonctionnelles d'échange et de corrélation de complexité croissante.

4.2. Les fonctionnelles

L'énergie d'échange et corrélation est calculée, dans la pratique, à l'aide de fonctionnelles d'échange et corrélation définies comme :

$$E_{xc}[\rho] = \int F_{xc}[\rho] d\vec{r} \quad (2.39)$$

Par convention, la dépendance de E_{xc} de la densité électronique est exprimée comme interaction entre ρ et une densité d'énergie ε_{xc} qui dépend de ρ .

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho \cdot \varepsilon_{xc}[\rho] d\vec{r} \quad (2.40)$$

L'énergie d'échange et corrélation peut être exprimée comme somme de deux contributions différentes, une d'échange, l'autre de corrélation.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_{corr}[\rho] \quad (2.41)$$

Plusieurs fonctionnelles ont ainsi été développées pour traiter ces deux contributions.

Trois grandes familles de fonctionnelles, de complexité croissante, peuvent être distinguées.

Dans l'*approximation de la densité locale* (*Local Density Approximation*, LDA), la densité électronique est considérée localement uniforme [9]. L'énergie d'échange et corrélation est alors calculée, suivant l'équation (2.40), en considérant $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ comme fonction de la seule densité

électronique. Cette approximation donne, au niveau électronique et structural, des résultats en accord avec les données expérimentales pour des systèmes dans lesquels la densité varie lentement.

Dans les systèmes pour lesquels la LDA est inefficace, il est nécessaire de traiter la densité électronique de manière non locale, en introduisant le gradient de la densité. On parle, dans ce cas, de l'*approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA)*.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho \cdot \varepsilon_{xc}[\rho, \nabla \rho] d\vec{r} \quad (2.42)$$

Un grand nombre de fonctionnelles de type GGA ont ainsi été proposées, par exemple les fonctionnelles d'échange proposées par Becke (B88 [10] ou B97 [11]) ou la fonctionnelle de corrélation proposée par Lee, Yang et Parr (LYP) [12].

La dernière famille, celle des fonctionnelles dites *hybrides*, est caractérisée par l'intégration d'une fraction d'échange Hartree-Fock dans une fonctionnelle d'échange de type GGA. L'énergie d'échange se compose donc, dans ce cas, de deux contributions distinctes, DFT et HF.

Dans ces travaux de thèse, seule la fonctionnelle B3LYP [13] a été utilisée. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride à trois paramètres basée sur les fonctionnelles d'échange et corrélation de Becke [10] et Lee, Yang et Parr [14]

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (2.43)$$

Dans cette expression, les paramètres a , b et c ont été ajustés à 0,20, 0,72 et 0,81 [15], par calcul des énergies d'atomisation, des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques d'une série de petites molécules [16].

La fonctionnelle B3LYP est comptée parmi les fonctionnelles hybrides les plus utilisées pour l'étude de systèmes moléculaires [1].

4.3. Effet du solvant

Jusqu'ici, le système était supposé en phase gazeuse, c'est-à-dire isolé et sans interaction avec le milieu externe. Néanmoins, la prise en compte du solvant est d'un grand intérêt pour les méthodes de modélisation moléculaire afin de se rapprocher des conditions expérimentales et pour mieux décrire la chimie et la réactivité des espèces chimiques en solution.

Le problème du solvant peut être traité par deux approches différentes : de manière *explicite (modèles discrets)* ou *implicite (modèles de continuum)*.

Dans les *modèles discrets*, le solvant est traité, comme le soluté, de façon explicite à l'aide de méthodes de mécanique quantique ou de mécanique moléculaire. Une telle description du système permet l'étude des interactions spécifiques présentes en solution entre le soluté et le

solvant. Le grand désavantage d'une approche de type explicite réside dans le fait que, pour se rapprocher vraiment des conditions réelles, un grand nombre de molécules de solvant doivent être considérées : cela rend ce type de calculs très coûteux d'un point de vue computationnel.

Les *modèles de continuum* prévoient la description du solvant comme un milieu continu polarisable en raison de la présence du soluté, ce dernier étant placé dans une cavité. L'idée à la base de ces modèles est celle de champ de réaction comme réponse électrostatique du milieu polarisé. C'est la présence de ce champ de réaction qui peut induire des variations dans les propriétés, les structures et les énergies des molécules de soluté.

Parmi ces différentes approches, on a choisi d'utiliser le PCM (*Polarizable Continuum Model*) [17], qui compte parmi les modèles de continuum les plus utilisés. Ce modèle prévoit l'insertion du soluté dans une cavité formée par l'intersection de surfaces sphériques centrées sur chaque atome ou groupes d'atomes (figure 2). La surface de la cavité est divisée en triangles (*tesserae*) au centre desquels sont placées des charges ponctuelles, représentant l'effet de la polarisation de la densité électronique du soluté sur le solvant. À l'intérieur de la cavité, la constante diélectrique est égale à $\varepsilon = 1$ (constante diélectrique du vide), alors qu'à l'extérieur elle est égale à celle du solvant $\varepsilon = \varepsilon_{\text{solv}}$.

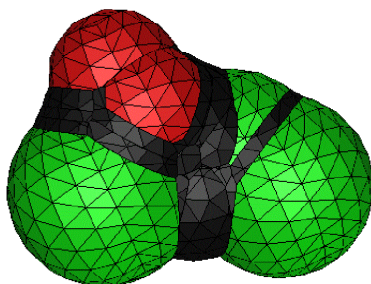


Figure 2. Cavité obtenue pour le radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3$. Les sphères en rouge enveloppent les atomes d'oxygène, celle en vert les groupement CH_n .

Le processus de solvatation est associé à une énergie libre de solvatation (ΔG_{solv}), correspondant à l'énergie nécessaire pour transférer la molécule du vide au solvant. Dans le cas d'un modèle implicite, cette énergie peut être décomposée en différentes contributions.

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{vdW}} \quad (2.44)$$

- ΔG_{el} est une contribution d'origine électrostatique. Elle est due au moment dipolaire de la molécule solvatée : l'introduction d'une molécule (soluté) possédant un milieu dipolaire dans un solvant provoque la réorganisation des molécules de solvant afin d'annuler le moment dipolaire du soluté. Le soluté réagit à son tour à ce changement de polarité du solvant en

modifiant sa polarité et ainsi de suite jusqu'à que l'énergie gagnée par la polarisation soit égale au coût énergétique associé à la création de la polarisation.

- ΔG_{cav} représente l'énergie nécessaire pour la création de la cavité de vide dans le solvant.
- ΔG_{vdW} est la contribution due aux interactions de Van der Waals entre soluté et solvant.

5. Thermodynamique statistique et vitesse de réaction

Les méthodes décrites jusqu'à présent permettent d'obtenir l'énergie électronique de systèmes moléculaires. Le passage au macroscopique est assuré par la *thermodynamique statistique* [1,18,19].

La fonction fondamentale de la thermodynamique statistique est appelée *fonction de partition* : à partir de cette fonction, les propriétés macroscopiques du système (telles que l'énergie interne U , la capacité calorifique à volume constant C_v , l'enthalpie H , l'entropie S et l'énergie libre de Gibbs G) peuvent être calculées. Si on considère un ensemble canonique de particules (défini comme un ensemble possédant un nombre de particules N , un volume V et une température T constants), la fonction de partition peut être définie comme :

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i(N, V)/k_B T} \quad (2.45)$$

dans laquelle i est un indice courant sur tous les états d'énergie E_i possibles du système, l'énergie de chaque état et est k_B la constante de Boltzmann.

Des relations peuvent être définies entre la fonction de partition et les grandeurs thermodynamiques U , C_v , H , S et G , à savoir :

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2.46)$$

$$C_v = 2k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{N, V} \quad (2.47)$$

$$H = U + PV \quad (2.48)$$

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2.49)$$

$$G = H - TS \quad (2.50)$$

Même si les relations entre microscopique et macroscopique sont établies, la fonction de partition Q est très complexe, puisqu'elle implique tous les niveaux d'énergie possibles. Des approximations sont donc nécessaires.

La première approximation faite est celle dite des *gaz parfaits*. Dans le cadre de cette approximation, les molécules sont considérées comme non interagissantes. L'expression de la fonction de partition peut donc être réécrite comme suit :

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (2.51)$$

dans laquelle $q(V, T)$ est la fonction de partition d'une molécule isolée, définie dans l'équation (2.52) comme une somme d'exponentielles sur tous les niveaux k énergétiques possibles et g_k est la dégénérescence de chaque niveau.

$$q(V, T) = \sum_k g_k e^{-\varepsilon_k/k_B T} \quad (2.52)$$

5.1. Fonction de partition et séparabilité des composantes

Une deuxième approximation consiste à considérer l'énergie moléculaire comme la somme des différentes composantes électroniques, translationnelles, rotationnelles et vibrationnelles.

$$\varepsilon = \varepsilon_{elec}(T) + \varepsilon_{trans}(V, T) + \varepsilon_{rot}(T) + \varepsilon_{vib}(T) \quad (2.53)$$

Il suit que :

$$q = q_{elec}(T) q_{trans}(V, T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) \quad (2.54)$$

Le problème du calcul de la fonction de partition q réside donc dans la définition de tous les termes qui la composent. Cela donne même accès aux différentes contributions pour chaque grandeur thermodynamique (à travers les équations de (2.46) à (2.50)).

Les différentes contributions de la fonction de partition $q(V, T)$ et des grandeurs thermodynamiques principales à une température de 298,15 K, s'obtiennent à partir des calculs quantiques donnant accès à la thermochimie des systèmes analysés.

Composante électronique

La contribution électronique à la fonction de partition q peut être écrite comme suit :

$$q_{elec}(T) = g_0 e^{-\varepsilon_0/k_B T} + g_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + \dots + g_k e^{-\varepsilon_k/k_B T} \quad (2.55)$$

En général, la différence en énergie entre l'état fondamental (0) et le premier état excité (1) est plus grande que $k_B T$: les états excités sont considérés inaccessibles et peuvent donc être éliminés de la somme. Le terme d'état fondamental peut être ultérieurement simplifié. L'énergie électronique de cet état est, en effet, considérée comme $\varepsilon_0 = 0$. La fonction de partition électronique sera donc simplement égale à :

$$q_{elec} = g_0 \quad (2.56)$$

c'est-à-dire à la multiplicité de spin du système.

Ayant perdu dans l'expression de cette fonction de partition la dépendance de la température, la contribution électronique à la capacité calorifique est nulle. Celle de l'entropie totale est, au contraire, estimable à travers l'équation suivante :

$$S_{elec} = R \ln q_{elec} \quad (2.57)$$

Composante translationnelle

La contribution translationnelle de la fonction de partition q est définie comme dans l'équation (2.58), avec M la masse molaire totale.

$$q_{trans}(V, T) = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (2.58)$$

Il s'agit de l'unique contribution dépendant à la fois de la température et du volume.

Les contributions à l'entropie, à l'énergie interne et à la capacité calorifique peuvent ainsi être évaluées de la manière suivante :

$$S_{trans} = R \left(\ln q_{trans} + \frac{5}{2} \right) \quad (2.59)$$

$$U_{trans} = \frac{3}{2} RT \quad C_{V_{trans}} = \frac{3}{2} R \quad (2.60 \text{ et } 2.61)$$

Composante rotationnelle

La fonction de partition rotationnelle pour une molécule linéaire est donnée par (2.62), dans laquelle I est le moment d'inertie de la molécule et σ le nombre de symétrie.

$$q_{rot}^{lin}(T) = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (2.62)$$

L'évaluation des composantes rotationnelles pour les grandeurs thermodynamiques auxquelles nous sommes intéressés, donne :

$$S_{rot}^{lin} = R(\ln q_{rot} + 1) \quad (2.63)$$

$$U_{rot}^{lin} = RT \quad C_{V_{rot}}^{lin} = R \quad (2.64 \text{ et } 2.65)$$

Pour les molécules polyatomiques, en généralisant l'approximation classique du rotateur rigide et en tenant compte des trois moments d'inertie (I_a , I_b et I_c), la fonction de partition rotationnelle, devient :

$$q_{rot}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_a I_b I_c} \quad (2.66)$$

Les contributions rotationnelles à l'entropie, l'énergie interne et la capacité calorifique peuvent ainsi être calculées :

$$S_{rot} = R \left(\ln q_{rot} + \frac{3}{2} \right) \quad (2.67)$$

$$U_{rot} = \frac{3}{2}RT \qquad C_{V_{rot}} = \frac{3}{2}R \qquad (2.68 \text{ et } 2.69)$$

Composante vibrationnelle

Les contributions vibrationnelles à la fonction de partition et aux grandeurs thermodynamiques se composent des contributions dues à chacun des $3N-6$ ($3N-5$ pour les molécules linéaires) modes de vibration i de fréquence ν_i .

En considérant que chaque mode de vibration peut être approximé par un oscillateur harmonique et en adoptant la convention selon laquelle le niveau vibrationnel 0 possède une énergie $\varepsilon_0 = 0$, la fonction de partition vibrationnelle peut être écrite pour chaque mode normal de vibration comme (2.70) et comme le produit de tous les $3N-6$ (ou 5) modes de vibration (2.71).

$$q_{vib,i}(T) = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \qquad (2.70)$$

$$q_{vib}(T) = \prod_i^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \qquad (2.71)$$

Les contributions vibrationnelles à l'entropie, à l'énergie interne et à la capacité calorifique peuvent ainsi être évaluées comme suit :

$$S_{vib} = R \sum_i^{3N-6} \left(\frac{h\nu_i}{k_B T (e^{h\nu_i/k_B T} - 1)} \right) - \ln(1 - e^{-h\nu_i/k_B T}) \qquad (2.72)$$

$$U_{vib} = R \sum_i^{3N-6} \left(\frac{h\nu_i}{k_B T (e^{h\nu_i/k_B T} - 1)} \right) \qquad (2.73)$$

$$C_{V_{vib}} = R \sum_i^{3N-6} e^{-h\nu_i/k_B T} \left(\frac{h\nu_i}{k_B T (e^{-h\nu_i/k_B T} - 1)} \right) \qquad (2.74)$$

Comme cela a déjà été mentionné auparavant, les différentes contributions à la fonction de partition $q(V,T)$ sont issues des calculs quantiques donnant accès à la thermochimie des systèmes. Néanmoins, des corrections peuvent être apportées, notamment au terme q_{vib} , afin d'obtenir des valeurs plus précises pour les grandeurs thermodynamiques.

Il a, par exemple, été observé que, pour un niveau de calcul donné, les valeurs des fréquences de vibration calculées différaient des valeurs expérimentales et que cette déviation était due principalement aux approximations faites pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette déviation est presque systématique. Les valeurs de fréquences peuvent donc être corrigées à

l'aide d'un coefficient multiplicatif, le *facteur d'échelle*, qui est constant pour un niveau de calcul et une base donnés.

5.2. De la fonction de partition à l'équation d'Eyring

L'accès aux grandeurs thermodynamiques macroscopiques à travers un calcul de type quantique, permet d'avoir une description des systèmes réels qui autorise une évaluation quantitative des valeurs de propriétés mesurables expérimentalement, telles que des chaleurs de réaction (ΔH), des concentrations d'espèces ou des constantes de vitesse. Si les chaleurs de réaction figurent parmi les données issues d'un calcul quantique, pour le calcul des constantes de vitesse une discussion du problème cinétique lié aux réactions en équilibre est nécessaire.

La théorie de l'état de transition

Si on considère la réaction $A \rightarrow B$, la condition d'équilibre pour un tel processus peut être écrite comme l'égalité entre les vitesses de réaction directe et inverse :

$$k[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq} \quad (2.75)$$

avec k constante de vitesse. La constante d'équilibre est égale à :

$$K_{eq} = \frac{k}{k_{-1}} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad (2.76)$$

et la vitesse instantanée :

$$v = k[A] \quad (2.77)$$

En connaissant k , les concentrations des différentes espèces à un temps donné peuvent être calculées à partir des concentrations initiales. L'évaluation de la constante de vitesse peut être faite à l'aide de la *Théorie de l'état de transition* (*Transition State Theory*, TST) [20,21]. Cette théorie postule que, dans le déroulement d'une réaction, entre l'état énergétique de minimum des réactifs et celui des produits, il y a un état intermédiaire représentant un maximum d'énergie sur la surface d'énergie potentielle. Cet intermédiaire, dit *complexe activé* ou *état de transition* (A^\ddagger), est en équilibre avec les réactifs et sa position sur le diagramme décrivant la variation d'énergie pendant le processus détermine à la fois les vitesses directe et inverse de la réaction.

Dans le cadre de la TST, une réaction unimoléculaire générique $A \rightarrow B$, peut être divisée en deux étapes différentes : la première représente un équilibre entre le réactif et le complexe activé, la deuxième la réaction irréversible de décomposition du complexe activé pour donner le produit.



La vitesse de production de B , en suivant les équations cinétiques décrivant des processus du premier ordre, est égale à (2.79) et la constante de vitesse du processus global, k , à (2.80).

$$k[A] = k^+[A^\ddagger] \quad (2.79)$$

$$k = \frac{k^+[A^\ddagger]}{[A]} = k^+K^\ddagger \quad (2.80)$$

Dans cette dernière équation, K^\ddagger représente la constante d'équilibre entre le complexe activé et les réactifs. En exprimant la population du complexe activé comme distribution de Boltzmann, on obtient :

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/k_B T} \quad (2.81)$$

avec ΔG^\ddagger , différence d'énergie libre entre le réactif et l'état de transition. L'équation (2.81) peut être réécrite en tenant compte des équations de (2.48) à (2.50) reportées auparavant et en considérant que le facteur PV est négligeable dans l'activation de A .

$$K^\ddagger = \frac{Q_\ddagger}{Q_A} e^{-(U_{\ddagger,0} - U_{A,0})/k_B T} \quad (2.82)$$

La constante de vitesse k sera donc égale à :

$$k = k^+ \frac{Q_\ddagger}{Q_A} e^{-(U_{\ddagger,0} - U_{A,0})/k_B T} \quad (2.83)$$

L'expression canonique (par mole et dans l'unité standard de volume) de la constante de vitesse dans une forme générale, obtenue en considérant la spécificité de la fonction de partition vibrationnelle associée au mode de vibration qui présente une fréquence négative dans l'état de transition, devient :

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} \frac{Q_R^0}{Q^{\ddagger,0}} e^{-\Delta V^\ddagger/RT} \quad (2.84)$$

avec R le réactif générique et ΔV^\ddagger la différence d'énergie potentielle (incluant l'énergie de point zéro) entre le réactif et l'état de transition. Si les fonctions de partition standards sont regroupées dans l'exponentielle, on obtient l'équation (2.83), connue sous le nom d'équation d'Eyring [22] :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{0,\ddagger}/RT} \quad (2.85)$$

qui peut être écrite aussi comme :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta H^{0,\ddagger}/RT} e^{-\Delta S^{0,\ddagger}/RT} \quad (2.86)$$

où $\Delta H^{0,\ddagger}$ et $\Delta S^{0,\ddagger}$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie d'activation.

Au cours du travail de modélisation moléculaire décrit dans ce manuscrit, les constantes de vitesse ont été évaluées à l'aide de l'équation d'Eyring (2.85).

Effet tunnel sur la constante de vitesse

Bien que les constantes de vitesse soient des propriétés macroscopiques, des phénomènes quantiques peuvent les influencer significativement. L'effet tunnel en est un. Il s'agit d'un phénomène autorisant un objet quantique qui possède une énergie insuffisante à franchir une barrière (par exemple, la barrière d'activation via un état de transition), à passer à travers cette barrière. Considérer ce phénomène peut avoir un effet très important sur la précision des valeurs des constantes de vitesse calculées.

Dans le cadre de la TST, on peut écrire :

$$k = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} \frac{Q_R^0}{Q^{\ddagger,0}} e^{-\Delta V^\ddagger / k_B T} \quad (2.87)$$

Dans cette équation, le coefficient multiplicatif $\kappa(T)$, dit coefficient de transmission est celui qui permet d'évaluer l'effet tunnel. Ce coefficient dépend de la forme de la barrière, de la masse de la particule et de la température. Concernant la dépendance de la masse, plus la particule est légère, plus la probabilité de tunnel est élevée : c'est pour cela que les réactions les plus concernées par ce phénomène sont celles impliquant le transfert (intramoléculaire et intermoléculaire) d'un proton.

En considérant l'effet tunnel comme un problème monodimensionnel (concernant le seul degré de liberté vibrationnelle relatif à la coordonnée de réaction), différents niveaux d'approximation sont possibles pour l'évaluation du coefficient de transmission κ .

L'approximation la plus simple est celle proposée par Wigner [23] :

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left[\frac{h \text{Im}(\nu^\ddagger)}{k_B T} \right]^2 \quad (2.88)$$

Le coefficient ainsi calculé dépend seulement de la température et de la valeur de la fréquence imaginaire. Cette correction permet une bonne estimation de l'effet tunnel quand $h \text{Im}(\nu^\ddagger) \ll k_B T$, c'est-à-dire pour des réactions impliquant des états de transition avec des fréquences imaginaires de l'ordre de 400-900 cm^{-1} . En effet, pour des valeurs plus élevées, cette approche sous-estime systématiquement l'effet tunnel.

Une approximation plus robuste pour l'estimation du coefficient de transmission a été proposée par Skodje et Truhlar en 1981 [24] : le coefficient κ ainsi calculé tient compte de la fréquence imaginaire, de l'énergie d'activation et du fait que la réaction soit exothermique ou endothermique.

Pour calculer cette correction, on considère :

$$\alpha = \frac{2\pi}{h\text{Im}(v^{\ddagger})} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.89 \text{ et } 2.90)$$

Quand $\alpha < \beta$, le coefficient de transmission est évalué à travers l'équation (2.91), quand $\beta < \alpha$ il est évalué par la relation (2.92) ; dans ces équations, ΔV est la différence d'énergie potentielle (incluant la ZPE) entre l'état de transition et les réactifs et V est égal à zéro pour une réaction exothermique et correspond à la différence d'énergie (incluant la ZPE) entre les réactifs et les produits pour une réaction endothermique.

$$\kappa(T) = \frac{\beta}{\beta - \alpha} \left\{ e^{[(\beta - \alpha)(\Delta V^{\ddagger} - V)]} - 1 \right\} \quad (2.91)$$

$$\kappa(T) = \frac{\beta\pi/\alpha}{\sin(\beta\pi/\alpha)} - \frac{\beta}{\alpha - \beta} e^{[(\beta - \alpha)(\Delta V^{\ddagger} - V)]} \quad (2.92)$$

Une approche plus sophistiquée implique le *fitting* de la coordonnée de réaction sur une courbe de potentiel d'Eckart [25], possédant la forme suivante :

$$V(x) = -\frac{A\xi}{(1-\xi)} - \frac{B\xi}{(1-\xi)^2} \quad (2.93)$$

où $\xi = -e^{2\pi x/l}$ et A , B et l sont des constantes. Cette approche permet une solution analytique exacte de la probabilité de tunnel.

Les trois approches décrites pour l'évaluation du coefficient de transmission ont été utilisées au cours du travail décrit dans ce manuscrit.

6. Détails méthodologiques

6.1. Étude mécanistique

Tous les calculs de modélisation moléculaire ont été faits à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité avec le code de calcul *Gaussian 03* [26].

La fonctionnelle hybride B3LYP [13] ainsi que le jeu de fonctions de base 6-31+G(d,p), ont été utilisés pour les calculs d'optimisation de structure sans contraintes et pour le calcul des fréquences, nécessaire pour accéder à la thermochimie des systèmes à 298,15 K et pour la caractérisation de chaque point stationnaire en tant que minimum ou état de transition. Pour ces derniers, des calculs IRC [27] (*Intrinsic Reaction Coordinate*) ont été entrepris systématiquement afin de vérifier que l'état de transition identifié reliait bien les réactifs et les produits désirés.

Pour les radicaux (systèmes à couches ouvertes), des calculs DFT sans contrainte de spin ont été effectués. Des techniques de purification de spin [28,29] ont été utilisées pour éliminer la contamination de spin d'état quadruplet dans deux états de transition (**TS4a** et **TS4b**, cf.

chapitre 3). En suivant l'approche de *spin projection*, l'énergie de l'état doublet (E_d) a été calculée comme :

$$E_d = \frac{E_{umr,d} + \left(\frac{\langle S^2 \rangle_{umr,d}}{3} - \frac{1}{4} \right) E_q}{\frac{3}{4} + \frac{\langle S^2 \rangle_{umr,d}}{3}} \quad (2.94)$$

Dans cette expression, E_q est l'énergie calculée pour la configuration de haut spin (état de quadruplet) et $\langle S^2 \rangle_{umr,d}$ est la valeur attendue de S^2 pour la configuration de bas spin (égal à 0,75 pour l'état de doublet).

L'effet du solvant (l'éther diéthylique, $\epsilon=4,24$) a été pris en compte dans le mécanisme réactionnel à l'aide de la méthode PCM (IEF-PCM, *Integral Equation Formalism*) [17]. Les structures des minima et des états de transition ont été optimisées sans aucune contrainte.

Dans l'étude mécanistique, les constantes de vitesse ont été estimées, pour les étapes principales du processus, en utilisant l'équation d'Eyring (2.85) [22] à différentes températures. Pour les réactions impliquant le transfert (intramoléculaire ou intermoléculaire) d'hydrogène, l'effet tunnel a été évalué à l'aide de l'approximation de Wigner (2.88) [23].

La fonctionnelle B3LYP et les systèmes radicalaires

De nombreux travaux dans la littérature démontrent que la DFT permet une bonne description des radicaux organiques et des réactions impliquant des intermédiaires radicalaires, en phase gazeuse et en solution [30,31].

Concernant la fonctionnelle utilisée, beaucoup d'études sur des processus et des systèmes tout à fait comparables à l'oxydation de l'éther diéthylique présentes dans la littérature, ont encouragé le choix de la fonctionnelle hybride B3LYP. Bäcktorp et al. [32], par exemple ont étudié avec cette fonctionnelle le processus radicalaire en chaîne d'oxydation de l'1-éthoxy éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

D'autres radicaux oxygénés ont été traités à ce niveau de théorie, comme dans l'étude de réactivité conduite par Ferenac et al [33] sur une série de radicaux alcoyle. Dans cette étude, les valeurs obtenues avec des calculs B3LYP associés à différents jeux de fonctions de bases, sont comparés à ceux obtenus à l'aide de la méthode hybride G2, dans laquelle la méthode HF et des méthodes post-HF (MP2 et QCISD(T)) sont combinées. Les résultats démontrent que, pour toutes les classes de réaction considérées (décomposition et isomérisation par exemple), la fonctionnelle B3LYP surestime les barrières d'activation jusqu'à un maximum de 5 kcal/mol par rapport à la méthode G2. D'autre part, les calculs DFT sont moins affectés par les problèmes de contamination de spin.

Andersen et Carter [34,35] ont aussi proposé une étude mécanistique du processus d'oxydation à basse température de l'éther diméthylé en utilisant la fonctionnelle B3LYP. En justifiant le choix de cette méthode (UDFT/B3LYP) pour l'étude de systèmes à couches ouvertes et fermées, les auteurs affirment que pour les énergies de liaison dans les radicaux peroxyde et dans les espèces peroxydées testées ($\cdot\text{HO}_2$, H_2O_2 , CH_3OOH , $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OO}\cdot$), l'erreur moyenne de B3LYP est comprise entre 5 et 9 kcal/mol [36], supérieure donc à l'erreur de 3 à 5 kcal/mol reportée dans la littérature pour la thermochimie calculée à l'aide de cette fonctionnelle [37]. Néanmoins, la méthode post-HF *Coupled Cluster* (CCSD(T)) [38], beaucoup plus coûteuse d'un point de vue computationnel, ne permet de diminuer l'erreur moyenne que d'une valeur comprise entre 0,2 à 1 kcal/mol pour les mêmes systèmes. Ce petit gain dans la précision des résultats ne justifie donc pas l'utilisation d'une méthode si demandeuse au niveau des temps de calculs.

6.2. Élaboration du modèle cinétique

Pour le développement du modèle cinétique du processus d'oxydation de l'éther diéthylique, le logiciel EXGAS [39] a été utilisé pour la génération automatique du mécanisme détaillé. Dans ce mécanisme, la fois la thermochimie de chaque espèce impliquée dans le processus et la cinétique de toutes les réactions considérées sont à la fois contenues.

Les résultats obtenus par calculs DFT lors de l'étude de modélisation moléculaire, notamment la thermochimie de toutes les espèces et les constantes de vitesse des réactions, ont été intégrés dans le mécanisme généré automatiquement par EXGAS.

L'*enthalpie de formation* des espèces impliquées dans le processus a été calculée comme énergie d'atomisation, en utilisant l'enthalpie du fichier de sortie Gaussian de la molécule (H_G) et des atomes qui la composent ($H_{C,G}$, $H_{H,G}$, $H_{O,G}$) calculée au même niveau de théorie (B3LYP/6-31+G(d,p)) et des valeurs d'enthalpie des mêmes atomes en phase gazeuse présentes en littérature.

Pour une molécule du type $a\text{CbHcO}$, l'enthalpie de formation est calculée comme :

$$\Delta H_f = (H_G - aH_{C,G} - bH_{H,G} - cH_{O,G}) + aH_{C,\text{exp}} + bH_{H,\text{exp}} + cH_{O,\text{exp}} \quad (2.95)$$

Les fréquences vibrationnelles obtenues par les calculs B3LYP/6-31+G(d,p) ont été corrigées par le facteur d'échelle de 0,98 déterminé pour ce niveau de calcul par Scott et Radom [40] sur une base de données de 122 molécules.

Les constantes de vitesse présentes dans le mécanisme ont été calculées à l'aide d'une loi d'Arrhenius modifiée à trois paramètres :

$$k = AT^n e^{E/RT} \quad (2.96)$$

Pour toutes les réactions impliquant le transfert d'un atome d'hydrogène, l'effet tunnel a été pris en compte en calculant le coefficient de transmission avec l'une des trois approximations décrites (Wigner, Skodje et Truhlar ou Eckart).

Enfin, les informations mécanistiques, ainsi que la spécification des conditions expérimentales du réacteur à reproduire avec la simulation, représentent les données d'entrée au logiciel SENKIN de la bibliothèque CHEMKIN II [41], utilisé pour l'élaboration du modèle cinétique détaillé du processus.

Références

- [1] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models (2nd Edition)*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004.
- [2] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1982.
- [3] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [4] E. Fermi, Rend. Acad. Maz. Lancei 6 (1927) 602.
- [5] D. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. Rev. 84 (1927) 457.
- [6] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 111.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [9] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. (1930) 376.
- [10] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [11] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 107 (1997) 8554.
- [12] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [13] P.J. Stevens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623.
- [14] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [15] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 125.
- [16] P.M.W. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 94 (1991) 7221.
- [17] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev. 105 (2005) 2999.
- [18] J.H. Knox, *Molecular Thermodynamics - An Introduction to Statistical Mechanics for Chemists*, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [19] J.W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2000.
- [20] K.J. Laidler, M.C. King, J. Phys. Chem. 87 (1983) 2657-2664.
- [21] D. Truhlar, N. G., W.L. Hase, J.T. Hynes, J. Phys. Chem. 87 (1983) 2664-2682.
- [22] E. Eyring, J. Chem. Phys. 3 (1934) 107.
- [23] E. Wigner, Z. Phys. Chem. B (1932) 203.
- [24] R.T. Skodje, D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. 85 (1981) 624.
- [25] C. Eckart, Phys. Rev. 35 (1930) 1303.
- [26] M.J. Frisch, T.G. W., H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., 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. Ispida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, 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. Strani, 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, V. 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, J.A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian I, Wallingford, CT, 2004.

- [27] C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* (1990) 5523.
- [28] K. Yamaguchi, F. Jensen, A. Dorigo, K.N. Houk, *Chem. Phys. Lett.* 149 (1988) 537.
- [29] L. Noodleman, J.G. Norman, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 4903.
- [30] S.G. Chiodo, M. Leopoldini, N. Russo, M. Toscano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 7662.
- [31] G.M. Sandala, D.M. Smith, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16004.
- [32] C. Bäcktorp, A. Börje, J.L.G. Nilsson, A.-T. Karlberg, P.-O. Norrby, G. Nyman, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 9549.
- [33] M.A. Ferenac, A.J. Davis, A.S. Holloway, T.S. Dibble, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 63.
- [34] A. Andersen, E.A. Carter, *Isr. J. Chem.* 42 (2002) 245.
- [35] A. Andersen, E.A. Carter, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 9463.
- [36] A. Andersen, E.A. Carter, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 1393.
- [37] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1063.
- [38] R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1697.
- [39] V. Warth, F. Battin-Leclerc, R. Fournet, P.-A. Glaude, G.M. Côme, G. Scacchi, *Comput. Chem.* 24 (2000) 541 - 560.
- [40] A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 100 (1998) 16502.
- [41] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, *CHEMKIN II. A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of a Gas-phase Chemical Kinetics*, Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B, 1993.

CHAPITRE 3 : OXYDATION DU DEE - MÉCANISME

Les composés oxygénés, tels que les éthers, comptent parmi les groupements chimiques les plus susceptibles de former des peroxydes.

Comme déjà discuté auparavant, la première espèce étudiée au cours de ce travail de thèse a été l'éther diéthylique (DEE), l'éther ayant la structure la plus simple et présentant dans le règlement CLP la mention de danger supplémentaire EUH019, « peut former des peroxydes explosifs ».

Le DEE est une espèce très utilisée dans les laboratoires comme solvant et de plus en plus utilisé dans l'industrie en tant qu'additif aux biocarburants [1,2]. De plus, son importante utilisation, en fait aussi un des objets d'intérêt pour la chimie de l'atmosphère, où il est présent en tant que polluant [3,4]. D'un point de vue du danger lié à l'utilisation de cette molécule, différents accidents sont reportés dans la littérature [5]. L'analyse de l'accidentologie du DEE a mis en évidence le fait que le risque d'explosion pour cette espèce est lié exclusivement à la concentration des peroxydes formés lors du stockage.

Pour ce qui concerne les produits de l'oxydation du DEE, les informations présentes dans la littérature sont limitées à l'oxydation gazeuse du composé. Les principaux produits observés [6,7] sont l'acétaldéhyde, l'éthanol, l'acide acétique, puis en quantités mineures le formaldéhyde, l'acide peracétique, le méthanol, le peroxyde d'hydrogène ainsi que des peroxydes organiques. Le formate et l'acétate d'éthyle et l'acide formique ont été aussi caractérisés comme produits de l'oxydation de l'éther en conditions atmosphériques [3].

Malgré l'utilisation intensive de l'éther diéthylique et la dangerosité reconnue liée à certains des produits issus de son oxydation, les études expérimentales sur ce processus ne sont pas nombreuses dans la littérature [6-8] et il y a un manque total d'études mécanistiques détaillées visant à une compréhension exhaustive des réactions mises en jeu. Néanmoins, les résultats de la recherche bibliographique réalisée à ce sujet sont reportés dans la section 1 de ce chapitre.

Dans ce contexte, où les données expérimentales permettent d'avoir une image seulement grossière du processus, l'étude théorique de modélisation moléculaire effectuée dans le cadre de cette thèse, semble être indispensable pour clarifier le mécanisme global d'oxydation et pour identifier les voies réactionnelles menant à la formation des produits principaux et des espèces potentiellement dangereuses.

Ce chapitre est consacré à la description de l'étude théorique réalisée, à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), sur le mécanisme d'oxydation du DEE, en tant que molécule modèle de la classe chimique des éthers. Après une discussion détaillée des études

expérimentales et des hypothèses mécanistiques présentes dans la littérature sur ce processus, les résultats de l'étude DFT seront décrits ainsi que le modèle microcinétique développé sur les réactions en compétition.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [9].

1. Oxydation de l'éther diéthylique

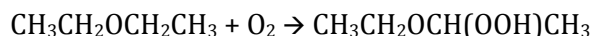
1.1. Étude bibliographique

Différentes études expérimentales ont été identifiées dans la littérature sur l'oxydation du DEE mais aucune étude théorique n'a été réalisée. Ces travaux expérimentaux, très anciens, ont permis d'identifier les principaux produits de réaction (acétaldéhyde, acide acétique, acide peracétique, éthanol, formaldéhyde, méthanol, peroxyde d'hydrogène et peroxydes organiques) et ont donné des informations sur la cinétique du processus [6-8]. Quelques mécanismes ont aussi été proposés pour le processus ainsi que des hypothèses sur des intermédiaires de réaction possibles [10], tel que le 1-éthoxyéthyle hydroperoxyde ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$).

Cette section se propose de réaliser une présentation de l'état de l'art concernant l'oxydation du DEE. Les articles d'intérêt y figurent et des informations détaillées sont données, principalement sur les conditions expérimentales des expériences (notamment les valeurs de température concernées), les principaux produits caractérisés et les mécanismes de réaction proposés par les auteurs.

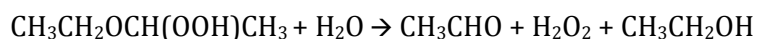
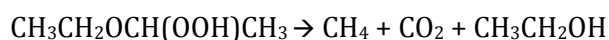
Clover, 1922.

Dans cet article [6] des données déjà présentes dans la littérature ou déterminées par des expériences par l'auteur sont recensées, surtout concernant les principaux produits caractérisés de l'oxydation du DEE. Aucun détail n'est donné au sujet des températures opérationnelles. Concernant les produits observés, Clover reporte des évidences (obtenues à l'aide de tests analytiques qualitatifs tel que le test de l'acide chromique pour la détection du peroxyde d'hydrogène) de la production d'acétaldéhyde, d'acide acétique, d'alcools et de peroxyde d'hydrogène (mais pas en tant que produit primaire d'oxydation). Un peroxyde différent de l'eau oxygénée est aussi observé : il s'agit, d'après l'auteur, du « peroxyde d'éther » de formule moléculaire $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$. La production de cet hydroperoxyde serait due à l'insertion d'une molécule d'oxygène dans une liaison C-H en position vicinale à l'oxygène :



La même formule moléculaire pour l'hydroperoxyde principal, généré lors de la décomposition du DEE sera aussi proposée, quelques années plus tard, par Rieche [10].

Dans l'article de Clover, des voies de décomposition possibles pour cet hydroperoxyde sont aussi proposées. Elles expliqueraient la formation de tous les produits observés, à savoir l'éthanol, l'acétaldéhyde et le peroxyde d'hydrogène.



Lemay et Ouellet, 1955.

Il s'agit d'une étude portant sur l'oxydation lente de l'éther diéthylique [8], à des températures comprises entre 160 et 175°C. En effet, selon les auteurs, l'intervalle de température où la réaction est mesurable est très restreint : en-dessous de 155°C elle est trop lente, alors qu'au-dessus elle est trop rapide et tend à dégénérer en flamme froide.

L'oxydation du DEE, dans un mélange équimoléculaire avec l'oxygène, est suivie, dans un réacteur fermé placé dans un four thermostaté, par l'observation de la variation de la pression totale et des pressions partielles d'oxygène (par un analyseur magnétique de Pauling), d'acides et de peroxydes organiques (cela est réalisé en solution à l'aide de méthodes classiques de titrage) dans le réacteur. La nature des acides et des peroxydes organiques n'est pas ultérieurement spécifiée. Ce qui est typiquement observé est reporté en figure 3.

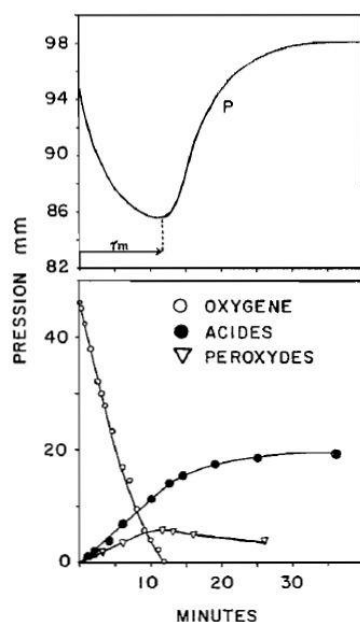


Figure 3. Courbes de pression totale et de pression partielles au cours de l'oxydation à 168° C d'un mélange équimoléculaire d'éther et d'oxygène [8].

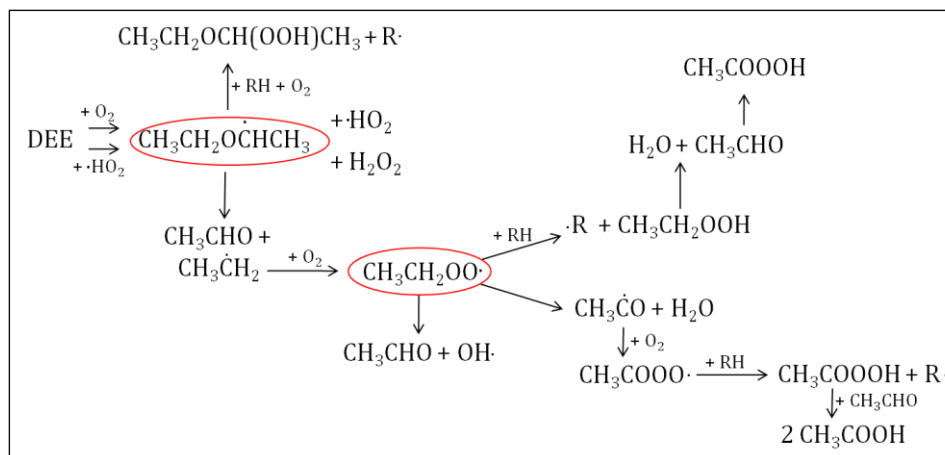
La pression totale décroît au début jusqu'à atteindre un minimum au bout de 10 minutes, puis, elle commence à croître en tendant vers un palier supérieur à la pression initiale. C'est au cours de la diminution de la pression totale que l'oxydation a lieu : en effet, tout l'oxygène est consommé (partie inférieure du graphique). Au fur et à mesure que la pression d'oxygène décroît, les pressions partielles d'acides et de peroxydes augmentent.

La deuxième partie de la courbe, celle où une augmentation de la pression totale est enregistrée, correspondrait à une phase du processus pendant laquelle les réactions prédominantes sont des décompositions des

espèces présentes dans le milieu de réaction, pour

lesquelles l'oxygène n'est pas nécessaire.

De plus, en faisant l'hypothèse que le comportement chimique des éthers est analogue à celui des alcanes, les auteurs ont proposé le mécanisme de réaction schématisé en figure 4 pour le processus d'oxydation lente du DEE (dans le schéma de réaction suivant et dans la suite du chapitre RH est égale au DEE et R· au radical formé par l'abstraction d'atome d'hydrogène de la structure moléculaire de l'éther).



Waddington, 1959.

Le travail de Waddington [7] est tout à fait comparable à celui de Lemay et Ouellet. Il s'agit, en effet, d'une étude sur l'oxydation gazeuse (153°C) de l'éther diéthylique (en mélange avec de l'oxygène) à basse température et en réacteur fermé. L'auteur suit, également dans ce cas, la variation de la pression totale du réacteur ainsi que l'évolution des concentrations des différents composés caractérisés en tant que produits principaux du processus. La figure 5a, extraite de l'article, présente le suivi des produits majeurs du processus d'oxydation sur un mélange gazeux de DEE et d'oxygène, à une pression partielle de 150 et 100 mmHg respectivement. La figure 5b présente l'évolution des concentrations des peroxydes identifiés parmi les produits du processus. La variation de la pression totale du mélange est également reportée ($\Delta P=0,04$ atm, représentée par la ligne pointillée sur les deux graphiques dans la figure 5). Les produits de l'oxydation qui apparaissent en premier dans le graphique (figure 5a) en concentration notable (la concentration est calculée comme le nombre de moles de produit par moles initiales de DEE) sont l'acétaldéhyde, l'éthanol et l'acide peracétique.

La concentration de ces trois produits augmente régulièrement jusqu'à 20 minutes de réaction. Les trois courbes atteignent un maximum (acétaldéhyde et acide peracétique) ou un point d'inflexion (éthanol) entre 25 et 30 minutes. Les trois autres produits caractérisés commencent à être produits autour entre 15 (éthanol) et 20 minutes (méthanol et formaldéhyde). Toutes les courbes atteignent un palier entre 30 et 40 minutes de réaction. La présence de peroxydes

(acide peracétique, hydroperoxydes organiques et H₂O₂) est aussi mise en évidence dans cette étude (figure 5b). Il s'agit de l'acide peracétique (CH₃COOOH) du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et d'autres hydroperoxydes organiques, dont la nature n'est pas précisée dans l'article.

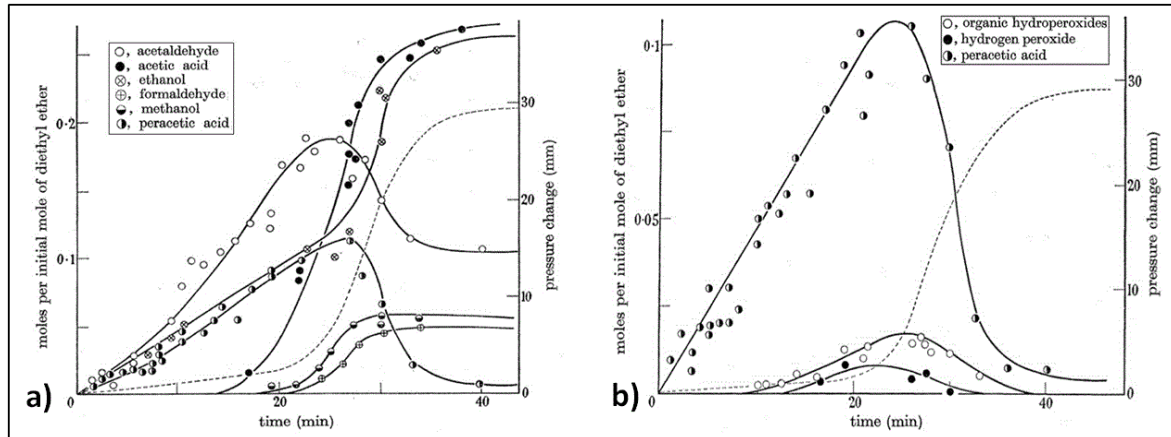
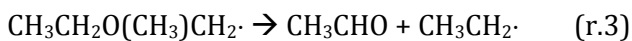
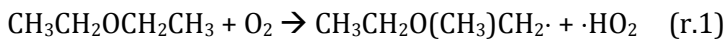


Figure 5. Suivi des produits de l'oxydation d'un mélange gazeux de DEE (150 mmHg) et O₂ (100 mmHg) à 153°C [7].

À partir des produits caractérisés, l'auteur propose un mécanisme de réaction pour le processus, sous la forme d'une chaîne de réactions radicalaires. Ce mécanisme est très similaire à celui proposé par Lemay et Ouellet. Le radical R· formé pendant l'étape d'initiation (r.1) (O₂ est l'initiateur dans l'hypothèse formulée de mécanisme), peut réagir avec une molécule d'oxygène et une deuxième molécule de solvant (r.2) pour produire de l'hydroperoxyde, ou bien se décomposer en acétaldéhyde et radical éthyle (r.3).



La suite du processus proposé à partir de la décomposition du radical éthyle est représentée dans la figure 6.

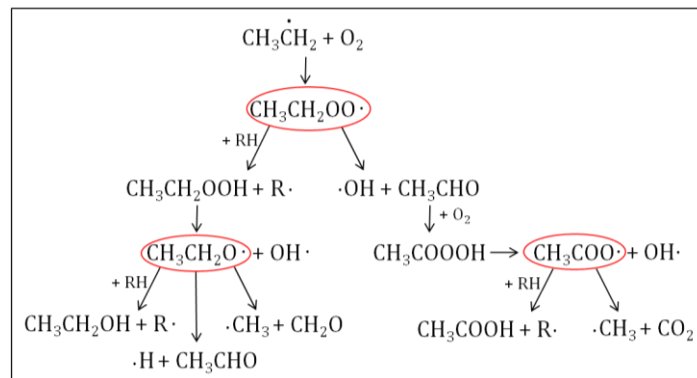


Figure 6. Voies de décomposition du radical éthyle dans la proposition de mécanisme de Waddington.

Karnojitzky, 1962.

L'auteur [5] n'a pas réalisé d'étude expérimentale du processus. Il présente certains accidents de laboratoire reportés dans la littérature ainsi que des hypothèses sur le mécanisme d'autoxydation du DEE schématisées dans la figure 7.

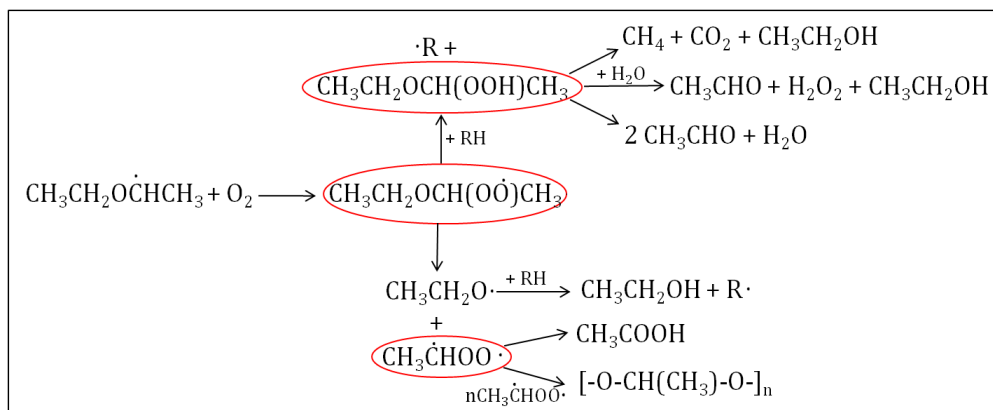


Figure 7. Mécanisme d'oxydation du DEE proposé par Karnojitzky.

Il part dans sa discussion des produits du processus reportés dans des articles précédents [6,8,11] : peroxydes (eau oxygénée et peroxydes organiques), composés carbonylés (acétaldéhyde, acide acétique), composés hydroxylés (éthanol) et gaz (CH_4 , CO_2).

Quant à la classe des peroxydes organiques formés tout au long du processus, il propose, comme déjà suggéré par Clover [6] avant lui, qu'elle soit surtout constituée par l'hydroperoxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$, formé, contrairement à ce qui a été proposé par Clover [6], par la métathèse du radical peroxyde ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3$) sur une molécule de DEE. Il suggère aussi que, s'il est chauffé pendant quelques heures à environ 70°C , cet hydroperoxyde peut se polymériser dans un produit huileux et très explosif de formule moléculaire $[-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n$. L'hypothèse de la production de ce polyperoxyde avait déjà été formulée par Rieche [10] en 1934, sans aucune preuve expérimentale de son existence. Au niveau mécanistique, Karnojitzky propose la formation du radical peroxyde (par réaction entre le radical $\text{R}\cdot$ issu de l'initiation et l'oxygène moléculaire) qui peut, à son tour, produire l'hydroperoxyde comme déjà décrit auparavant, ou se décomposer en générant un branchement de chaîne (à cause de la production de deux parties radicalaires distinctes, voir le schéma dans la figure 7).

Salooja, 1965.

Il s'agit d'une étude de combustion [12] menée sur des mélanges de DEE et d'air à des températures comprises entre 170 et 500°C environ. En croisant ses résultats expérimentaux aux données déjà présentes dans la littérature sur l'oxydation du DEE, l'auteur propose les produits suivants pour le processus de combustion de cet éther : l'hydrogène, le méthane,

l'éthane, l'éthylène, le méthanol, l'éthanol, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, l'acide peracétique, des hydroperoxydes et le peroxyde d'hydrogène.

Concernant le mécanisme de réaction, dont le détail est représenté en figure 8, Salooja suggère que le radical R· ait deux destins possibles : la décomposition directe par β-scission et la réaction avec une molécule d'oxygène pour former un radical peroxyde. Les deux chemins représentent le début de voies de branchement. L'auteur propose notamment, par analogie avec la théorie de Fish [13] sur l'oxydation des alcanes, une voie d'isomérisation du radical peroxyde qui mène à la formation du radical hydroperoxyde ·CH(CH₃)OCH(OOH)CH₃.

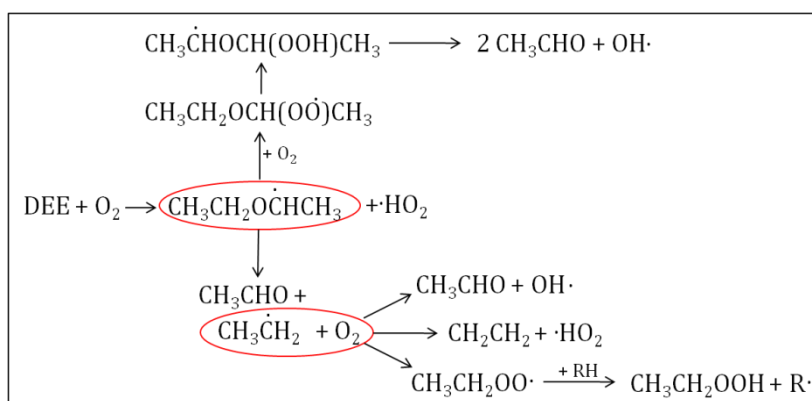


Figure 8. Mécanisme de combustion du DEE dans l'hypothèse de Salooja.

La recherche de base sur l'oxydation de l'éther diéthylique n'a pas produit des résultats publiés dans la littérature jusqu'aux années 2000 et à l'étude de ce processus, réalisée par Orlando [3] dans des conditions simulant la chimie de l'atmosphère.

Orlando, 2007.

L'étude sur l'oxydation atmosphérique de l'éther diéthylique, conduite par Orlando [3] est beaucoup plus récente par rapport aux travaux précédemment décrits. Les conditions expérimentales de l'étude sont très particulières, notamment la pression totale est basse (ce qui signifie qu'il y a moins d'interactions entre les composés qu'en phase liquide) et la concentration de l'éther est très faible en comparaison à celle considérée jusqu'à présent (l'éther n'est plus le réactif principal, mais un « polluant »). Dans ces conditions expérimentales, les produits de réaction, caractérisés par spectroscopie infrarouge, sont différents par rapport à ceux proposés par les auteurs précédemment cités. Il s'agit de produits simples tels que le formaldéhyde, le méthanol et l'acide formique ainsi que des composés de structures plus complexes qui présentent encore dans leurs structures le pont éther, notamment le formate et l'acétate d'éthyle (respectivement CH₃CH₂OC(O)H et CH₃CH₂OC(O)CH₃).

Le mécanisme proposé par l'auteur pour expliquer la production des composés observés est schématisé en figure 9. Il s'agit d'un processus de réactions en chaîne, initié cette fois-ci, par un radical Cl·. Le radical R· issu de l'étape d'initiation, réagit avec une molécule d'oxygène pour former un radical peroxyde, lequel, selon l'auteur, peut à son tour réagir avec des radicaux présents dans l'atmosphère (tel que le ·HO₂) ou bien dimériser avec un deuxième radical ROO·. Orlando est l'unique auteur, parmi ceux recensés, à proposer cette voie réactionnelle de dimérisation du radical peroxyde.

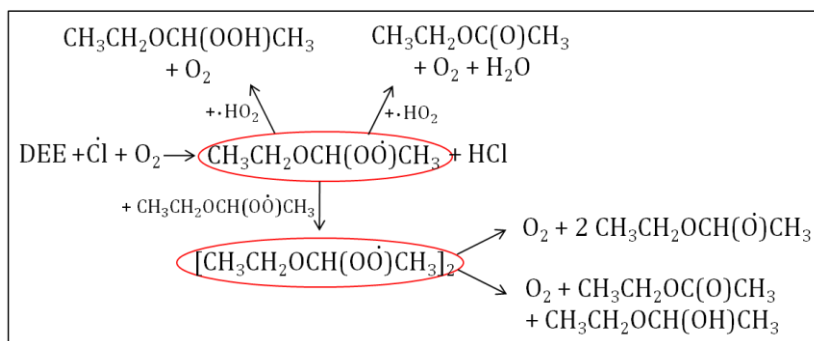


Figure 9. Mécanisme de l'oxydation atmosphérique du DEE proposé par Orlando.

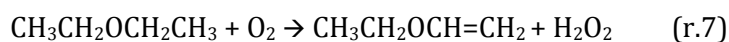
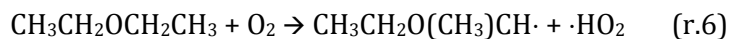
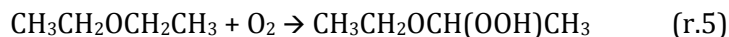
Le formate d'éthyle et les autres produits caractérisés (acide formique, formaldéhyde et méthanol) sont formés dans cette hypothèse de mécanisme par des réactions secondaires ne figurant pas dans le schéma en figure 9.

1.2. Conclusions

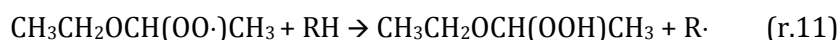
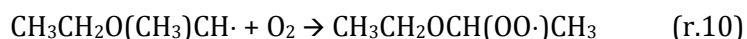
Comme il est possible de constater dans cette brève digression, les hypothèses mécanistiques faites au cours des années, pour expliquer le processus d'oxydation du DEE, à partir surtout de la caractérisation expérimentale des produits de réaction, sont nombreuses et très variées.

Concernant l'initiation, bien que cette étape du processus n'ait pas encore été définitivement clarifiée, elle a suscité et suscite beaucoup d'intérêt surtout d'un point de vue cinétique et dans le domaine de la chimie de l'atmosphère. S'il est désormais accepté que, dans des conditions atmosphériques, le processus d'oxydation des éthers soit initié par le radical hydroxyle (r.4) [4,14-16], la nature de l'initiateur chimique du même processus dans d'autres conditions est moins certaine. Différentes propositions ont été faites à ce sujet. Clover [6], par exemple, suggère que l'initiation soit à la charge de l'oxygène moléculaire qui s'insère dans une liaison C-H de l'éther en produisant un hydroperoxyde (r.5). D'autres auteurs proposent également l'oxygène comme initiateur de la chaîne, mais suivant des réactions différentes : la métathèse (r.6) qui produit un radical R· et un ·HO₂ [7,8,12], ou bien la déshydrogénation (r.7) de l'éther en éther vinylique, accompagnée par la production d'eau oxygénée [17]. Dans cette dernière hypothèse

de mécanisme, l'éther vinylique est hydrolysé en éthanol et acétaldéhyde. Enfin, d'autres radicaux ont été proposés comme initiateurs possibles du processus, notamment l'espèce $\cdot\text{HO}_2$ [8] comme reporté dans la réaction (r.8).



Quant à la suite du processus, comme déjà discuté auparavant, différentes hypothèses de mécanisme ont été formulées. Selon certains auteurs [7,8,12], le radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot$ produit pendant l'étape d'initiation, peut soit se décomposer (r.9) en acétaldéhyde et en radical éthyle, soit réagir avec une molécule d'oxygène (r.10) en produisant un radical peroxyde. Ces deux voies réactionnelles donnent lieu à des branchements de chaîne : dans le premier cas, il s'agit de la décomposition du radical éthyle, dans le deuxième de la réactivité du radical $\text{ROO}\cdot$. En effet, différentes voies de réactions ont été proposées pour cette espèce : la production d'hydroperoxydes par réaction avec une molécule de solvant (RH, r.11), l'isomérisation par transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène [12] (r.12) ou la dimérisation [3] (r.13).



Concernant les produits de l'oxydation du DEE, les informations présentes dans la littérature sont limitées à l'oxydation gazeuse du composé. De plus, les températures des expériences dans les articles cités ne sont pas spécifiées ou bien elles sont autour de 150°C, donc loin des conditions de l'étude théorique et expérimentale du processus envisagée (basse température et dans la phase liquide) dans le cadre du projet RIPER.

Les principaux produits observés [6,7] sont l'acétaldéhyde, l'éthanol, l'acide acétique, puis en quantités mineures le formaldéhyde, l'acide peracétique, le méthanol, le peroxyde d'hydrogène ainsi que des peroxydes organiques. Le formate et l'acétate d'éthyle ainsi que l'acide formique ont aussi été identifiés comme produits du processus d'oxydation de l'éther dans des expériences visant à reproduire des conditions atmosphériques [3].

Toutes les informations concernant les produits caractérisés et la température à laquelle ils ont été obtenus, sont résumées dans le tableau 8.

Tableau 8. Produits caractérisés et conditions expérimentales associées.

AUTEUR	DETAILS EXPERIMENTAUX	PRODUITS CARACTERISÉS
Clover [6]	T non spécifiée	acétaldéhyde acide acétique alcools hydroperoxydes organiques et peroxyde d'hydrogène
Lemay [8]	T=168°C oxydation gazeuse	acides peroxydes
Waddington [7]	T=153°C oxydation gazeuse	acétaldéhyde, formaldéhyde acide acétique, acide peracétique éthanol, méthanol hydroperoxydes organiques, peroxyde d'hydrogène
Orlando [3]	-55°C < T < 60°C conditions atmosphériques	formaldéhyde acide formique méthanol acétate d'éthyle, formate d'éthyle

Bien que les études recensées soient réalisées dans des conditions différentes par rapport à celles auxquelles on s'est intéressées dans le cadre de l'étude théorique décrite dans ce chapitre, les conclusions tirées ont permis d'esquisser le modèle mécanistique du processus d'oxydation de l'éther diéthylique. Ce modèle, décrit dans la suite, a été la base de l'étude mécanistique réalisée.

1.3. Un modèle de mécanisme

D'après les propositions présentes dans la littérature, le mécanisme d'oxydation du DEE peut être résumé par le schéma de la figure 10.

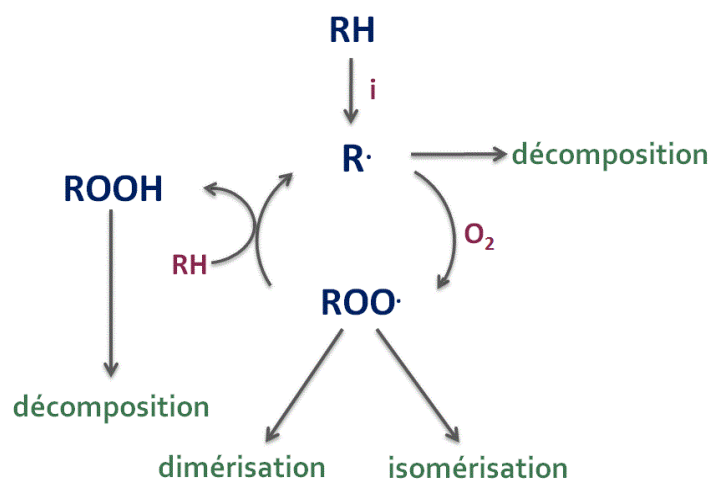


Figure 10. Schéma général du mécanisme d'oxydation du DEE d'après les travaux dans la littérature.

Par analogie avec le mécanisme d'auto-inflammation des alcanes [18,19], l'oxydation de l'éther diéthylique est donc un processus de réactions radicalaires en chaîne. Dans l'étape d'initiation,

un radical $\mathbf{R\cdot}$ est formé par arrachage d'un atome d'hydrogène de la structure moléculaire de l'espèce qui s'oxyde. Ce radical peut se décomposer [7,8,12] pour former l'acétaldéhyde et un radical éthyle ($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$) ou réagir avec une molécule d'oxygène pour former un radical peroxyde ($\mathbf{ROO\cdot}$). Ce radical peut réagir avec une molécule de solvant dans un cycle auto-catalytique qui mène à la formation d'une molécule d'hydroperoxyde (\mathbf{ROOH}) et à la génération d'un deuxième radical $\mathbf{R\cdot}$. En alternative il peut s'isomériser [12] en produisant le radical $\cdot\mathbf{ROOH}$, ou dimériser [3]. Cette dernière réaction est l'unique, parmi les voies représentées dans la figure 10, à prévoir le couplage entre deux radicaux avec perte du caractère radicalaire des espèces impliquées.

Aux voies réactionnelles « primaires » (figure 10) il faut aussi ajouter les voies « secondaires » de décomposition de toutes les espèces produites pendant ces premières étapes du processus, à savoir \mathbf{ROOH} , $\cdot\mathbf{ROOH}$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$.

Les résultats de l'étude computationnelle réalisée (à l'aide de la méthode DFT, cf. chapitre 2) sur chaque étape du processus seront présentés dans le détail dans les prochains paragraphes. Le tableau 9 indique la convention de nomenclature utilisée tout au long de ce manuscrit pour les espèces entrant en jeu, en tant que produits ou réactifs, dans les étapes les plus importantes du mécanisme étudié. Les structures optimisées de tous les minima et les états de transition impliqués dans le processus sont récoltées en annexe II. Concernant les surfaces d'énergie potentielle, toutes les enthalpies indiquées dans les figures, sont relatives à l'étape d'initiation du processus (sauf indication spécifique). Les enthalpies relatives reportées dans le texte et dans les tableaux, en revanche, font référence à la simple réaction en cours d'analyse et aux différences d'enthalpie entre réactifs et état de transition (ΔH^\ddagger) et entre réactifs et produits (ΔH).

2. Étude théorique de l'oxydation du DEE

2.1. Initiation

L'oxydation du DEE commence avec l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la structure de la molécule neutre par un initiateur (i), avec production d'un radical centré sur un atome de carbone. Vue la structure symétrique de l'éther diéthylique, l'arrachage d'un atome d'hydrogène est envisageable sur deux différents sites équivalents : sur l'atome de carbone en position vicinale par rapport à l'oxygène (**2a**) ou sur l'atome de carbone terminale (**2b**), comme montré ci-dessous :

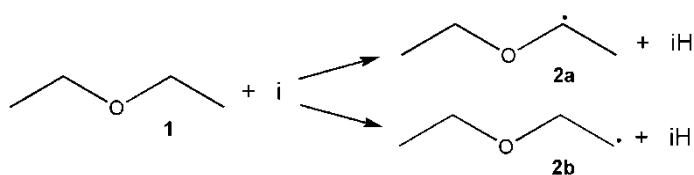
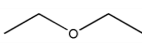
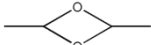
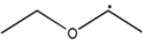
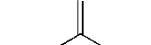
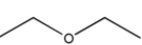

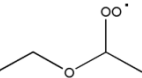
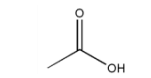
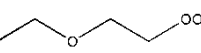
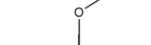
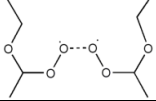
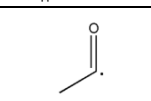
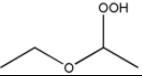
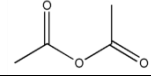
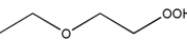
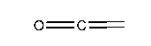
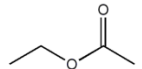
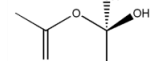
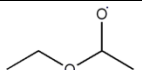
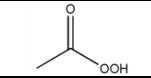
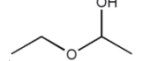

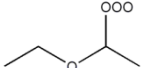
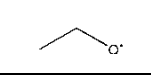
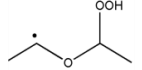
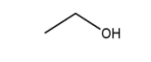
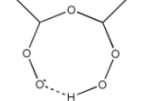
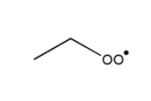
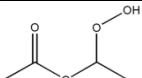
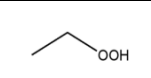
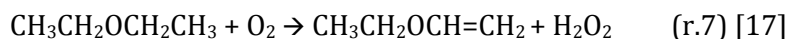
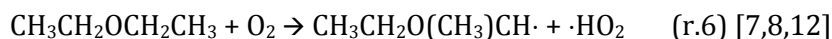
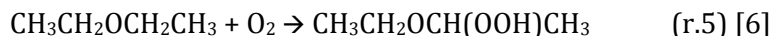
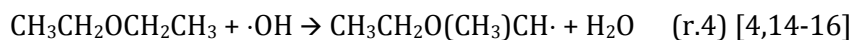


Tableau 9. Formule brute et nomenclature des espèces rentrant en jeu dans les étapes fondamentales du processus d'oxydation du DEE.

1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$		Cyc		
2a	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot$		12	CH_3CHO	
2b	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$		16a	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3\text{CHO}\cdot$	
3a	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHOO}\cdot$		18	CH_3COOH	
3b	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OO}\cdot$		19	$\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OO}\cdot$	
4a	$2[\cdot\text{OOCH}_2(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3]$		20	$\text{CH}_3\text{CO}\cdot$	
aOOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHOOH}$		21	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$	
bOOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOH}$		22	COCH_2	
5a	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$		23	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{OH})_2\text{CH}_3$	
6a	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHO}\cdot$		24	CH_3COOOH	
7a	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHOH}$		Et	$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$	
8a	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHOOO}\cdot$		EtO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$	
9a	$\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$		EtOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	
10a	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OOH})\text{OCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3$		EtOO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OO}\cdot$	
11a	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$		EtOOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$	

Comme cela a été déjà rappelé, cette étape d'initiation du processus d'oxydation du DEE est certainement la plus étudiée. Les différentes propositions faites dans la littérature à ce sujet sont reportées ci-dessous (r.1-5).



Le radical hydroxyle a été choisi, dans un premier temps, pour modéliser cette étape d'initiation du processus [4,20].

Les calculs DFT démontrent que les deux différentes réactions de métathèse (menant respectivement à **2a** et **2b**) sont sans barrière d'activation et que, comme on pouvait s'y attendre [4,16], le radical centré sur l'atome de carbone secondaire (**2a**) est le plus stable des deux : il est stabilisé, par rapport au radical centré sur l'atome de carbone tertiaire, de 8,4 kcal/mol.

Toutes les autres réactions proposées dans la littérature pour cette première étape du processus (sauf la réaction r.5 à cause du fait qu'elle résume en réalité différentes étapes du processus, à savoir initiation, formation du radical peroxyde et production de l'hydroperoxyde) ont aussi été modélisées. Les résultats, en termes d'énergies d'activation et de stabilisation des produits, sont reportés dans le graphique en figure 11.

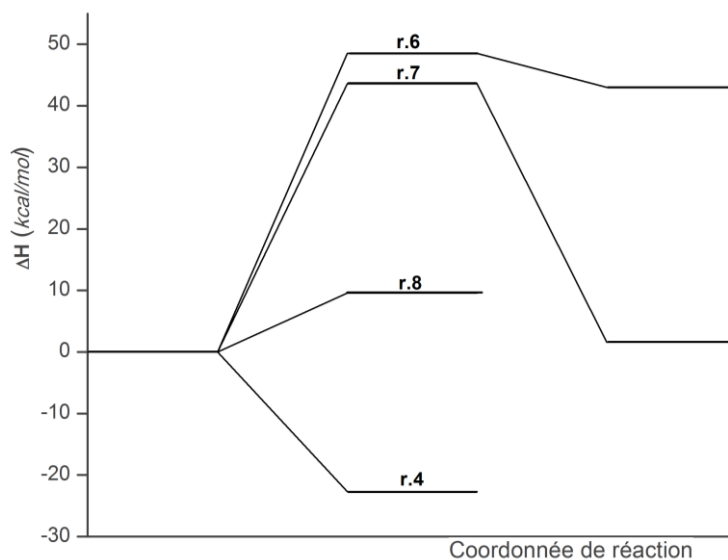


Figure 11. Profils d'énergie potentielle des réactions d'initiation étudiées.

Parmi les réactions considérées la métathèse du radical $\cdot\text{OH}$ sur le DEE est la plus avantageuse pour le système, puisqu'elle est exothermique et sans barrière d'activation. Les trois autres

réactions proposées dans la littérature sont endothermiques (d'un minimum de 1,6 kcal/mol pour la réaction r.7 à un maximum de 43,0 kcal/mol pour la réaction r.6) ou présentent des énergies d'activation prohibitives (48,5 kcal/mol pour r.6 et 43,6 kcal/mol pour r.7), ou ces deux caractéristiques ensemble (r.6). Notamment, l'oxygène moléculaire dans son état fondamental (état de spin de triplet), semble être un initiateur peu probable pour le processus, comme montré par les profils des réactions r.6 et r.7.

2.2. Propagation de la chaîne réactionnelle

Les radicaux $R\cdot$ formés, en absence d'oxygène peuvent se décomposer par une réaction de β -scission (la liaison cassée est celle en position β par rapport au centre radicalaire) : dans le cas du radical **2a**, elle mène à la production d'un radical éthyle ($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$, **Et**·) et à l'acétaldéhyde (**12**). Cette réaction, comme montré dans le graphique de la figure 12, présente une énergie d'activation d'environ 19 kcal/mol et elle est endothermique de 4 kcal/mol.

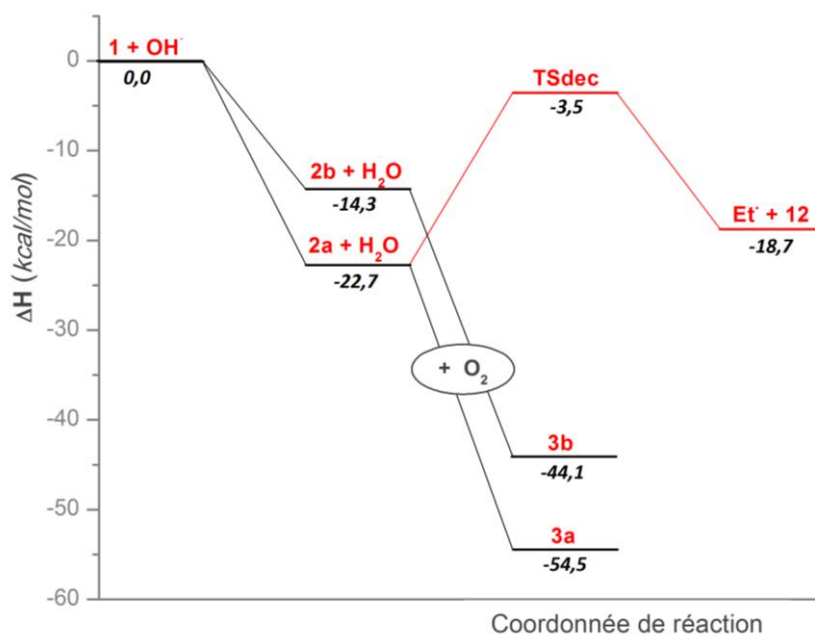


Figure 12. Profils d'énergie potentielle des deux réactions d'initiation possibles (faites par $\cdot\text{OH}$) et des premières réactions de branchement de chaîne.

D'un point de vue cinétique, la réaction de décomposition présente une constante de vitesse (calculée avec la formule d'Eyring [21] (cf. chapitre 2) à une température de 298,15 K, en utilisant l'énergie libre de Gibbs corrigée par l'effet du solvant) de $1,29 \text{ s}^{-1}$. Cela signifie que, une fois que le radical **2a** est formé et en absence d'oxygène dissous dans le solvant, cette réaction est assez rapide dans les conditions de stockage habituelles.

En présence d'oxygène dissous dans le DEE [22], la réaction la plus favorable pour le radical **2a** (et **2b**) est celle avec O_2 pour former le radical peroxyde **3a** (et **3b**). En effet, cette réaction, comme dans le cas du DME [20] ou d'autres systèmes similaires [23], est sans barrière (à la fois pour **2a** et **2b**) et, pour les deux radicaux, elle est exothermique d'environ 30 kcal/mol (figure 12). Même dans cette deuxième étape du processus, la voie **a** est plus exothermique que la voie **b** d'environ 10 kcal/mol.

Les radicaux peroxyde ainsi produits peuvent réagir par une réaction unimoléculaire d'isomérisation ou par réaction de dimérisation comme détaillé dans la suite. En alternative, comme le DEE est encore le réactif le plus concentré dans le mélange, les radicaux peroxyde peuvent réagir avec une nouvelle molécule de solvant (**1**) par abstraction d'un atome d'hydrogène de sa structure moléculaire. Ainsi, la réaction de métathèse de **3a** et **3b** sur le DEE mène à la formation des hydroperoxydes **aOOH** et **bOOH** et à la génération de nouveaux radicaux **R**. Cette réaction ferme le cycle typique de la propagation des oxydations en chaîne : c'est, en effet, la production des radicaux **R** (**2a** et **2b**) qui permet que la chaîne continue de façon indéfinie à partir d'une simple réaction d'initiation.

La réaction de production d'hydroperoxyde présente, pour les deux voies réactionnelles (**a** et **b**) une énergie d'activation d'environ 12 kcal/mol (figure 13). Dans les deux cas, les états de transition (TS^{aOOH} et TS^{bOOH}) et les produits (**aOOH** et **bOOH**) sont très proches en énergie et en structure, comme prévu par le postulat de Hammond [24]. Les deux réactions sont globalement endothermiques d'environ 12 kcal/mol.

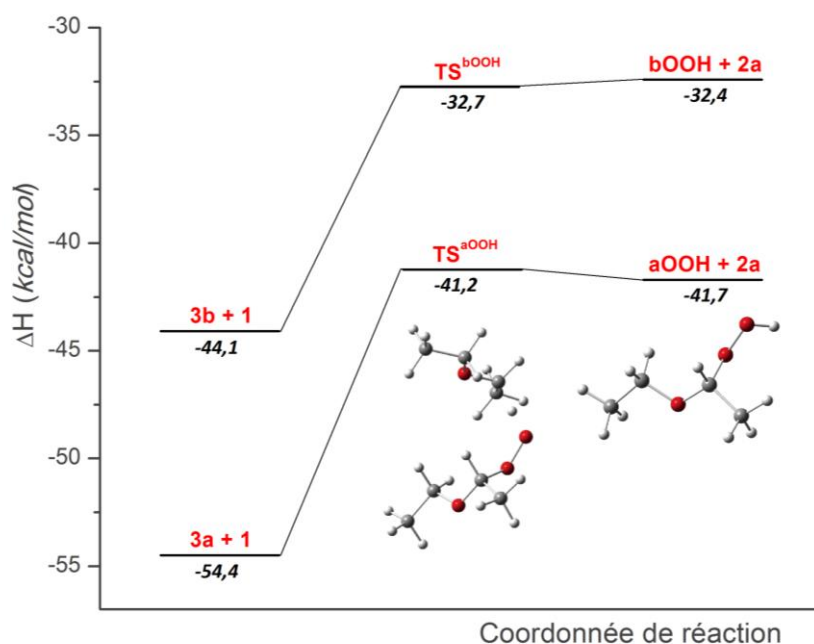


Figure 13. Profils d'énergie potentielle des réactions de production des hydroperoxydes **aOOH** et **bOOH** et structures optimisées du TS^{aOOH} et de **aOOH** (code couleur pour les atomes : gris=carbone, rouge=oxygène, blanc=hydrogène).

Les valeurs d'énergie obtenues pour cette voie réactionnelle sont en accord avec les résultats trouvés en littérature pour des systèmes très similaires à l'éther. Notamment en 2008, Bäcktorp et ses collaborateurs [23], avaient estimé par des calculs DFT, que l'enthalpie d'activation pour la production d'hydroperoxyde par réaction entre le radical peroxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{OH}$ et l'éther de glycol correspondant était égale à 12 kcal/mol.

Décomposition du radical éthyle

Une des voies possibles de branchement de chaîne est celle générée par la décomposition directe des radicaux $\mathbf{R}\cdot$. Dans le cas du radical **2a**, comme déjà dit auparavant, cette réaction produit une molécule d'acétaldéhyde et un radical éthyle. Comme supposé dans la littérature [7,8,12], ce dernier radical ($\mathbf{Et}\cdot$) peut réagir avec de l'oxygène moléculaire en produisant le radical peroxyde d'éthyle ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OO}\cdot$, $\mathbf{EtOO}\cdot$) qui peut, à son tour, réagir avec une molécule de solvant (**1**), pour donner l'hydroperoxyde \mathbf{EtOOH} , ou se décomposer. Les profils d'énergie potentielle pour ces deux voies réactionnelles en compétition sont reportés sur la figure 14. Le tableau 10 résume les valeurs d'enthalpie d'activation et d'enthalpie de réaction (stabilisation des produits par rapport aux réactifs) pour toutes les réactions issues de la décomposition du radical éthyle.

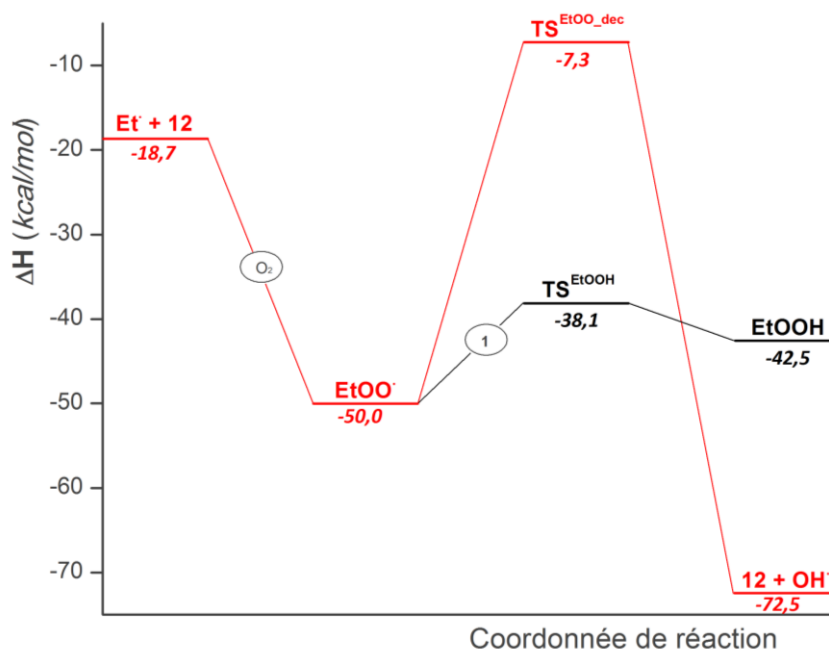


Figure 14. Profils d'énergie potentielle des deux réactions envisagées pour la décomposition du radical éthyle.

La réaction de métathèse du radical peroxyde d'éthyle sur l'éther est favorisée d'un point de vue cinétique par rapport à la décomposition. Son énergie d'activation, en effet, est égale à

11,9 kcal/mol, environ 30 kcal/mol plus basse par rapport à l'énergie nécessaire pour que le radical **EtOO·** se décompose (42,7 kcal/mol). La décomposition du radical **EtOO·** menant à la production d'acétaldéhyde et d'un radical ·OH (porteur de la chaîne radicalaire) est par contre, sous control thermodynamique, en étant ses produits stabilisés de 49,8 kcal/mol par rapport à **2a**. Cela est en accord avec les observations des expérimentateurs [7] proposant l'acétaldéhyde comme l'un des produits principaux de l'oxydation de l'éther.

Tableau 10. Enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger en kcal/mol) et stabilisations des produits (ΔH en kcal/mol) des réactions générées par la décomposition du radical **2a**. Les enthalpies de chaque réaction sont calculées par rapport aux réactifs (entre parenthèses les enthalpies calculées par rapport à **2a**).

RÉACTIONS	ΔH^\ddagger	ΔH
2a → Et· + 12	19,2	4,0 (4,0)
Et· + O ₂ → EtOO·	/	-31,3 (-27,3)
EtOO· → 12 + OH·	42,7	-22,5 (-49,8)
EtOO· + DEE → EtOOH + 2a	11,9	7,5 (-15,4)
EtOOH → 12 + H ₂ O	46,3	-52,7 (-72,5)
EtOOH → EtO· + OH·	/	42,9 (21,3)
EtO· → CH ₂ O + CH ₃ ·	18,3	13,1 (35,4)
EtO· + DEE → EtOH + 2a	2,1	-7,4 (14,9)
Et· + DEE → 2a + EtH	10,6	-7,0 (-3,0)

Les décompositions ultérieures de l'hydroperoxyde d'éthyle ou des radicaux issus de sa décomposition, notamment le radical éthoxyde (CH₃CH₂O·, **EtO·**), comme on peut voir dans les valeurs du tableau 10, sont caractérisées par des énergies d'activation importantes ou par leur endothermicité : cette voie réactionnelle n'est donc pas la principale pour la production d'éthanol (**EtOH**) et formaldéhyde (CH₂O).

En alternative à la réaction avec l'oxygène moléculaire, le radical éthyle peut aussi arracher un atome d'hydrogène de la structure d'une nouvelle molécule de solvant. Cette réaction, grâce à laquelle un radical **2a** et une molécule d'éthane (**EtH**) sont produits, présente une enthalpie d'activation de 10,6 kcal/mol et une enthalpie de réaction de -7,0 kcal/mol. La réaction avec l'oxygène moléculaire reste favorisée pour son exothermicité et parce que elle se fait sans devoir franchir aucune barrière d'activation.

Dimérisations des radicaux peroxyde

Dans cette étude la dimérisation peut être définie comme la réaction entre deux radicaux peroxyde **3a** ou **3b** menant à la formation des dimères **4a** et **4b** respectivement. L'hypothèse de cette voie réactionnelle de terminaison (classée comme cela à cause de la perte du caractère radicalaire des réactifs impliqués) a été faite pour l'oxydation du DEE en conditions

atmosphériques [3]. Les dimères sont caractérisés par une structure symétrique qui contient, au milieu entre les deux chaînes carbonées, une structure à pont se composant de quatre atomes d'oxygène régulièrement espacés (dans la structure optimisée du dimère **4a**, représenté dans la figure 15, les liaisons O-O présentent les valeurs : O1-O2=1,438Å, O2-O3=1,425Å, O3-O4=1,438Å).

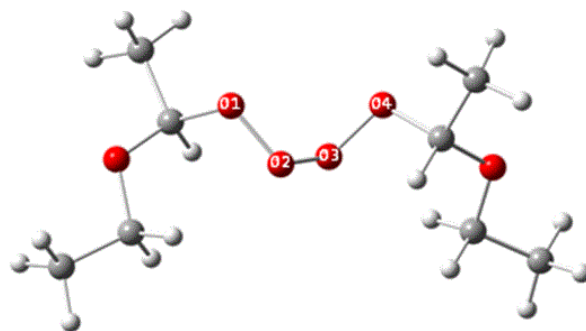


Figure 15. Structure optimisée du dimère **4a** avec quelques paramètres structuraux choisis : O1-O2=1,438Å, O2-O3=1,425 Å, O3-O4=1,438 Å; O1-O2-O3-O4=78,72°.

La formation des dimères est dans les deux cas exothermique d'environ 5 kcal/mol, et, encore une fois, la différence de stabilisation entre **4a** et **4b** est d'environ 10 kcal/mol (en faveur de **4a**). Des hypothèses de décomposition ont aussi été faites et modélisées pour chaque dimère. La figure 16 représente un schéma des réactions de formation et de décomposition des deux dimères obtenus par les couplages symétriques **3a-3a** et **3b-3b**.

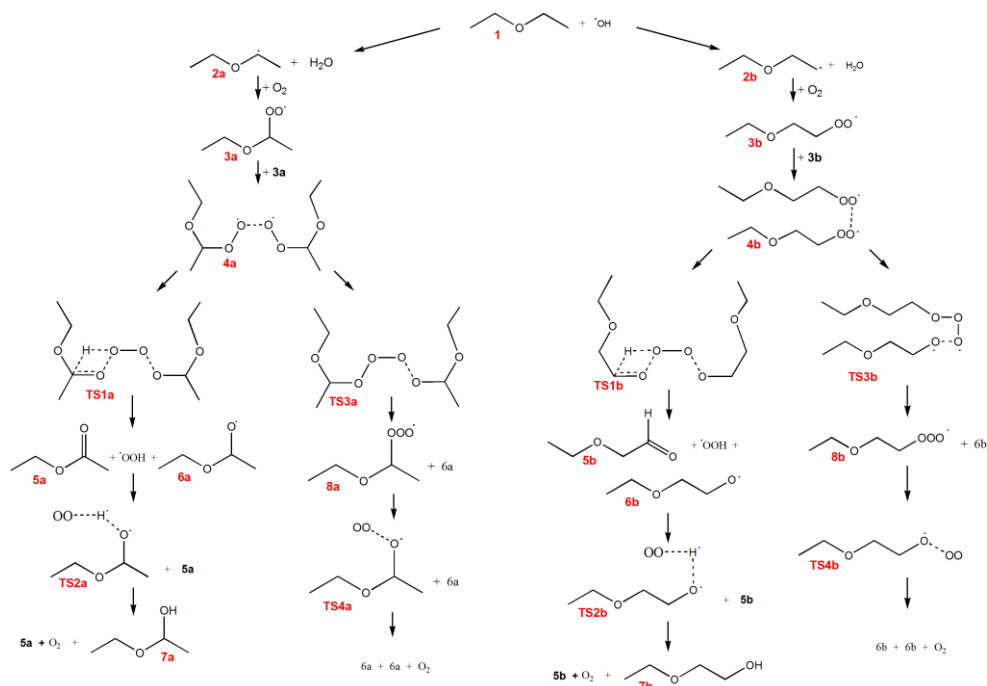


Figure 16. Schéma des réactions de dimérisation des radicaux **3a** et **3b** et de décomposition des dimères **4a** et **4b**.

Deux voies réactionnelles différentes ont été notamment étudiées pour la décomposition de chaque intermédiaire tetroxydane (**4a** et **4b**). Elles sont nommées dans la suite *I* et *II* respectivement.

Le dimère **4a** et ses décompositions

Les profils d'énergie potentielle décrivant les réactions de décomposition du dimère **4a** sont reportés dans la figure 17.

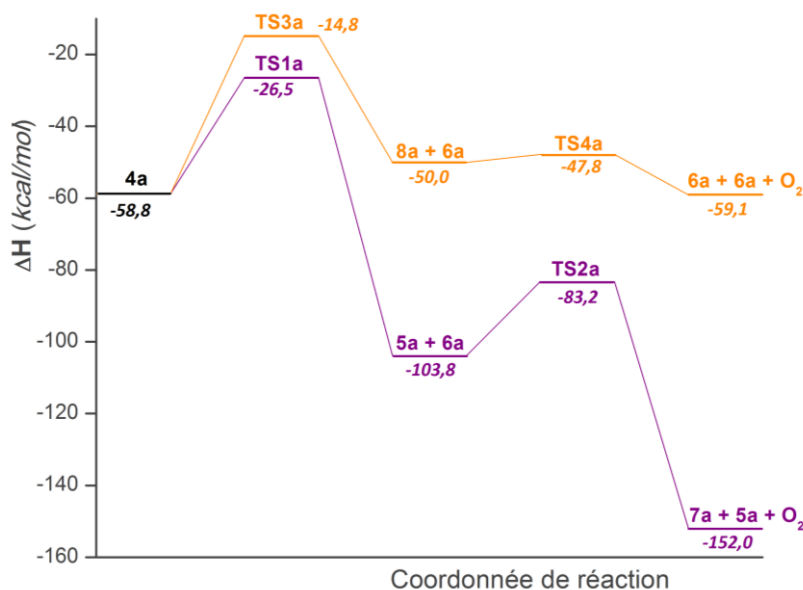
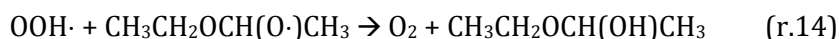


Figure 17. Profils d'énergie potentielle des réactions de décomposition du dimère **4a** (pour la nomenclature des espèces, voir le schéma de la figure 16).

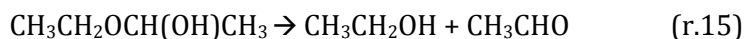
Concernant la réaction *I* (profil violet dans le graphique en figure 17), dans la première étape deux liaisons O-O se cassent dans la structure de **4a** (dans l'état de transition **TS1a**) en formant deux espèces radicalaires (OOH· et **6a**) et une molécule d'acétate d'éthyle (**5a**), un des produits caractérisés expérimentalement par Orlando [3], dans son étude sur l'oxydation atmosphérique du DEE. Cette réaction, avec son énergie d'activation de 32,3 kcal/mol, représente l'étape cinétiquement déterminante du processus. Dans l'étape successive du processus, on observe (r.14) le transfert d'un atome d'hydrogène du radical OOH· au radical **6a** avec formation de la molécule 1-éthoxy-éthanol (**7a**) et de l'oxygène moléculaire.



Malgré son énergie d'activation relativement élevée (20,6 kcal/mol), cette réaction est fortement exothermique (environ 50 kcal/mol).

Le radical **6a** peut aussi arracher un atome d'hydrogène d'une molécule de solvant en produisant **7a** et le radical **2a** : la barrière d'activation pour cette réaction est égale à 1,5 kcal/mol et les produits sont stabilisés par rapport aux réactifs de 5,2 kcal/mol.

La molécule **7a** produite dans les deux réactions discutées auparavant, est, comme observé dans des conditions atmosphériques [3], un produit stable : les calculs DFT réalisés pour modéliser sa décomposition en éthanol et acétaldéhyde (r.15) démontrent que la réaction est endothermique (4,9 kcal/mol) et présente une énergie d'activation de 36,4 kcal/mol.



Dans la réaction *II* (profil orange dans le graphique en figure 17), le pont oxygéné est cassé d'une façon asymétrique en passant par l'état de transition **TS3a**. Cette réaction mène à la production de deux espèces radicalaires, **6a** et **8a**. Le radical **8a** présente le centre radicalaire sur un atome d'oxygène placé à la fin d'une chaîne de trois atomes d'oxygène. Dans la suite de la voie réactionnelle, ce radical perd une molécule d'oxygène (*via* l'état de transition **TS4a**) en formant aussi une deuxième molécule de **6a**.

Cette seconde voie réactionnelle est moins favorable par rapport à la *I* d'un point de vue cinétique (à cause d'une énergie d'activation plus élevée dans la première étape du processus) mais également thermodynamique (les produits de la réaction *II* sont, en effet, moins stabilisés).

Le dimère 4b et ses décompositions

Les Profils d'énergie potentielle pour les réactions de décomposition du dimère **4b** sont reportés en figure 18.

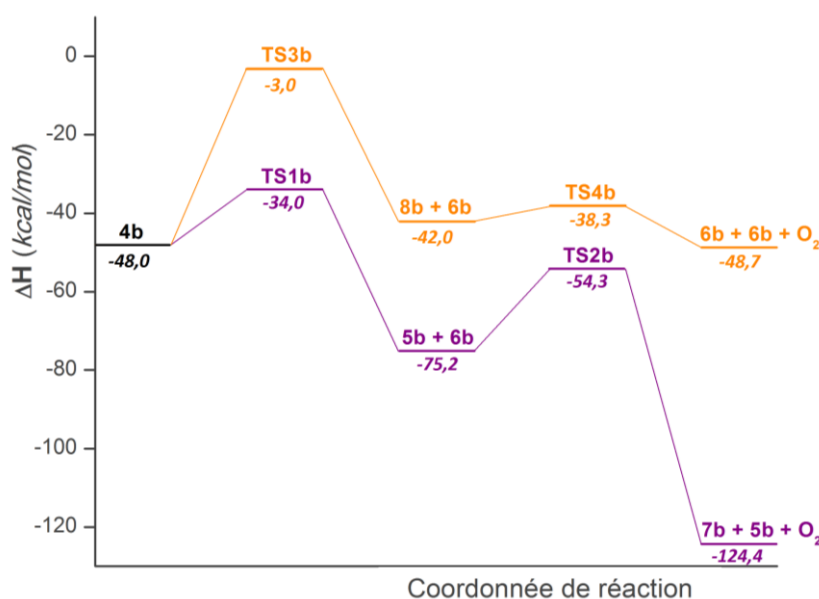


Figure 18. Profils d'énergie potentielle des réactions de décomposition du dimère **4b** (pour la nomenclature des espèces voir le schéma en figure 16).

Les profils de réaction obtenus pour les décompositions du dimère **4b** sont tout à fait comparables à ceux décrits pour le dimère **4a**. L'énergie d'activation calculée pour l'état de transition **TS3a** est, par exemple, égale à 44,0 kcal/mol et celle de **TS3b** (l'état de transition de la même réaction dans la voie réactionnelle **b**) est égale à 45,0 kcal/mol.

Cependant, comme cela avait déjà été relevé pour les étapes précédentes du processus d'oxydation du DEE, tous les points stationnaires générés par la décomposition de **4b** possèdent une énergie supérieure à celle des voies réactionnelles issues du dimère **4a**. C'est pour cela que, dans la suite de ce chapitre, les détails seront donnés sur les seules réactions de la voie **a**.

Un schéma de la réactivité de la voie **b** avec le détail des énergies mises en jeu dans les différents processus réactionnels, est ajouté dans l'annexe II.

Isomérisation intramoléculaire

Toutes les voies réactionnelles générées par le déplacement d'un atome d'hydrogène dans la structure du radical peroxyde **3a** ont été étudiées par analogie avec le mécanisme proposé en littérature pour le DME [25] et sont discutées dans cette section.

Dans la structure de **3a** (comme dans celle de **3b**), différentes possibilités d'abstraction intramoléculaire d'un atome d'hydrogène existent : toutes ces possibilités ont été considérées comme discuté dans la suite. Néanmoins, le schéma de la voie réactionnelle la plus basse en énergie identifiée pour ce type de réaction, est présenté en figure 19.

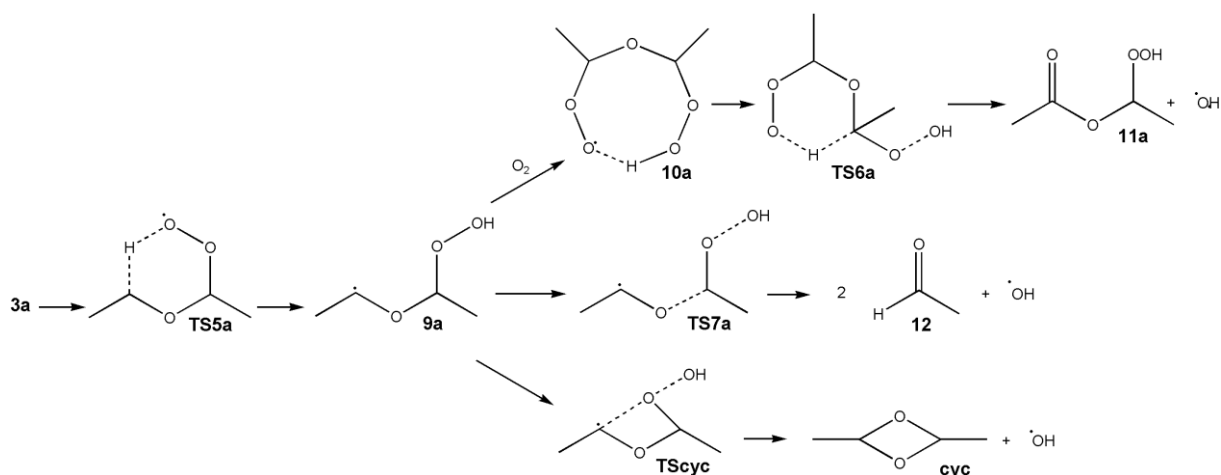


Figure 19. Mécanisme de la voie réactionnelle d'isomérisation du radical **3a** la plus basse en énergie.

Les structures optimisées des trois états de transition considérés pour le transfert intramoléculaire d'hydrogène dans le cas du radical peroxyde **3a** ainsi que les énergies d'activation correspondantes sont représentées dans la figure 20.

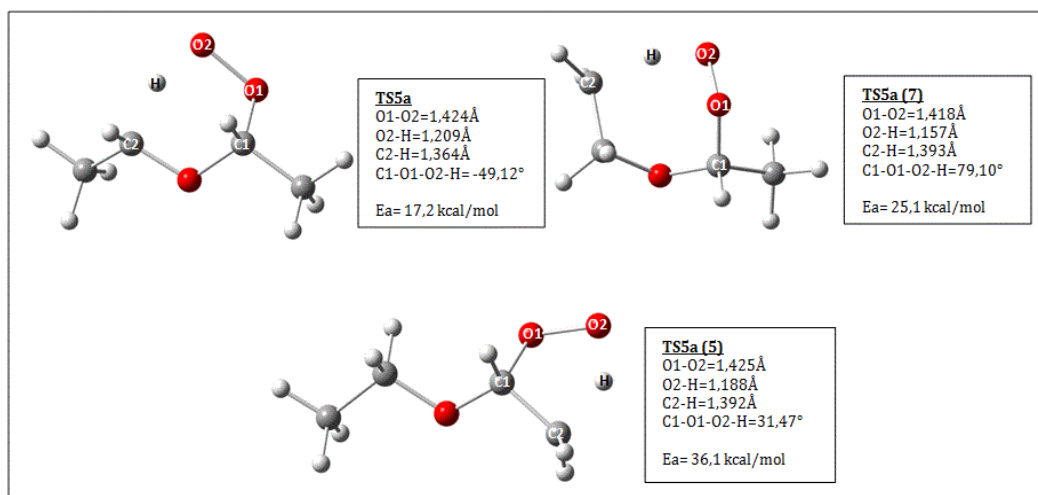


Figure 20. Structures optimisées des états de transition des abstractions d'hydrogène envisageables dans la structure de 3a avec les énergies d'activation correspondantes.

L'énergie d'activation la plus basse (17,2 kcal/mol) est obtenue lorsque l'atome d'hydrogène est arraché du groupe méthylène adjacent à l'oxygène placé au milieu de la chaîne carbonée. L'état de transition correspondant (**TS5a**), comme montré en figure 20, présente dans sa structure un cycle à six termes, avec les atomes arrangés dans une conformation *pseudo* chaise, dans laquelle la tension de cycle est plus basse que dans un cycle à cinq (**TS5a₅**, Ea=36,1 kcal/mol) ou sept termes (**TS5a₇**, Ea=25,1 kcal/mol).

La réaction d'isomérisation est globalement endothermique d'environ 15 kcal/mol (figure 21).

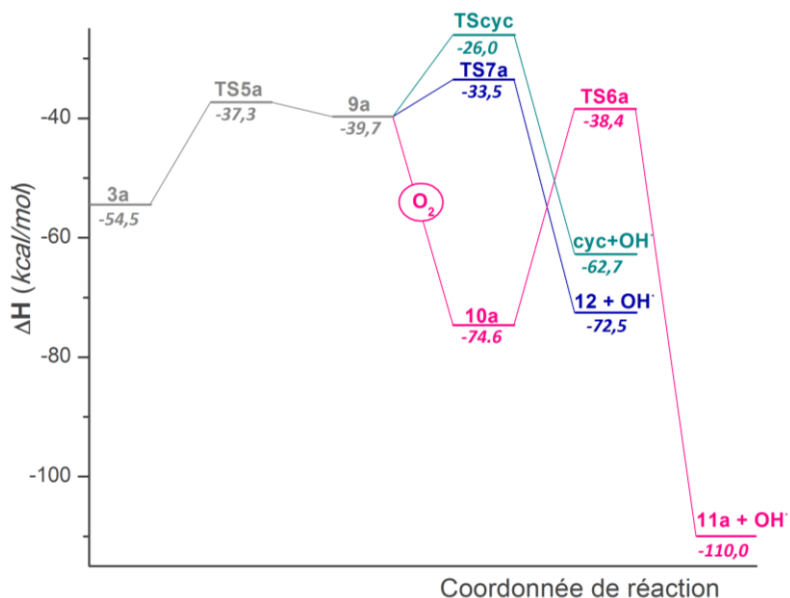


Figure 21. Profils d'énergie potentielle pour les réactions issues de l'isomérisation du radical 3a.

Le radical **9a**, produit de la réaction d'isomérisation de **3a** est un radical hydroperoxyde de la forme $\cdot\text{ROOH}$. Différentes possibilités ont été étudiées pour l'évolution de **9a**, notamment sa décomposition directe (en deux molécules d'acétaldéhyde), sa cyclisation et sa réaction avec une molécule d'oxygène, pour la production d'acétate d'hydroperoxyéthyle (**11a**). Dans les trois cas les réactions sont accompagnées par la production d'un radical hydroxyle, porteur de chaîne du processus étudié.

La réaction de décomposition présente une énergie d'activation faible (d'environ 6 kcal/mol pour l'état de transition **TS7a** sur la ligne bleue du graphique dans la figure 21) et une stabilisation remarquable des produits (72,5 kcal/mol). La cyclisation (ligne verte en figure 21), étudiée par analogie avec le processus d'oxydation des alcanes [26], mène à la formation d'un éther cyclique **cyc** (stabilisé de 23,0 kcal/mol par rapport à **9a**) avec une énergie d'activation d'environ 15 kcal/mol (**TS_{cyc}**). La dernière voie réactionnelle (ligne magenta en figure 21) commence avec le couplage sans barrière d'activation entre **9a** et O_2 , menant à la production du radical **10a**. Pour ce dernier radical, différentes conformations ont été identifiées (figure 22).

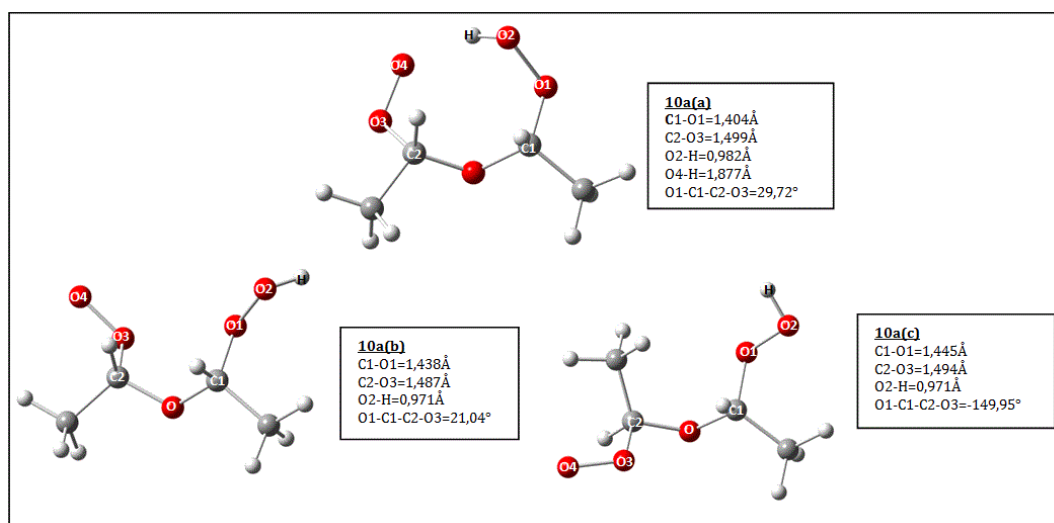


Figure 22. Structures optimisées des trois conformations identifiées pour le radical **10a**.

Dans le conformère le plus stable, **10a (a)**, 34,9 kcal/mol plus bas en énergie par rapport aux réactifs (**9a** et O_2), les deux fonctionnalités peroxyde stabilisent la structure en formant un cycle à huit termes, fermé d'un côté par la chaîne carbonée et de l'autre par une forte interaction hydrogène-oxygène ($\text{O4-H}=1,877 \text{ \AA}$). La conformation **10a (a)** est aussi favorable, au niveau stérique, pour l'étape successive du processus : le transfert d'hydrogène entre l'atome de carbone C1 et l'atome d'oxygène O4. Cette nouvelle isomérisation intramoléculaire présente une énergie d'activation de 36,2 kcal/mol, mais l'état de transition (**TS6a**) est encore une fois d'environ 40 kcal/mol plus stable par rapport aux réactifs initiaux (DEE et $\cdot\text{OH}$). Cette réaction est, de plus, très exothermique (-110,0 kcal/mol par rapport aux réactifs initiaux) et, comme

déjà souligné auparavant, elle permet la production d'un radical hydroxyle et de **11a**, molécule très stable présentant dans sa structure un hydroperoxyde et un groupement carbonyle.

Décomposition de **11a**

Quelques études en littérature ont fourni des évidences expérimentales sur la production formate d'hydroperoxyméthyle (HPMF, $\text{CH}(\text{O})\text{OCH}_2\text{OOH}$) lors de l'oxydation de l'éther diméthylque [27,28]. Néanmoins, le produit analogue (**11a** dans la convention de nomenclature utilisée dans ce manuscrit) n'a jamais été caractérisé expérimentalement pendant l'oxydation du DEE. Cela pourrait être expliqué avec une forte tendance de la molécule à se décomposer.

La recherche des voies de décomposition de **11a** a été surtout concentrée, comme dans Andersen et Carter [20], sur les réactions qui mènent à la production de radicaux $\cdot\text{OH}$ et de molécules stables (surtout les produits de réaction attendus d'après les études expérimentales présentes en littérature). Un schéma des voies explorées, ordonnées par ordre d'enthalpie d'activation croissante, est reporté en figure 23. Les valeurs d'énergie d'activation et de stabilisation des produits calculées pour ces réactions sont aussi indiquées dans le tableau 11.

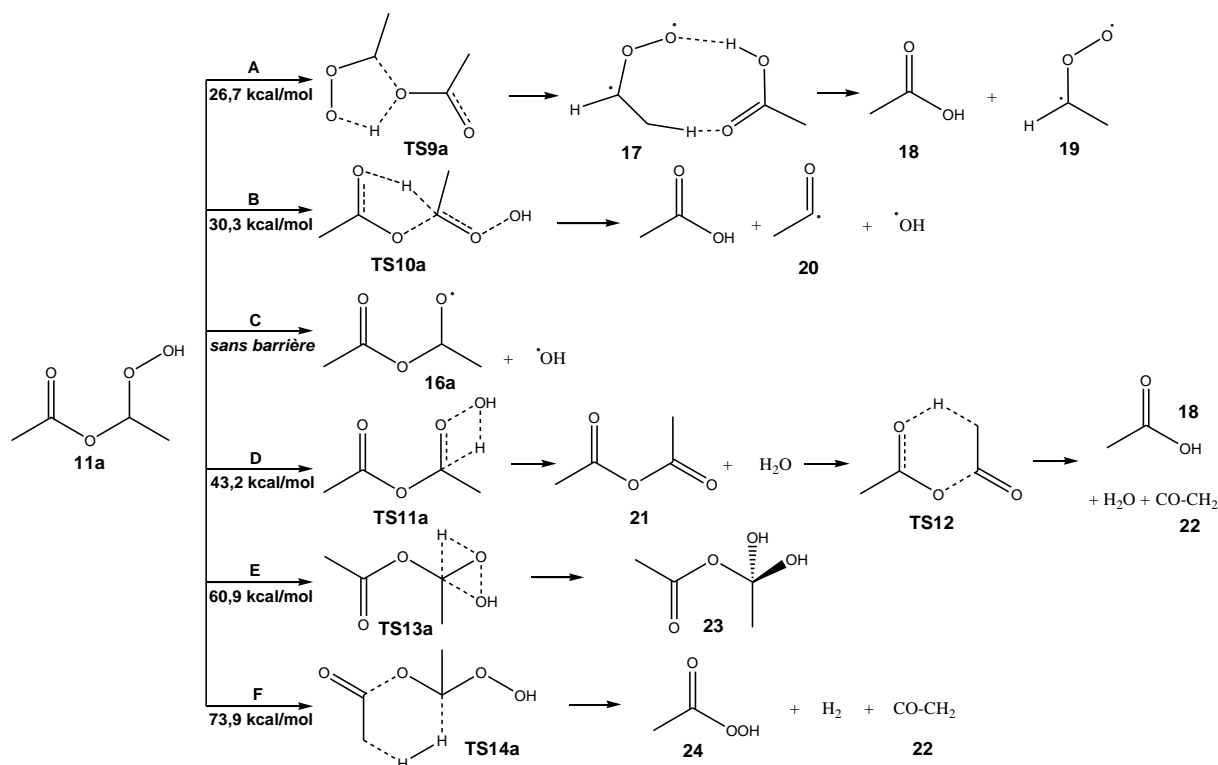


Figure 23. Schéma des voies de réactionnelles étudiées pour la décomposition de **11a**.

Ainsi, les trois premières voies réactionnelles sont favorisées d'un point de vue cinétique à cause de leurs faibles énergies d'activation. Néanmoins, dans les trois cas, les réactions globalement endothermiques. La réaction la plus favorisée pour la décomposition de **11a** est celle de la voie

A : elle prévoit la production d'acide acétique (**18**) et d'un oxyde de carbonyle (de la forme $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OO}\cdot$, **19**) en passant par l'état de transition **TS9a** avec une énergie d'activation de 26,7 kcal/mol. Cet oxyde de carbonyle, comme son homologue $\cdot\text{CH}_2\text{OO}\cdot$, est connu [29] comme intermédiaire (*Criegee intermediate*) dans l'ozonolyse des hydrocarbures saturés. Sa décomposition mène à la formation de dioxyde de carbone et de méthane.

Tableau 11. Enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger en kcal/mol) et stabilisations des produits (ΔH en kcal/mol) relatives aux réactifs initiaux pour les chemins en compétition pour la décomposition de **11a**. Les mêmes valeurs calculées par rapport à l'énergie de **11a** sont indiquées entre parenthèses.

RÉACTION	ΔH^\ddagger	ΔH
A	26,7	-79,1 (30,9)
B	30,3	-86,3 (23,7)
C	/	-77,9 (32,1)
D	43,2	-155,4 (-45,4)
E	60,9	-39,7 (70,3)
F	73,9	-80,0 (30,0)

Les deux chemins B et C mènent à la production d'un radical $\cdot\text{OH}$. La voie C implique notamment la rupture de la liaison O-OH, processus endothermique (d'environ 30 kcal/mol) mais apparemment sans barrière d'activation ultérieure à franchir (la recherche d'un état de transition a été infructueuse). La réaction B est un transfert intramoléculaire d'hydrogène, accompagné de la rupture du pont étheré : la réaction présente une énergie d'activation d'environ 30 kcal/mol (**TS10**) et permet la formation d'acide acétique, d'un radical acétyle et d'un radical hydroxyle.

Par analogie avec les suggestions identifiées dans la littérature sur la décomposition de HPMF [30,31], la voie réactionnelle D implique la déshydratation de **11a**. L'anhydride de l'acide acétique ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, **21**) est le produit de cette réaction, qui se déroule en passant par l'état de transition **TS11a** avec une barrière d'activation de 43,2 kcal/mol. Cette espèce produite (**21**) peut décomposer [32] en acide acétique et en cétène (COCH_2) par transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène (**TS12**), ou être hydrolysée par l'eau éventuellement présente dans le solvant (cette dernière hypothèse est très liée aux conditions dans le milieu réactionnel).

Les deux dernières voies de réaction étudiées pour la décomposition de **11a** (E et F) sont sous contrôle thermodynamique : elles présentent, en effet, des énergies d'activation très élevées (avec des valeurs comprises entre 60 et 75 kcal/mol), mais, la stabilisation des produits qu'en sont issus (notamment le dihydroxyéthyle acétate (**23**) et l'acide peracétique (**24**), ce dernier, expérimentalement caractérisé par Waddington [7]) est très importante.

Décomposition de l'hydroperoxyde

La décomposition de l'hydroperoxyde **aOOH** a été aussi considérée parmi les voies possibles de branchement et de terminaison générées dans le mécanisme d'oxydation du DEE. Tous les chemins de décomposition étudiés pour cette espèce sont indiqués en figure 24 par ordre d'énergie d'activation croissante. Les valeurs d'énergie d'activation et de stabilisation des produits calculées pour ces réactions sont aussi résumées dans le tableau 12.

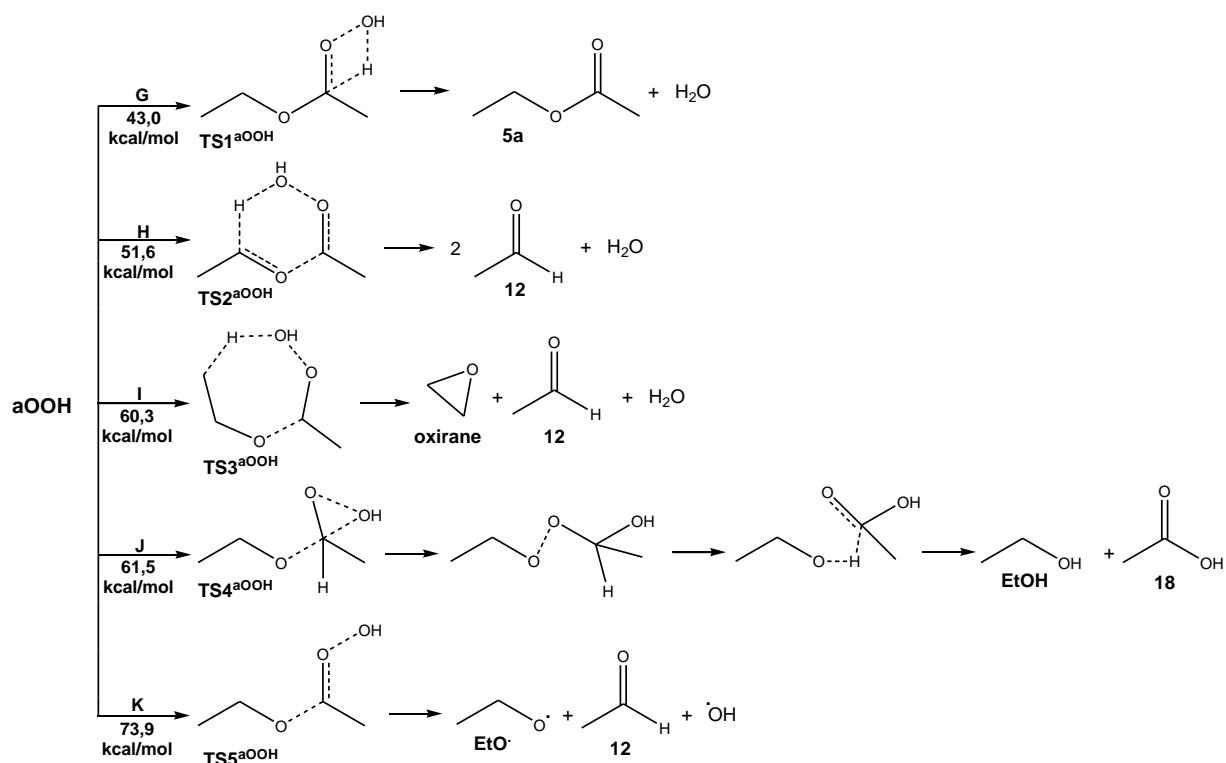


Figure 24. Schéma des voies réactionnelles étudiées pour la décomposition de l'hydroperoxyde **aOOH**.

Pour toutes les réactions considérées, les états de transition présentent une énergie supérieure aux réactifs initiaux. Les voies G, H et I sont des réactions de déshydratation de l'hydroperoxyde : il s'agit des abstractions d'atomes d'hydrogène de la structure moléculaire de **aOOH** de la part du groupement OH de la fonction hydroperoxyde. La réaction G, dans laquelle **aOOH** évolue en acétate d'éthyle (**5a**), produit déjà caractérisé dans l'oxydation du DEE en conditions atmosphériques [3], est la décomposition favorisée parmi les voies réactionnelles identifiées, avec une énergie d'activation de 43 kcal/mol. Les deux autres voies de déshydratation (H et I) sont accompagnées par la fragmentation de la chaîne carbonée et donnent l'acétaldéhyde comme produit principal. La différence d'environ 10 kcal/mol entre les

deux énergies d'activation est encore explicable, en regardant la structure des états de transition (respectivement **TS2^{aOOH}** et **TS3^{aOOH}**, représentés dans le schéma en figure 24), avec des considérations sur la tension de cycle, qui est inférieure dans les cycles à six termes.

Les deux dernières voies réactionnelles étudiées, J et K, sont des décompositions plus compliquées de la structure de l'hydroperoxyde. Dans le cas de la réaction J, par exemple, le groupement OH de l'hydroperoxyde attaque un atome de carbone et affaiblit la liaison C-O. Comme on peut observer (figure 24) la formation de l'éthanol et de l'acide acétique, passe par un complexe activé qui, dans une deuxième étape, se décompose par un transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène, dans les produits. Bien que cette réaction soit fortement exothermique (-74,0 kcal/mol), elle présente, ainsi que la voie K, une énergie d'activation trop élevée pour se produire à des températures usuelles.

Tableau 12. Enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger en kcal/mol) et stabilisation des produits (ΔH en kcal/mol) relatives aux réactifs initiaux pour les chemins en compétition pour la décomposition de aOOH. Les mêmes valeurs calculées par rapport à aOOH figurent entre parenthèses.

RÉACTION	ΔH^\ddagger	ΔH
G	43,0	-118,0 (-76,3)
H	51,6	-95,2 (-53,5)
I	60,3	-61,0 (-19,3)
J	61,5	-115,7 (-74,0)
K	73,9	-1,3 (40,4)

Tous les résultats détaillés jusqu'à présent ont été obtenus avec des calculs DFT en phase gazeuse. L'effet du solvant a été aussi vérifié sur la réactivité des espèces impliquées dans le processus, notamment dans la partie du mécanisme de propagation de chaîne.

3. Effet du solvant

Dans cette étude, le solvant a été modélisé à l'aide de la méthode PCM (*Polarizable Continuum Model*, cf. chapitre 2), dans ce cadre le solvant est traité de façon implicite comme un diélectrique polarisable ($\epsilon_r=4,33$).

La comparaison entre les résultats en phase gazeuse et ceux en solvant obtenus sur les premières étapes des quatre voies de branchement identifiées dans cette étude, est reportée en figure 25.

Le premier point stationnaire du processus est le radical **2a** : l'effet du solvant n'est pas notable pour la stabilisation de cette espèce ($\Delta\Delta H = \Delta H_{\text{gaz}} - \Delta H_{\text{solvant}} = -1,2$ kcal/mol). L'influence est plus importante à partir de la formation du radical peroxyde **3a** ($\Delta\Delta H = -2,9$ kcal/mol). De manière

générale, la prise en compte du solvant stabilise tous les points stationnaires (minima ou états de transition) jusqu'à un maximum de 6,5 kcal/mol pour le radical issu de la réaction d'isomérisation **9a**.

Par ailleurs, la stabilisation est moins importante pour les états de transition que pour les minima : cela implique que les barrières d'activation ne subissent pas de grandes variations entre les calculs réalisés en phase gazeuse et ceux réalisés prenant en compte l'effet du solvant.

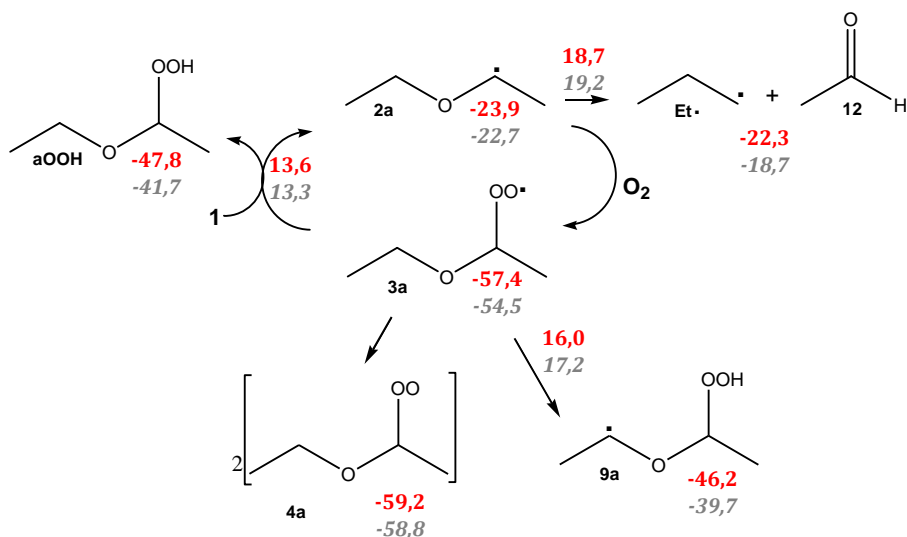


Figure 25. Comparaison entre les ΔH en phase gazeuse (gris) et ceux en solvant (rouge) pour les premières étapes de toutes les voies de branchement de chaîne considérées (les valeurs d'énergie d'activation de chaque processus sont notées sur les flèches de réaction correspondantes).

Bien que le solvant ait une influence plus ou moins importante sur chaque réaction, en regardant le processus dans son ensemble, la réactivité des espèces reste fondamentalement inchangée que le solvant soit ou pas pris en compte.

Pour cela l'approximation « phase gazeuse » a été gardée comme approche principale sur le système en cours d'étude : elle permet d'obtenir des résultats qualitativement et quantitativement comparables à ceux obtenus avec un traitement implicite du solvant, mais avec des temps de calculs moins importants.

4. Discussions des résultats

4.1. Le mécanisme

À partir des résultats des paragraphes précédents, le modèle de mécanisme d'oxydation du DEE présenté en figure 10, déduit des travaux expérimentaux présents dans la littérature, a été « validé » par notre étude théorique systématique et homogène. Cette étude peut être définie systématique parce que toutes les voies réactionnelle envisagées dans la littérature ont été

modélisées. Elle est homogène parce que tous les chemins de réaction possibles ont été traités avec la même méthode afin d'avoir une image claire et non dispersée du mécanisme de réaction. Il semble évident que la compétition entre les différentes voies réactionnelles commence avec la formation du radical **R•** (**2a**). En effet, dans des conditions de concentration d'oxygène dissous très basse (voire nulle) dans le solvant, la décomposition de cette espèce, caractérisée par une constante de vitesse très élevée ($k=1,29s^{-1}$), est la voie de réaction principale et mène à la formation d'acétaldéhyde et, en moindre mesure, de formaldéhyde et d'éthanol.

En présence d'oxygène, le scénario est complètement différent : la production des radicaux peroxyde (**ROO•**, **3a**) devient prépondérante à cause de son exothermicité (-31,8 kcal/mol) et du fait de l'absence de barrière d'activation à franchir pour que cette réaction ait lieu. Les radicaux peroxyde ainsi formés peuvent évoluer selon trois voies réactionnelles différentes en compétition : la production d'hydroperoxydes, l'isomérisation et la dimérisation.

La production d'hydroperoxydes est une réaction endothermique de 12,8 kcal/mol et qui présente une barrière d'activation d'environ 13,3 kcal/mol. Néanmoins, ce processus devient probable dans les conditions de stockage normales en raison du fait que la concentration de DEE est la plus élevée dans le milieu réactionnel considéré. De plus, la décomposition de l'hydroperoxyde **aOOH** permet d'expliquer la production de certains des produits expérimentalement caractérisés (acide acétique, acétaldéhyde, éthanol) [7]. L'isomérisation présente une énergie d'activation comparable à celle de la production d'hydroperoxydes mais aussi une remarquable stabilisation des produits (jusqu'à un maximum de 110,0 kcal/mol pour **11a**). De plus, cette voie réactionnelle permet la production également de quelques produits déjà caractérisés expérimentalement (acétaldéhyde, acide acétique, acide peracétique) [7]. Ces deux voies réactionnelles sont caractérisées par une contribution entropique très différente : si on considère l'énergie libre de Gibbs au lieu de l'enthalpie, la barrière d'activation obtenue est de 23,7 kcal/mol pour la réaction de production d'hydroperoxydes (réaction bimoléculaire) et de 19,3 kcal/mol pour l'isomérisation.

Le dernier chemin de réaction considéré est celui de la dimérisation des radicaux peroxyde et de la décomposition du dimère formé. Cette voie réactionnelle est thermodynamiquement favorisée, avec une stabilisation des produits d'environ 150 kcal/mol pour la décomposition *I* du dimère **4a**, mais très défavorisée en raison des énergies d'activation très élevées par rapport aux autres réactions (la barrière minimale étant égale à 32,3 kcal/mol). De plus les dimérisations sont des réactions bimoléculaires entre deux radicaux peroxyde : leur cinétique est donc fortement influencée par la concentration de **3a** (et **3b**) et par sa diffusion dans le milieu réactionnel. Ce type de réaction a été en effet proposé comme mécanisme principal dans une étude de l'oxydation du DEE en conditions atmosphériques [3], c'est-à-dire à très basse pression et avec l'éther beaucoup moins concentré qu'en phase liquide. En solution, cette voie

réactionnelle peut être considérée comme peu probable. De plus, tous les produits issus, notamment **5a** et **7a**, présentent dans leurs structures le pont étheré, en désaccord avec la plupart des données expérimentales identifiées dans la littérature [7,8].

Ainsi, parmi les voies de branchement, la décomposition du radical **2a** et l'isomérisation du radical peroxyde **3a** sont les réactions déterminantes lors du processus d'oxydation du DEE, en absence et en présence d'oxygène respectivement. La compétition entre ces voies réactionnelles a été aussi traitée d'un point de vue cinétique, en prenant en compte les constantes de vitesse calculées pour les deux réactions différentes.

4.2. Modèle microcinétique des voies en compétition

Bien que la comparaison avec les travaux expérimentaux dans littérature soit difficile, quelques considérations peuvent être faites surtout en regardant le suivi des produits de l'oxydation du DEE en phase gazeuse ($T=426$ K, et concentration de DEE et O_2 en rapport 6/4 dans un réacteur fermé) reporté dans l'article de Waddington du 1959 [7] (figure 5a). Environ 20 minutes après l'injection des réactifs l'acide peracétique et l'acétaldéhyde atteignent un maximum ; ensuite la pression dans le réacteur augmente et la concentration des deux produits décroît jusqu'à zéro pour l'acide peracétique et jusqu'à atteindre un palier aux 2/3 environ de sa valeur maximale pour l'acétaldéhyde. Nos résultats, notamment l'évidence que deux scénarios sont possibles selon la quantité d'oxygène dissous dans le solvant, suggèrent que la voie d'isomérisation, l'unique étudiée permettant la production d'acide peracétique, est fermée après 20 minutes, quand la plupart de l'oxygène a été consommé. De plus, la décroissance de la concentration d'acétaldéhyde jusqu'à environ la moitié de sa concentration maximale, peut indiquer que l'isomérisation et la décomposition de **2a** ont une étape cinétiquement déterminante isoénergétique, l'acétaldéhyde produit dans d'autres chemins réactionnels (comme la décomposition de **aOOH**) étant en quantité négligeable. Cela est en accord avec les énergies d'activation calculées pour les deux voies réactionnelles en considérant la correction due à l'effet du solvant : les énergies libres en solution sont égales à 17,3 kcal/mol pour la réaction de décomposition et à 18,3 kcal/mol pour celle d'isomérisation, comme indiqué sur la figure 25. Ces valeurs d'énergies d'activation ont été utilisées dans l'équation d'Eyring [21] pour calculer les constantes de vitesse des deux processus (à une température de 298,15 K). Ainsi la réaction de décomposition a une constante de vitesse (k_{dec}) de 1,29 s⁻¹ et la réaction d'isomérisation une constante de vitesse (k_{iso}) égale à 0,88 s⁻¹. Cette dernière valeur a été corrigée pour tenir compte de l'effet tunnel (en utilisant la correction de Wigner [33], cf. chapitre 2) : le coefficient de transmission calculé a augmenté la valeur de la constante de vitesse d'un facteur 4.

Les rapports entre les constantes ainsi calculées est en accord, qualitativement, avec les résultats expérimentaux, puisque les deux réactions analysées contribuent de manière quasi égale à la concentration totale de l'acétaldéhyde.

L'évolution des deux constantes de vitesse avec la température a été aussi étudiée dans l'intervalle 280-440 K, comme reporté en figure 26. Dans tout l'intervalle analysé la valeur de k_{dec} reste toujours supérieure à celle de k_{iso} .

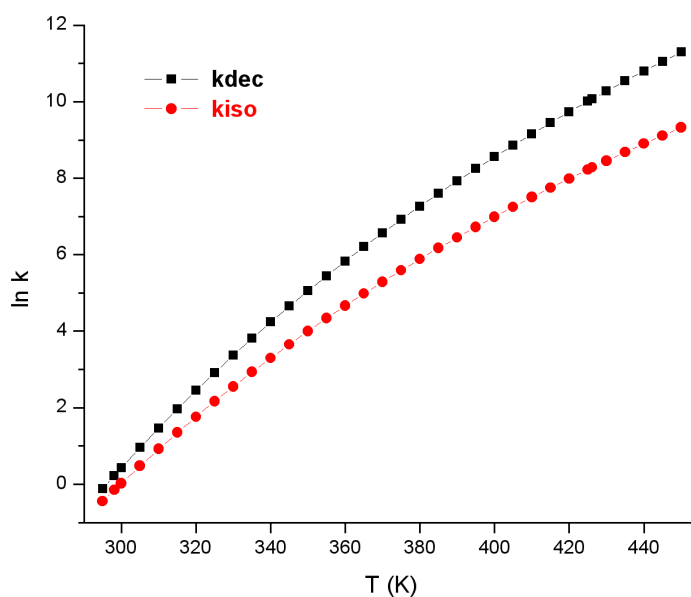


Figure 26. Évolution des constantes de vitesse k_{dec} et k_{iso} avec la température dans l'intervalle compris entre 280 et 440 K.

Les deux réactions sont effectivement en compétition si l'oxygène est présent dans le solvant. Dans cette condition spécifique il faut considérer que, bien que la décomposition de **2a** semble être favorisée par rapport à l'isomérisation, cette voie réactionnelle est réellement en « compétition » avec la réaction exothermique et sans barrière entre le radical $\mathbf{R}\cdot$ et l'oxygène, pour la formation d'un radical peroxyde, qui pourra ensuite s'isomériser.

L'un des objectifs principaux de l'étude mécanistique menée sur l'oxydation du DEE est l'identification des possibles causes de danger liées à ce processus.

4.3. Identification des dangers

L'accidentologie associée à l'utilisation de l'éther diéthylique [5] propose que le danger puisse être surtout attribué à la présence au sein du solvant d'espèces peroxydées qui s'accumulent (à cause d'un haut taux de production ou en raison de l'évaporation du solvant) jusqu'à qu'elles se décomposent de façon soudaine et très exothermique [34].

Au cours de l'étude mécanistique nombreuses espèces peroxydées ont été identifiées. Il s'agit surtout d'hydroperoxydes, notamment le 1-ethoxyéthyl hydroperoxyde (**aOOH**), l'hydroperoxyde d'éthyle (**EtOOH**), l'hydroperoxyéthyle acétate (**11a**) et l'acide peracétique (**24**), qui compte parmi les principaux produit du processus [7].

Faite exception pour **11a**, espèce pour laquelle des voies de décomposition avec des barrières non prohibitives ont été identifiées (avec une énergie d'activation minimale d'environ 30 kcal/mol, tableau 11), les réactions de décomposition étudiées pour **EtOOH** et **aOOH** présentent des barrières d'activation minimales d'environ 45 kcal/mol (tableau 10 et 12 respectivement). Ces valeurs suggèrent une accumulation de ces espèces pendant le processus d'oxydation du DEE. Cela est d'autant plus intéressant à cause du fait que l'hydroperoxyde **aOOH** est produit sur une des voies de réaction principales identifiées pour l'oxydation du DEE : même si son taux de production n'est pas très important (la réaction, si elle est considérée du *pseudo* premier ordre, présente une constante de vitesse de $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), l'accumulation de cette espèce pourrait être la cause majeure d'un risque accidentel.

Une des causes possibles de risque dans la littérature est aussi associée à la présence au sein de la solution de polymères instables de l'hydroperoxyde **aOOH** [10,35]. Cependant, aucune réaction de polymérisation n'a été identifiée au cours de cette étude.

5. Conclusions

Dans ce chapitre, les résultats relatifs à l'étude théorique du processus d'autoxydation de l'éther diéthylique (DEE), réalisée à l'aide de méthodes DFT, ont été présentés.

L'étude a été systématique, sur toutes les voies réactionnelles proposées dans la littérature expérimentale et visait à la compréhension du mécanisme d'oxydation du DEE dans les conditions normales de stockage.

Le mécanisme obtenu peut être résumé par la figure 27. Dans ce schéma, les produits caractérisés expérimentalement issus de chaque chemin réactionnel étudié par modélisation moléculaire sont également indiqués.

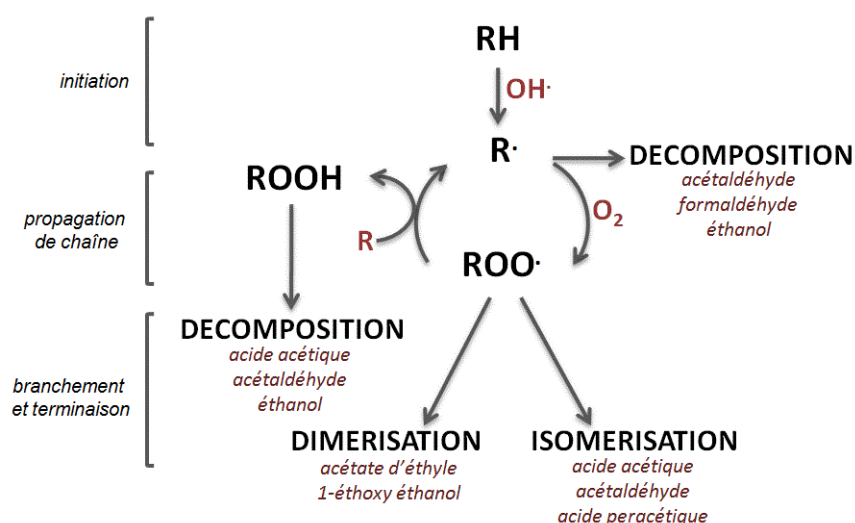


Figure 27. Mécanisme étudié pour l'oxydation du DEE. Les produits formés de chaque voie de branchement sont aussi notés.

Comme pour l'oxydation d'autres systèmes carbonés (les alcanes par exemple [10,11]), le processus se déroule selon un mécanisme de réactions en chaîne constitué d'étapes différentes : initiation, propagation de chaîne, branchement et terminaison.

Quelques considérations peuvent être extraites à partir des résultats obtenus lors de ce travail.

L'étape du processus la plus étudiée en littérature est certainement l'étape d'initiation, mais elle reste aussi la moins connue, surtout en phase liquide. En principe, tous les radicaux présents dans le milieu réactionnel peuvent initier la chaîne radicalaire. Néanmoins, parmi tous les initiateurs testés, le radical hydroxyle semble être le plus efficace (si ce n'est pas l'initiateur, il agira sûrement comme porteur de chaîne). L'initiation par l'oxygène moléculaire (en état de spin triplet), plusieurs fois proposée en littérature comme voie principale d'initiation, présente une énergie d'activation trop élevée pour les conditions de basse température et de phase liquide examinées dans cette étude.

Comme déjà détaillé dans les paragraphes précédents, la réactivité semble être très différente selon les conditions. Un paramètre fondamental est notamment la concentration d'oxygène dissous dans le solvant. En effet, deux scénarios très différents peuvent être décrits : en présence d'oxygène, le radical $R\cdot$ formé pendant l'étape d'initiation, réagit, sans devoir franchir aucune barrière d'activation, avec O_2 pour produire un radical peroxyde $ROO\cdot$ qui peut à son tour s'isomériser ou réagir avec une autre molécule de solvant en produisant l'hydroperoxyde $ROOH$. Si l'oxygène n'est pas présent (ou en faible quantité), la réaction de décomposition du radical $R\cdot$ (cinétiquement favorisée) devient prépondérante. Lors du stockage on peut donc imaginer que le processus d'oxydation de l'éther diéthylique, une fois un radical $R\cdot$ formé, se déroule dans un premier temps (quand l'oxygène est présent dans le récipient de stockage) préférentiellement selon un mécanisme d'isomérisation des radicaux peroxyde formés. En moindre mesure, les radicaux peroxyde formés en présence d'oxygène moléculaire peuvent aussi réagir avec d'autres molécules de solvant pour former de l'hydroperoxyde $ROOH$. Quand l'oxygène est consommé dans le récipient de stockage la décomposition des radicaux $R\cdot$ devient le chemin de réaction prépondérant. Notons par ailleurs que la concentration d'oxygène est renouvelée lors de chaque ouverture des récipients de stockage.

D'un point de vue du danger lié au processus en cours d'analyse, différents hydroperoxydes ont été identifiés. Les calculs réalisés sur les réactions de décomposition du 1-ethoxyéthyl hydroperoxyde ($aOOH$, espèce produite sur l'une des voies réactionnelles principales identifiées pour le DEE) démontrent que les barrières à franchir sont très élevées. Cela suggère une accumulation de cette espèce pendant le processus d'oxydation, et, même si son taux de production n'est pas très important, l'accumulation de cette espèce pourrait être la cause majeure d'un risque accidentel. En effet, rappelons que, d'après la littérature sur l'accidentologie liée à l'utilisation de l'éther diéthylique, le danger d'explosion viendrait de l'accumulation (ou de la concentration lors de procédures expérimentales telle que la distillation) d'espèces peroxydées produites lors du stockage (cf. chapitre 1).

Les résultats présentés dans ce chapitre seront utilisés dans la suite pour le développement d'un modèle cinétique détaillé du processus d'oxydation de l'éther diéthylique. Cela nous permettra de suivre l'évolution de la concentration des principaux produits et réactifs au fil du temps et d'avoir une meilleure connaissance des paramètres réels de risque (tels que la concentration critique de certaines espèces ou le temps nécessaire pour que cette concentration soit atteinte à une température donnée).

Références

- [1] M.P. Ashok, C.G. Saravanan, *Energy Fuels* 21 (2007) 1878.
- [2] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, *Int. J. Global Ener. Issues* 29 (2008) 329.
- [3] J.J. Orlando, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 4189.
- [4] C. Zavala-Oseguera, J.R. Alvarez-Idaboy, G. Merino, A. Galano, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 13913.
- [5] V.J. Karnojitzky, *Chim. Ind.* 88 (1962) 233.
- [6] A.M. Clover, *J. Am. Chem. Soc.* 44 (1922) 1107.
- [7] D.J. Waddington, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 252 (1959) 260.
- [8] A. Lemay, C. Ouellet, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 1316.
- [9] S. Di Tommaso, P. Rotureau, O. Crescenzi, C. Adamo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 14636.
- [10] A. Rieche, R. Meister, *Angew. Chem.* 49 (1936) 101.
- [11] N.A. Milas, *J. Chem. Soc.* 53 (1931) 221.
- [12] K.C. Salooja, *Combust. Flame* 9 (1965) 33.
- [13] A. Fish, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 7 (1968) 45.
- [14] F.P. Tully, A.T. Droege, *Int. J. Chem. Kin.* 19 (1987) 251.
- [15] A. Mellouki, S. Teton, G. Le Bras, *Int. J. Chem. Kin.* 27 (1995) 791.
- [16] T.J. Wallington, S.M. Japar, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 410.
- [17] H. Wieland, A. Wingler, *Liebigs Ann. Chem.* 431 (1923) 301.
- [18] N.N. Semenov, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford University Press, London, 1935.
- [19] E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Taylor & F, Boca Raton, FL, 2005.
- [20] A. Andersen, E.A. Carter, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 9463.
- [21] E. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3 (1934) 107.
- [22] R. Battino, T.R. Rettich, T. Tominaga, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 12 (1983) 163.
- [23] C. Bäcktorp, A. Börje, J.L.G. Nilsson, A.-T. Karlberg, P.-O. Norrby, G. Nyman, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 9549.
- [24] G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- [25] A. Andersen, E.A. Carter, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 1393.
- [26] F. Battin-Leclerc, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 440.
- [27] J. Thamm, S. Wolff, W.V. Turner, W. Thomas, F. Zabel, E.H. Fink, K.H. Becker, *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996) 155.
- [28] H. Yamada, M. Yoshii, A. Tezaki, *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 2773.
- [29] O. Horie, P. Neeb, G.K. Moortgat, *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997) 461.

- [30] A. Andersen, E.A. Carter, *Isr. J. Chem.* 42 (2002) 245.
- [31] P. Aplincourt, M.F. Ruiz-Lopez, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 380.
- [32] M. Szwarc, J. Murawski, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 269.
- [33] E. Wigner, *Z. Phys. Chem. B* (1932) 203.
- [34] J. Lemarquand, J. Triolet, *Cahier de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail* 186 (2002) 5.
- [35] J. Lemarquand, J. Triolet, *Cahier de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail* 186 (2002) 17.

CHAPITRE 4 : OXYDATION DU DEE - MODÈLE CINÉTIQUE

Un processus complexe, tel que l'oxydation d'une espèce chimique, n'est pas représenté d'une façon satisfaisante par une seule réaction. Un mécanisme plus ou moins complexe de réactions élémentaires permet, en effet, d'avoir une meilleure connaissance des différentes voies chimiques mises en jeu dans le processus. De plus, un schéma réactionnel détaillé peut être validé en arrivant à reproduire des phénomènes observés expérimentalement, tels que les délais d'auto-inflammation ou les courbes d'évolution de la concentration des espèces.

Les modèles cinétiques détaillés du processus d'oxydation de l'éther diéthylique ne sont pas nombreux en littérature. Il existe, en particulier, deux études notables, respectivement sur la combustion à basse température et sur la décomposition thermique (pyrolyse) de l'espèce. La première vise à l'analyse et à la reproduction du phénomène de flamme froide observé pendant la combustion de l'éther en conditions de basses températures (entre 430 et 590 K) et pressions (environ 0,4 atm) [1]. Récemment, un autre modèle détaillé a été publié [2] pour l'oxydation et la pyrolyse de l'éther, à une pression comprise entre 1 et 4 atm et dans l'intervalle de température 900 - 1900 K.

Dans ce chapitre, les détails méthodologiques et les résultats de l'étude de cinétique chimique menée afin d'obtenir un modèle détaillé du processus d'oxydation du DEE à basse température seront présentés. Le modèle cinétique, développé et validé sur des données expérimentales obtenues dans la phase gazeuse [3,4], sera aussi utilisé pour vérifier les variations de la réactivité du DEE dans des conditions simulant la phase liquide.

Le travail décrit a été réalisé au sein de l'équipe de Cinétique de Combustion (KinCom) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (ENSIC).

1. Développement d'un mécanisme cinétique détaillé : démarche et outils

La démarche du travail effectué permettant de développer un modèle cinétique détaillé pour le processus d'oxydation de l'éther diéthylique est schématisée en figure 28.

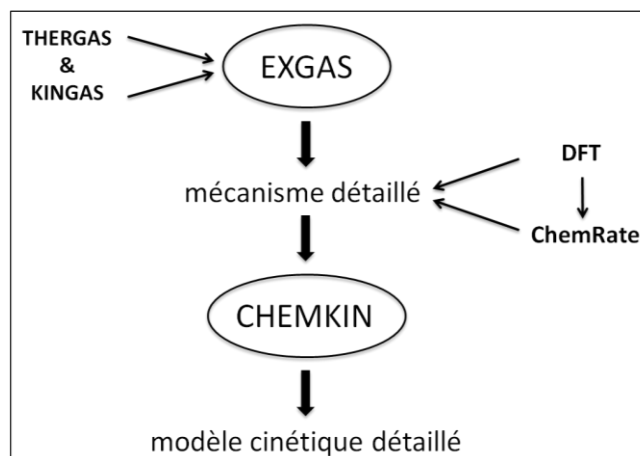


Figure 28. Schéma de la démarche du travail réalisé pour développer un modèle cinétique détaillé du processus.

La première étape a été la génération automatique du mécanisme détaillé du processus d'oxydation du DEE à l'aide du logiciel EXGAS [5]. Ce mécanisme comprend la thermochimie, exprimée sous la forme des 14 coefficients des polynômes NASA [6,7] (voir l'annexe III pour plus de détails), de chaque espèce impliquée dans le processus, obtenue à l'aide du logiciel THERGAS [8] et la cinétique de toutes les réactions considérées (KINGAS [9]). Ces trois logiciels ont été développés au sein de l'équipe KinCom.

L'étape successive est l'intégration des données issues des calculs DFT (cf. chapitre 2 pour la méthode calculatoire, chapitre 3 pour les résultats de l'étude DFT) dans le mécanisme EXGAS, notamment la thermochimie des espèces identifiées au cours de l'étude théorique et la cinétique des réactions étudiées. Le logiciel ChemRate, logiciel libre développé au NIST (National Institute of Standards and Technology) de Gaithersburg (MD - US) [10], a été utilisé pour l'élaboration des données thermochimiques et cinétiques dans un format compatible aux programmes de la bibliothèque CHEMKIN II. En effet le logiciel ChemRate permet, à partir des données contenues dans les fichiers de sortie des calculs effectués avec Gaussian, de sauvegarder les fonctions thermodynamiques des espèces chimiques sous la forme de coefficients des polynômes NASA ainsi que de calculer les constantes de vitesse des réactions impliquées dans le processus.

Toutes ces informations ainsi que la spécification des conditions expérimentales du réacteur que l'on veut reproduire avec la simulation serviront de données d'entrée au logiciel CHEMKIN II [6] pour la génération d'un modèle cinétique détaillé du processus.

Le modèle développé sera ensuite validé en le comparant avec des données expérimentales présentes dans la littérature sur le suivi du processus d'oxydation en phase gazeuse du DEE [4]. Il sera aussi utilisé pour essayer de prédire le comportement de l'éther dans des conditions simulant la phase liquide (basse température et haute pression) et des conditions normales de stockage du composé.

Les différentes étapes de cette démarche et les résultats obtenus seront détaillés dans la suite du chapitre.

1.1. Génération automatique du mécanisme

La première étape pour l'obtention d'un modèle cinétique décrivant un processus chimique, est, comme déjà souligné, la production d'un mécanisme réactionnel le plus détaillé possible. La nécessité de produire des mécanismes toujours plus précis et complets a rendu le développement de systèmes informatiques capables d'en automatiser l'écriture indispensable.

Parmi les différents systèmes de génération automatique de mécanismes cinétiques détaillés, le programme EXGAS [5], développé à l'ENSIC de Nancy au sein de l'équipe KinCom du LRGP a été choisi.

Les travaux visant la génération automatique de mécanismes ont débuté, dans cette équipe, par la mise au point d'un générateur de mécanisme primaire de pyrolyse dans les années 1980 [11]. Les travaux de thèse de Muller [12] et de Bloch-Michel [9] ont ensuite conduit au développement, respectivement, des deux logiciels basés sur les méthodes d'additivité des groupes de Benson [13]: THERGAS [8], pour l'estimation de données thermochimiques, et KINGAS [9], pour l'estimation de données cinétiques. À partir de ces travaux, le logiciel EXGAS [5] a été développé pour la génération de mécanisme de pyrolyse et d'oxydation des alcanes, des alcènes, des cycloalcanes et des éthers. Ce logiciel, validé sur différents systèmes moléculaires [14-17], comprend un générateur de mécanismes primaires détaillés, un générateur de mécanismes secondaires globalisés et une base de réactions. Il permet l'estimation de toutes les données thermodynamiques (calculées par le logiciel THERGAS) et cinétiques (calculées par le logiciel KINGAS, ou bien déduites de données cinétiques publiées) mises en jeu. De plus, EXGAS écrit le mécanisme dans le format nécessaire à son utilisation par les logiciels contenu dans la bibliothèque CHEMKIN II [6].

Mécanisme EXGAS

Le mécanisme généré par EXGAS se compose de trois différentes parties : un mécanisme primaire, un mécanisme secondaire et une base de réactions.

Le *mécanisme primaire* comprend les réactions élémentaires, unimoléculaires et bimoléculaires, relatives à la consommation des espèces données en entrée du générateur EXGAS. Les réactifs de départ et les radicaux qui en sont issus sont considérés comme espèces primaires. Ces réactifs sont soumis aux règles chimiques choisies par l'utilisateur (on choisit de ne pas considérer les réactions peu probables pour le composé étudié, par exemple la chimie des alcynes dans le cas de l'oxydation du DEE) et toutes les réactions élémentaires possibles sont écrites

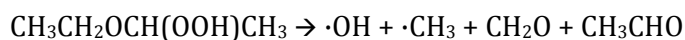
systématiquement. Les produits primaires formés sont globalisés (*lumped*) : les isomères présentant la même formule brute et les mêmes groupements fonctionnels sont écrits sous une formule unique, pour que le nombre d'espèces considérées dans le mécanisme ne s'accroisse pas trop, tout en décrivant correctement la réactivité globale. Tout réactif est soumis à chacune des réactions possibles (selon les règles chimiques choisies) et la réaction est écrite si l'espèce identifiée 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.

Quel que ce soit le réactif étudié, certains processus élémentaires primaires sont toujours considérés dans la génération du mécanisme primaire, à savoir :

- *amorçage unimoléculaire* impliquant la rupture d'une liaison C-C
 ex. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot + \cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$
- *amorçage bimoléculaire* avec l'oxygène
 ex. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot + \cdot\text{OOH}$
- *addition de radicaux sur l'oxygène*
 ex. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3$
- *isomérisation* des radicaux alkyles et peroxydes
 ex. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3 \rightarrow \cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$
- *décomposition des radicaux par β -scission* impliquant la rupture d'une liaison C-C ou C-O (ou C-H à hautes températures)
 ex. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$
- *décomposition en éthers cycliques* de certains radicaux
 ex. $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{O})_2\text{CHCH}_3 + \cdot\text{OH}$
- *oxydation* des radicaux alkyles avec formation d'alcène
 ex. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \cdot\text{OOH}$
- *métathèse* par arrachage d'un atome d'hydrogène de la part d'un radical sur un réactif primaire
 ex. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
- *dismutation* de radicaux peroxyde avec $\cdot\text{OOH}$ impliquant la perte du caractère radicalaire des deux réactifs
 ex. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{O}_2$

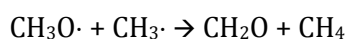
Le *mécanisme secondaire* comprend les réactions de consommation des produits du mécanisme primaire. Certaines voies réactionnelles mises en jeu dans ce mécanisme peuvent être globalisées, c'est-à-dire qu'elles regroupent dans un seul processus une succession d'étapes

élémentaires de décomposition des produits primaires. Un exemple de réaction globalisée est reporté ci-dessous : il s'agit de la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$.

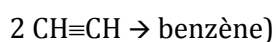


Enfin, la *base de réactions C₀-C₆* se compose de deux parties différentes : la première (C₀-C₂) [18] comprend toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires entre espèces qui contiennent au plus deux atomes de carbone et pour lesquelles les données cinétiques sont issues de la littérature. La deuxième (C₃-C₆) [19] rend compte de la formation de composés aromatiques à six atomes de carbone, tels que le benzène, à partir des petites espèces insaturées, ainsi que de leur décomposition.

(exemple de réaction contenue dans la base C₀-C₂)



exemple de réaction contenue dans la base C₃-C₆



Toutes les données issues du mécanisme ainsi généré serviront de base pour le développement d'un modèle cinétique détaillé du processus étudié.

1.2. Développement du modèle cinétique

La élaboration d'un modèle cinétique à l'aide des programmes de la bibliothèque CHEMKIN II nécessite non seulement un mécanisme réactionnel très détaillé, mais aussi des données expérimentales fiables (par exemple en termes, de suivi de l'évolution des espèces produites) sur lesquelles le mécanisme puisse être vérifié et ajusté. De plus, une définition claire des conditions expérimentales à reproduire (volume, pression, température, concentration de produits...) est aussi indispensable pour choisir le modèle de réacteur nécessaire pour la simulation dans la bibliothèque CHEMKIN II (à chaque modèle de réacteur correspond, en effet, un programme spécifique dans le package).

Toutes les informations nécessaires comme données d'entrée input pour une simulation avec un des programmes de CHEMKIN II (mécanisme réactionnel et conditions expérimentales) se traduisent dans deux fichiers d'entrée différents : un fichier binaire correspondant au mécanisme détaillé du processus et un fichier dans lequel les conditions de fonctionnement du réacteur sont spécifiées. Un schéma de fonctionnement de CHEMKIN II est reporté sur la figure 29.

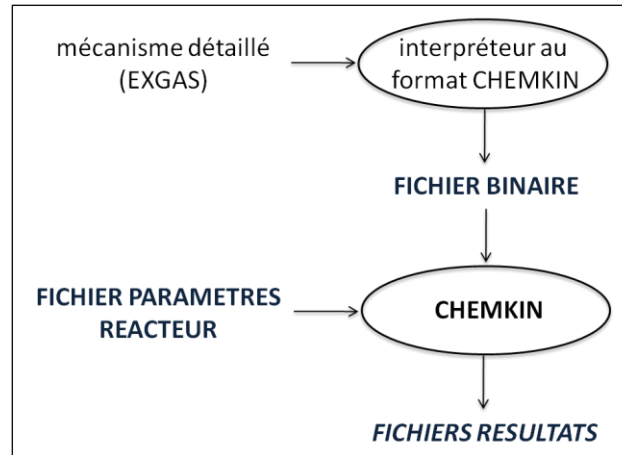


Figure 29. Schéma de fonctionnement de CHEMKIN II.

Résultats expérimentaux à reproduire

Comme déjà souligné, les travaux concernant l'étude de l'oxydation du DEE dans la littérature ne sont pas nombreux. De plus, aucune étude ne traite ce processus dans des conditions où l'éther diéthylique est en phase liquide et à température ambiante. C'est donc un article sur l'oxydation gazeuse de l'éther diéthylique qui a été choisi comme référence pour le développement du modèle cinétique du processus.

Il s'agit notamment de l'étude expérimentale de l'oxydation gazeuse à basse température d'un mélange de DEE et d'oxygène réalisé en réacteur fermé par Waddington en 1959 [3].

Dans cette expérience, les réactifs sont mélangés dans un réacteur en Pyrex fermé et suspendu dans un four thermostaté à la température de 153°C. Les paramètres suivis par l'auteur pendant un temps d'environ 40 minutes, sont la variation de pression totale du réacteur et la pression partielle de différents composés caractérisés en tant que produits principaux du processus. Dans la figure 30a le suivi des produits tracé pour l'oxydation d'un mélange gazeux de DEE et d'oxygène, à une pression partielle de 150 et 100 mm respectivement est reporté.

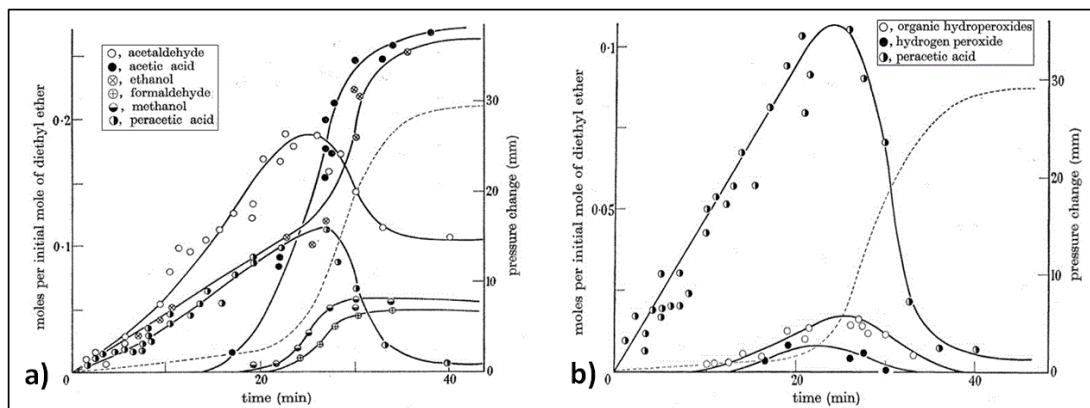


Figure 30. Suivi des produits (a) et des peroxydes (b) formés lors de l'oxydation d'un mélange gazeux de DEE (150 mmHg) et d'oxygène (100 mmHg) à 153°C [3].

Les premiers produits caractérisés sont l'acétaldéhyde, l'éthanol et l'acide peracétique. La concentration de ces trois produits, calculée comme nombre de moles de produit par moles initiales de DEE, augmente régulièrement jusqu'à 25 minutes de réaction. Les trois courbes atteignent un maximum (acétaldéhyde et acide peracétique) ou un point d'inflexion (éthanol) entre 25 et 30 minutes. Les trois autres produits caractérisés commencent à être produits autour de 15 minutes pour l'éthanol et de 20 minutes pour le méthanol et le formaldéhyde. Toutes les courbes atteignent un palier entre 30 et 40 minutes de réaction.

La présence de peroxydes (acide peracétique, hydroperoxydes organiques et H₂O₂) est aussi mise en évidence dans cette étude, comme reporté en figure 30b. Les courbes représentant les hydroperoxydes organiques et le peroxyde d'hydrogène présentent des allures comparables : la production des deux espèces commence entre 10 (hydroperoxydes) et 12 minutes (peroxyde d'hydrogène) et elle atteint un maximum à environ 25 minutes pour l'hydroperoxyde et à environ 20 minutes pour le peroxyde d'hydrogène. Les deux produits sont complètement consommés.

La variation de la pression totale dans le réacteur (représentée par la ligne pointillée dans les deux graphiques) est égale à 30 mmHg (0,04 atm).

Conditions d'entrée

Le programme SENKIN (*transient closed homogeneous reactor*) de la bibliothèque CHEMKIN II [6] a été choisi pour les simulations. Il permet de résoudre numériquement le système d'équations constitué des bilans de matière et d'énergie en réacteur fermé (voir annexe III pour plus de détails).

Un *fichier paramètres* d'input typique pour ce programme se compose de différentes lignes représentées dans le tableau suivant :

Tableau 13. Données d'input présentes dans le *fichier paramètres* d'une simulation SENKIN.

CONV	condition imposée de volume constant
TEMP	température initiale (K)
PRES	pression initiale (atm)
VOL	volume (ml)
REACTn	n lignes avec la concentration des n réactifs d'entrée en fractions molaires
TIME	temps de séjour (s)
DELT	intervalle de temps à considérer entre deux analyses (s)
SFLR	valeur minimale du pourcentage massique de chaque espèce
ATOL et RTOL	valeurs seuil de tolérance absolue et relative, indicateurs de la précision du calcul
QLOS	perte thermique du réacteur (cal/s)
AROP	calcul de la vitesse de production de chaque espèce (fichier d'output <i>Vitesse</i>)
TRA	définition des espèces dont on veut suivre la variation de concentration tout au long du temps de séjour (reportée dans le fichier d'output <i>Trace</i>)
END	fin du fichier

Afin de reproduire les conditions expérimentales de Waddington, les paramètres suivants ont été choisis pour les simulations :

- une température de 426 K
- une pression totale initiale de 0,33 atm (la somme des pressions partielles des réactifs initiaux)
- un mélange de DEE et d'oxygène en concentration respectivement de 0,6 et 0,4, exprimée en termes de fractions molaires,
- un temps de séjour de 1800 s (30 minutes).

2. Résultats des simulations SENKIN

Les résultats des simulations réalisées afin de développer un modèle cinétique détaillé de l'oxydation du DEE en phase gazeuse sont discutés dans cette section. La validation du modèle obtenu sera également discutée dans la suite.

2.1. Simulations sur le mécanisme réactionnel généré par EXGAS

La première simulation a été réalisée à partir du mécanisme réactionnel tel que généré par EXGAS (299 réactions et 147 espèces).

Pour comparer les valeurs expérimentales et celles issues des simulations, la sélectivité (rapport entre la concentration relative $C(x)$ de chaque espèce produite et la somme des concentrations de toutes les espèces présentes dans la mélange à un temps donné) a été utilisée.

Les valeurs de concentration des outputs SENKIN sont données en fractions molaires ; pour passer à la même unité de concentration que dans les graphiques expérimentaux, la concentration du produit x sera égale à :

$$C(x) = \frac{n(x)}{n(DEE)_i} \quad \Rightarrow \quad C(x) = \frac{\chi(x)}{\chi(DEE)_i} \cdot \frac{P_{tot}}{P_{tot_i}}$$

avec $n(x)$, nombre de moles de x , $n(DEE)_i$ nombre de moles initiales de DEE, χ , fractions molaires et P_{tot} et P_{tot_i} respectivement pression totale finale et initiale.

Le premier fait remarquable est qu'avec ce mécanisme, la réactivité en termes de température de déclenchement du processus, est très mal reproduite. En effet, aucune réactivité n'est observée dans les conditions de l'expérience de référence. Ainsi, pour observer la réactivité du mélange DEE/O₂ à des temps de séjour similaires à ceux de Waddington, l'augmentation de la température jusqu'à 470 K (197°C) est nécessaire. Elle est donc bien au-delà de la température à laquelle les résultats de référence ont été produits (426 K), mais très éloignée aussi de la plage

de températures (155-175°C [3,4]) indiquée comme adaptée aux mesures de l'oxydation du DEE dans la littérature expérimentale (cf. chapitre 3). À ce propos, en effet, Lemay et Ouellet [4] affirment que, dans les conditions de pression et concentration des réactifs choisies dans leur étude, « La réaction est mesurable dans un intervalle de températures restreint ; en dessous de 155°C, elle est trop lente, au-dessus de 175°C, elle est trop rapide et tend à dégénérer en flamme froide ». Néanmoins, il faut aussi remarquer que dans l'expérience de Waddington, la température enregistrée est celle du four thermostaté dans lequel le réacteur est placé. Le fait de ne pas connaître exactement la température du réacteur lors de l'expérience de Waddington induit une grande incertitude sur la température effective du mélange de réactifs.

Notons que la sélectivité calculée des produits dans le mélange final (à 475 K), présentée dans le tableau 14, n'est pas très cohérente avec les résultats expérimentaux [3].

Tableau 14. Modèle EXGAS : comparaison entre la sélectivité du mélange des produits d'oxydation du DEE obtenue par simulation SENKIN à T=475 K et t=1800 s et celle du suivi des produits expérimental (figure 30a). C(x) est égale à la concentration des espèces produites exprimée comme moles de produit x par moles de DEE initiales.

PRODUITS	C(x)	SÉLECTIVITÉ calc	SÉLECTIVITÉ exp
formaldéhyde	$8,50 \cdot 10^{-2}$	52,9%	5,7%
acétaldéhyde	$5,58 \cdot 10^{-2}$	34,8%	18,2%
méthanol	$1,97 \cdot 10^{-2}$	12,3%	7,4%
éthanol	$2,82 \cdot 10^{-5}$	0,0%	28,7%
acide acétique	0	0,0%	31,4%
acide peracétique	$7,92 \cdot 10^{-7}$	0,0%	8,6%

Comme on peut le voir, le produit majoritaire issu de ce mécanisme est le formaldéhyde qui, dans le graphique de Waddington (figure 30a), n'est qu'un produit secondaire : il atteint à un temps de 30 minutes un palier à une concentration de 0,05 (moles par mole de DEE initiales). L'éthanol et l'acide acétique, produits majoritaires dans l'expérience de Waddington, sont très mal reproduits au cours de cette simulation. En effet, l'éthanol serait présent en concentrations très faibles (en concentration de l'ordre de 10^{-5} moles par mole de DEE initiales). L'acide acétique, lui, n'est même pas identifié comme espèce produite dans le processus.

Il convient de noter que les modèles cinétiques détaillés générés automatiquement par EXGAS ont été validés pour des conditions de combustion ($\sim 550 \text{ K} < T < 2000 \text{ K}$). Il n'est donc pas surprenant d'observer des différences importantes entre les résultats expérimentaux et les simulations réalisées dans ces travaux dans des conditions d'oxydation à basse température. En effet, dans des conditions de combustion aux températures indiquées, les voies réactionnelles prépondérantes sont surtout celles menant à la décomposition des espèces moléculaires et radicalaires. Il est donc probable que le décalage observé dans la comparaison entre les sélectivités expérimentales des produits et celles issues de la simulation SENKIN sur le

mécanisme réactionnel généré par EXGAS, soit dû au fait que ce dernier mécanisme ne prend pas en compte des réactions importantes pour une description correcte du processus d'oxydation du DEE.

2.2. Simulation sur le mécanisme EXGAS modifié par ajout des données DFT

De nombreuses modifications ont été apportées au mécanisme réactionnel EXGAS pour améliorer le modèle cinétique afin de mieux décrire la réactivité du processus.

La correction majeure au modèle a été l'intégration dans le mécanisme EXGAS de toutes les données thermodynamiques (pour les espèces, sous la forme des 14 coefficients des polynômes NASA) et cinétiques (pour les réactions) obtenues par calcul DFT dans l'étude mécanistique décrite dans le chapitre précédent. Toutes les modifications apportées au mécanisme EXGAS peuvent être résumées en trois points :

- la thermochimie de toutes les espèces impliquées dans le mécanisme étudié et obtenue par calcul DFT a été ajoutée ;
- la cinétique de toutes les réactions entrant en jeu dans le mécanisme étudié et déjà définies dans le mécanisme EXGAS a été modifiée : les constantes de vitesse ont été calculées à partir des barrières d'activation obtenues par les calculs DFT, dans la forme d'une loi d'Arrhenius à trois paramètres en ajoutant, si nécessaire, la correction due à l'effet tunnel (cf. chapitre 2) ;
- des réactions ont été ajoutées au mécanisme EXGAS avec une cinétique calculée à l'aide de la chimie théorique ou bien reprise à partir d'études déjà publiées en littérature. Les voies réactionnelles ajoutées sont essentiellement des réactions de décomposition (par réactions moléculaires ou radicalaires) d'espèces et des métathèses de radicaux sur des produits ou des intermédiaires de réaction (par exemple sur l'hydroperoxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$) qui n'étaient pas prises en compte dans le mécanisme généré par EXGAS.

Toutes les modifications réalisées afin d'obtenir le mécanisme final (355 réactions et 158 espèces), ainsi que les réactions les plus importantes entrant en jeu dans le modèle cinétique, sont détaillées dans le tableau figurant en annexe III.

2.3. Comparaison avec les données expérimentales de Waddington

Le modèle cinétique issu des données obtenues par calculs DFT dans l'étude mécanistique menée, reproduit d'une façon nettement meilleure à la fois la réactivité du mélange DEE/O₂ et la sélectivité des produits principaux. En effet, pour un temps de séjour de 30 minutes, la consommation quasi-totale de l'oxygène est observée ainsi que la conversion d'environ la moitié

de la quantité initiale de DEE (figure 31). Ces résultats sont obtenus à une température de 432 K, supérieure de 6 degrés par rapport à l'expérience de Waddington (donc dans le domaine d'incertitude de température de l'expérience). En effet, en choisissant des températures de simulation plus basses (entre 426 K et 432 K), le processus d'oxydation n'est pas encore déclenché au temps de séjour de 30 minutes pris comme référence.

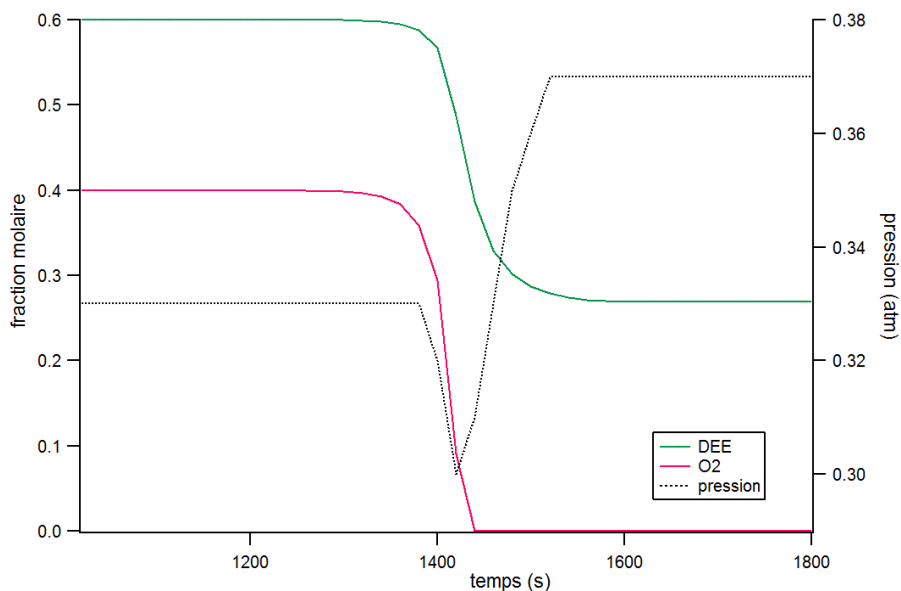


Figure 31. Mécanisme EXGAS modifié : évolution des fractions molaires de DEE et oxygène et de la pression totale à T=432 K.

Rappelons que, la température donnée dans le travail expérimental de référence [3] est celle du four thermostaté dans lequel le réacteur est suspendu : aucune indication n'est donnée sur la température à l'intérieur du réacteur ni sur son éventuelle adiabaticité. Pour cela, les phénomènes d'échange de chaleur ont été pris en compte à travers l'introduction de pertes thermiques à la paroi avec un coefficient de $3 \cdot 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ comme suggéré dans la littérature [20].

Le saut de pression de 0.04 atm enregistré par les expérimentateurs est ainsi bien reproduit par le modèle. Dans le profil de la pression, une diminution de la pression totale du réacteur est également observée en correspondance avec le début de la consommation d'oxygène : ce comportement a été observé par Waddington, mais pour des mélanges de DEE et O₂ pauvres en oxygène.

Sélectivité

Une nette amélioration est également observée dans la sélectivité calculée pour le mélange de produits. En effet, tous les produits principaux expérimentalement caractérisés dans l'article de

référence sont présents dans le mélange avec une concentration relative qui peut être jugée satisfaisante (cf. tableau 15).

Tableau 15. Modèle EXGAS modifié : comparaison entre la sélectivité du mélange des produits d'oxydation du DEE obtenue par simulation SENKIN à T=432 K et t=1800 s et celle du suivi des produits expérimentaux (figure 30a). C(x) est égale à la concentration des espèces produites exprimée comme moles de produit x par moles de DEE initiales.

PRODUITS	C(x)	SÉLECTIVITÉ calc	SÉLECTIVITÉ exp
formaldéhyde	$1,77 \cdot 10^{-2}$	5,9%	5,7%
acétaldéhyde	$7,52 \cdot 10^{-2}$	25,0%	18,2%
méthanol	$4,55 \cdot 10^{-2}$	15,1%	7,4%
éthanol	$3,17 \cdot 10^{-2}$	10,5%	28,7%
acide acétique	$8,93 \cdot 10^{-2}$	29,6%	31,4%
acide peracétique	$4,19 \cdot 10^{-2}$	13,9%	8,6%

L'acide acétique, qui, dans le mécanisme généré par EXGAS n'était même pas défini, est parfaitement reproduit dans ce modèle (son pourcentage étant calculé à 29,6% au lieu de 31,4%). Cependant, une difficulté du modèle dans la détermination des concentrations relatives des alcools est encore observée : le méthanol est toujours en excès alors que l'éthanol est en défaut par rapport à la sélectivité expérimentale.

Evolution de la concentration des espèces

L'évolution des concentrations des espèces tout au long du temps de séjour, est reportée sur le graphique de la figure 32 (les concentrations ne sont pas normées comme dans l'article de Waddington au nombre de moles initiale de DEE).

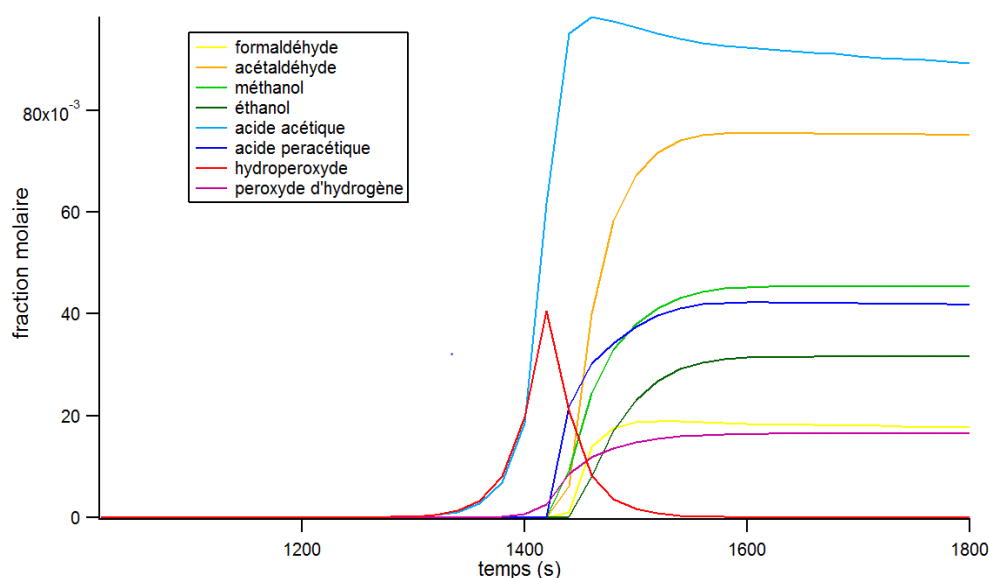


Figure 32. Mécanisme EXGAS modifié : évolution de la concentration des produits à T=432 K.

Des différences apparaissent entre le suivi des produits expérimentaux présenté dans l'article de Waddington et celui issu du mécanisme élaboré. Tout d'abord, la réactivité est moins graduelle : contrairement aux expérimentateurs qui observent la production de certains produits principaux (notamment l'acétaldéhyde, l'éthanol et l'acide peracétique) à partir du mélange initial des deux réactifs, dans le modèle développé la production d'espèces issues de la décomposition du DEE démarre autour de 1300 s (22 minutes environ).

La mauvaise reproduction de la réactivité du mélange dans la première partie du processus, peut s'expliquer par les observations faites par Waddington au cours de son étude. En effet, en discutant les résultats obtenus dans son expérience, il divise le processus en deux phases distinctes. Dans la première phase, correspondant au temps d'induction, il observe une concentration croissante d'acétaldéhyde, d'acide peracétique et d'éthanol qui coïncide avec une augmentation de la pression totale dans le réacteur. Cette première étape du processus n'est pas bien reproduite par le modèle cinétique probablement parce que, les réactions entrant en jeu dans cette phase, sont surtout des réactions qui adviennent aux parois du réacteur. Cette hypothèse est réaliste étant donnée l'influence de la surface du réacteur sur la réactivité totale enregistrée dans cette étude expérimentale. L'auteur a notamment observé que la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de la surface du réacteur.

Malheureusement, dans le modèle cinétique développé, les réactions en phases hétérogènes entre la solution et la surface du réacteur n'ont pas été prises en compte.

Une autre différence remarquable est que tous les produits dans le modèle cinétique, sauf l'acide acétique, atteignent un palier sur des concentrations croissantes : la consommation de certaines espèces (notamment celles de l'acétaldéhyde, de l'acide peracétique et du peroxyde d'hydrogène) observée par les expérimentateurs n'est donc pas reproduite par le modèle.

Concernant les espèces peroxydées, notons que l'hydroperoxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ (en rouge sur le graphique de la figure 32) a une évolution différente par rapport aux autres produits. Sa production commence, en effet, dès le mélange initial des réactifs, atteint un maximum à un temps de séjour d'environ 25 minutes de réaction et est ensuite complètement consommé. Cette évolution est en accord avec les résultats expérimentaux (figure 30b). La quantité relative de l'hydroperoxyde par rapport à celle de l'acide peracétique au point de production maximale des deux composés est, par contre, beaucoup plus élevée dans les résultats de la simulation SENKIN (les deux concentrations sont égales au point de maximum) que dans le suivi expérimental des produits (figure 30b, dans ce cas les deux concentrations sont en rapport 1 à 6).

Flux des produits

Pour ce qui concerne les réactions entrant en jeu dans la production des espèces discutées auparavant, l'analyse des données contenues dans l'un des fichiers d'output d'une simulation SENKIN (le fichier *Vitesse*) permet de déduire le schéma réactionnel du processus d'oxydation de l'espèce étudiée. Dans le fichier *Vitesse*, en effet, les réactions responsables de la production et de la consommation de chaque espèce impliquée dans le processus d'oxydation, sont rassemblées. Le schéma réactionnel déduit est très intéressant parce qu'il permet d'identifier, parmi les centaines de réactions contenues dans le mécanisme généré automatiquement par EXGAS, les voies réactionnelles les plus importantes entrant en jeu dans le processus. De plus, cela permet aussi une comparaison directe avec les résultats mécanistiques obtenus grâce à l'étude de modélisation moléculaire effectuée sur le processus et décrits auparavant (cf. chapitre 3) en ajoutant des informations complémentaires de type quantitatif.

Le schéma des réactions entrant en jeu au début de la consommation d'oxygène, déduit par les données contenues dans le fichier *Vitesse* de la simulation SENKIN à 432 K, est représenté en figure 33 (le pourcentage relatif de consommation du réactif dû à la même réaction est indiqué sur chaque flèche de réaction).

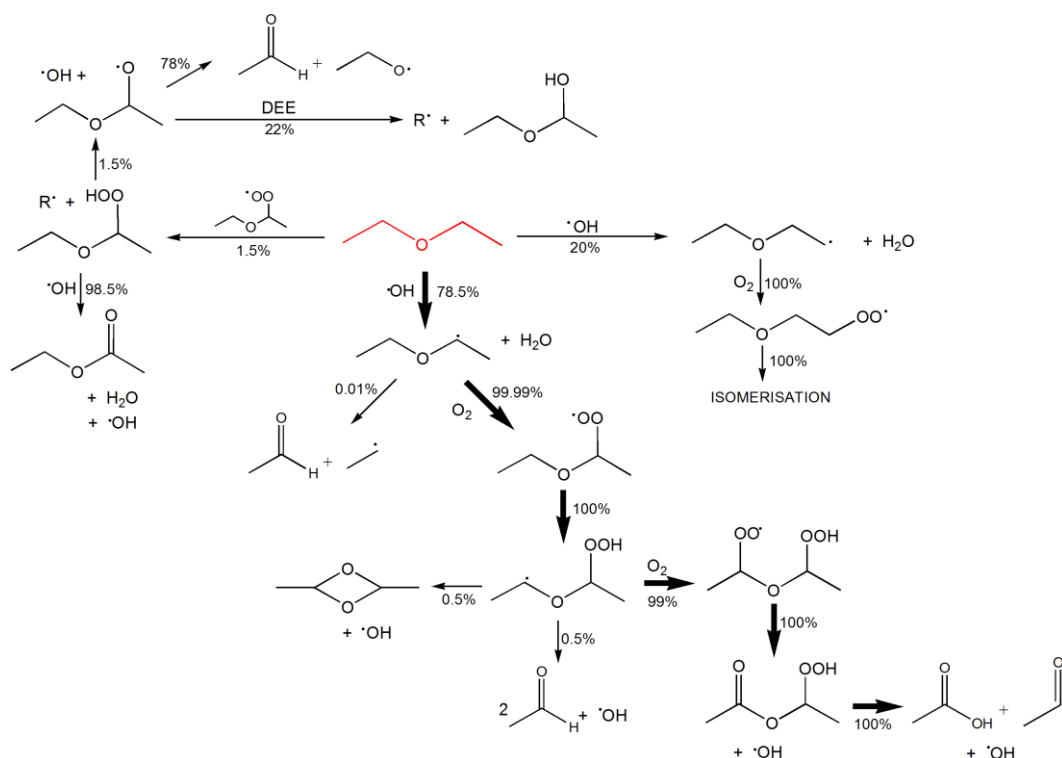


Figure 33. Flux des produits de l'oxydation gazeuse du DEE à 432 K au début de la consommation d'O₂.

L'analyse des flux montre que la consommation du DEE vient majoritairement de la métathèse du radical ·OH sur l'éther (98,5 %) sur les deux sites possibles de la molécule déjà identifiés lors

de l'étude mécanistique du processus d'oxydation de l'éther. Comme attendu (cf. chapitre 3) l'abstraction de l'atome d'hydrogène est favorisée sur le carbone en position vicinale par rapport à l'oxygène (avec un pourcentage de 78,5 %, le restant 20 % concerne l'arrachage sur le groupement méthyle terminal). L'unique autre radical contribuant à la consommation du réactif par métathèse, de manière très inférieure par rapport à $\cdot\text{OH}$, est le radical peroxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3$ (1,5 %). Cette métathèse conduit à la formation de l'hydroperoxyde correspondant.

Concernant la suite du mécanisme, dans les conditions analysées (au début de la consommation d'oxygène), à partir de la production du radical $\text{R}\cdot$, les voies impliquant O_2 sont toujours favorisées par rapport aux décompositions unimoléculaires. Cela est en accord avec les résultats obtenus grâce à l'étude mécanistique effectuée (cf. chapitre 3). Lors de cette étude de modélisation moléculaire, en effet, il a été possible de conclure que les deux voies réactionnelles majoritaires pendant le processus d'oxydation de l'éther diéthylique sont la décomposition du radical $\text{R}\cdot$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot$ et l'isomérisation du radical peroxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3$. Il a été aussi démontré que ces deux réactions ne sont pas en compétition directe mais elles sont prioritaires dans les deux différents scénarios possibles pendant le processus d'oxydation du DEE : respectivement la décomposition du radical $\text{R}\cdot$ est favorisée en absence d'oxygène, l'isomérisation du radical peroxyde le devient en présence d'oxygène. Quant à la production d'hydroperoxydes par métathèse du radical peroxyde sur le DEE, dans la figure 33 il semble évident que cette voie réactionnelle n'est pas la préférentielle : 1,5 % seulement du DEE est, en effet, consommé par cette réaction. De même avait été observé lors de l'étude de modélisation moléculaire par la comparaison des constantes de vitesse des voies réactionnelles en compétition.

2.4. Validation du modèle cinétique : comparaison avec les données expérimentales de Lemay

Le modèle cinétique développé à partir du suivi des produits principaux de l'oxydation gazeuse du DEE aux conditions précédemment spécifiées [3] a ensuite été testé sur d'autres résultats expérimentaux présents dans la littérature. En particulier, la validation du modèle a été réalisée à partir du suivi des pressions partielles d'oxygène, d'acides et de peroxydes enregistrées pendant l'oxydation lente de l'éther diéthylique, reportée dans l'article de Lemay et Ouellet [4].

L'expérience reportée dans cet article est tout à fait comparable à celle de Waddington [3]. Il s'agit, en effet, du suivi de l'oxydation de l'éther, en mélange équimoléculaire avec l'oxygène, dans un réacteur fermé suspendu dans un four thermostaté à 168°C (441 K). À cette

température d'analyse, les auteurs observent l'évolution des produits reportée dans la figure 34. Les acides et les peroxydes concernés ne sont pas spécifiés.

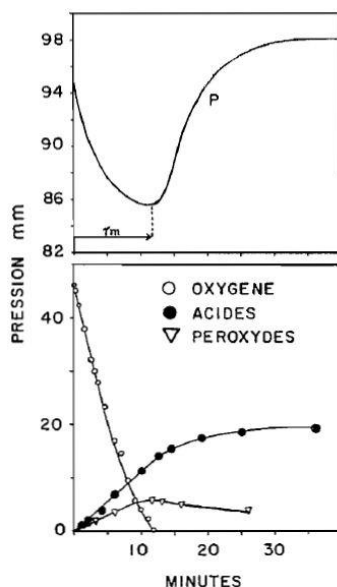


Figure 34. Courbes de l'évolution de la pression totale et des pressions partielles au cours de l'oxydation à 441 K d'un mélange équimoléculaire de DEE et d'oxygène.

Dans cette étude, l'oxygène présent dans le réacteur est complètement consommé à un temps de réaction de 10 minutes. Les acides et les peroxydes sont produits dès le mélange des réactifs et atteignent, respectivement, un palier autour de 25 minutes et un maximum vers 12 minutes.

Afin de reproduire ces conditions expérimentales, les paramètres de simulation suivants ont été choisis :

- une température de 441 K
- une pression totale initiale de 0,13 atm (la somme des pressions partielles des réactifs initiaux)
- un mélange équimoléculaire de DEE et d'oxygène (0,5 et 0,5 en termes de fractions molaires)
- un temps de séjour de 1800 s (soit 30 minutes)

Les résultats obtenus en termes d'évolution des concentrations des produits sont reportés dans la figure 35, ainsi que les courbes expérimentales.

Comme déjà obtenu dans la comparaison entre l'évolution des concentrations des produits issus du modèle cinétique et les données expérimentales de Waddington, un décalage entre la réactivité expérimentale et celle issue du modèle est observé. En effet, la réactivité du mélange commence dans le modèle 10 minutes après la réactivité observée expérimentalement par Lemay et Ouellet et à une température de 445 K au lieu de 441 K. Par contre, les courbes ont des allures tout à fait comparables, même si la réactivité pendant le temps d'induction est mal

reproduite (comme déjà discuté dans le cas précédent) et si l'évolution des concentrations est moins graduelle par rapport à celle enregistrée dans l'étude expérimentale de référence.

Le modèle reproduit correctement la sélectivité du mélange de produits obtenue à partir des conditions d'entrée (température et richesse initiale en oxygène) complètement différentes par rapport à celles ayant servi à la mise en place du modèle cinétique. Le modèle cinétique développé est donc satisfaisant et validé pour l'oxydation de l'éther diéthylique dans des conditions de phase gazeuse. Ceci est remarquable compte-tenu des incertitudes expérimentales (température exacte dans le réacteur) et de la non spécification d'hydroperoxydes et acides.

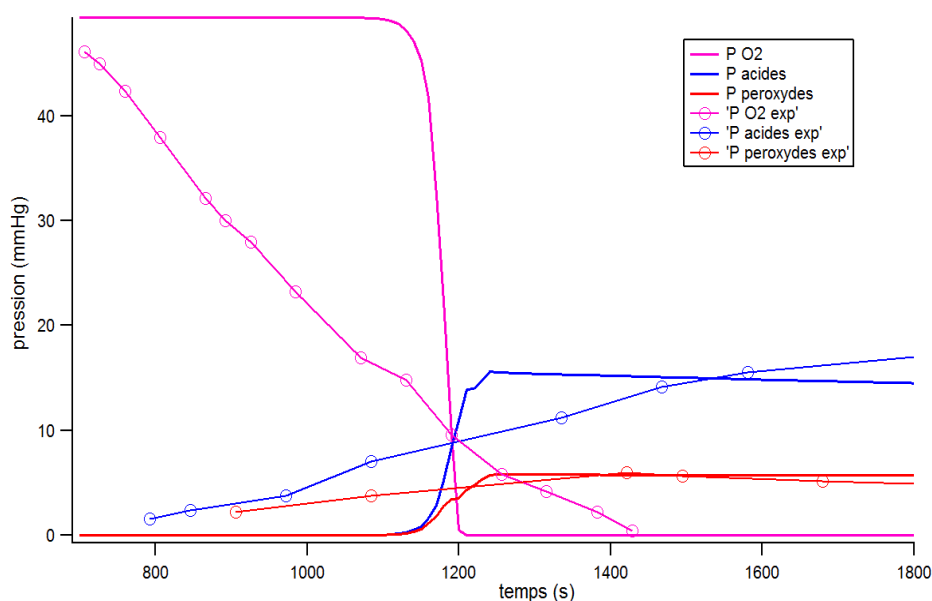


Figure 35. Validation du mécanisme EXGAS modifié : évolution des pressions partielles de l'oxygène, des acides et des peroxydes à $T=445$ K. Les courbes expérimentales ont été décalées d'environ 10 minutes pour faciliter la comparaison avec les courbes issues du modèle cinétique.

Les simulations présentées jusqu'ici sur l'oxydation du DEE ont toutes été réalisées en phase gazeuse et à des températures comprises entre 150 et 170°C. Cela est surtout dû au manque de résultats expérimentaux dans la littérature de ce processus dans des conditions de phase liquide et à basse température (le point d'ébullition de l'éther étant de 34°C).

Néanmoins, la prédiction de l'évolution des produits principaux issus de ce processus et la détermination des causes principales de danger dues à l'oxydation du DEE lors d'un stockage prolongé, restent l'objectif principal du développement du modèle cinétique détaillé du processus.

3. Oxydation du DEE dans des conditions simulant la phase liquide

L'étape suivante de l'étude a été de tester l'applicabilité du modèle cinétique (développé pour l'oxydation en phase gazeuse de l'éther) dans des conditions, notamment de pression et de température, se rapprochant le plus possible de la phase liquide. Dans ce but, les tests ont été réalisés à des températures les plus proches possibles de 298 K et à la pression de 2000 atm, sur un mélange très pauvre en oxygène, le rapport entre la fraction molaire du DEE et celle de O₂ étant 0,9/0,1.

Le changement des conditions initiales de simulation a un effet particulièrement évident sur la température : plus la température initiale est basse plus le temps de séjour nécessaire pour le déclenchement du processus est long. En effet, pour des températures proches de 25°C, des temps de séjour de l'ordre de 10⁸ secondes doivent être atteints pour observer la consommation du DEE.

3.1. Simulations de l'oxydation du DEE à haute pression et à 310 K

Le premier résultat concluant, en termes de convergence du modèle et de consommation totale de DEE et d'oxygène à la fin du temps de séjour considéré, a été obtenu à la température de 310 K. L'évolution des concentrations de DEE et d'oxygène ainsi que le profil d'évolution de la pression totale du réacteur aux conditions indiquées (T=310 K, P=2000 atm, DEE et oxygène en rapport 0,9/0,1) sont reportés en figure 36.

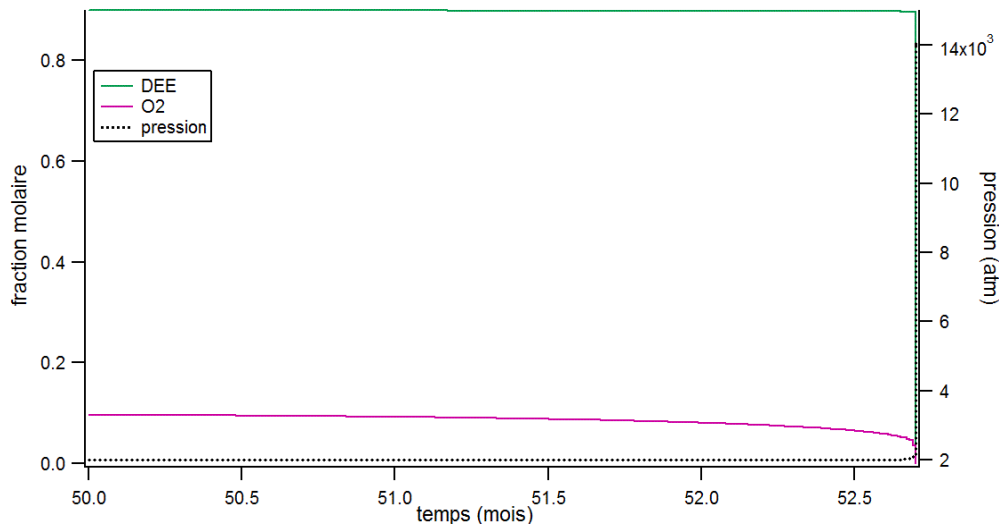


Figure 36. Simulation de l'oxydation du DEE à haute pression : évolution des concentrations de DEE et d'oxygène et du profil de pression totale (T=310 K).

Dans ce cas la réactivité du mélange DEE/O₂ est beaucoup plus graduelle par rapport à celle observée dans les conditions de phase gazeuse déjà discutées (cf. figure 31). La consommation d'oxygène commence à partir d'un temps de séjour d'environ 50 mois et celle du DEE débute un

mois après. Pour atteindre la consommation totale, à la fois d'oxygène et de DEE, un temps de séjour de 53 mois environ est nécessaire : à ce temps, en effet, une chute soudaine des deux concentrations accompagnée d'une remarquable augmentation de pression et de température (avec un saut d'environ 500 degrés) sont observées. Le modèle simule donc l'effet d'une explosion. Pour identifier les espèces responsables d'un tel phénomène, l'évolution de la concentration des produits principaux du processus identifiés jusqu'à présent a été suivie tout au long du temps de séjour ainsi que celle du peroxyde d'hydrogène et de l'hydroperoxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$. Les allures les plus intéressantes permettant de comprendre le phénomène observé sont celles de l'évolution des concentrations de l'hydroperoxyde et de l'acide peracétique, représentées dans la figure 37 (en figure 38 la même évolution est suivie sur une échelle logarithmique).

En effet, à partir d'un temps de séjour de 49 mois, une augmentation très régulière de la concentration de l'hydroperoxyde suivie de sa consommation soudaine (entre 52 et 53 mois) est observée. La chute de la concentration de l'hydroperoxyde coïncide avec l'augmentation de la concentration de l'acide peracétique et avec le saut de température de 500 degrés environ. L'échelle logarithmique (figure 38) rend l'augmentation de la concentration de l'acide peracétique plus évidente : en effet, elle augmente de quatre unités logarithmiques (10^{-16} - 10^{-12}) et le maximum de concentration de cette espèce correspond à l'emballement du processus d'oxydation.

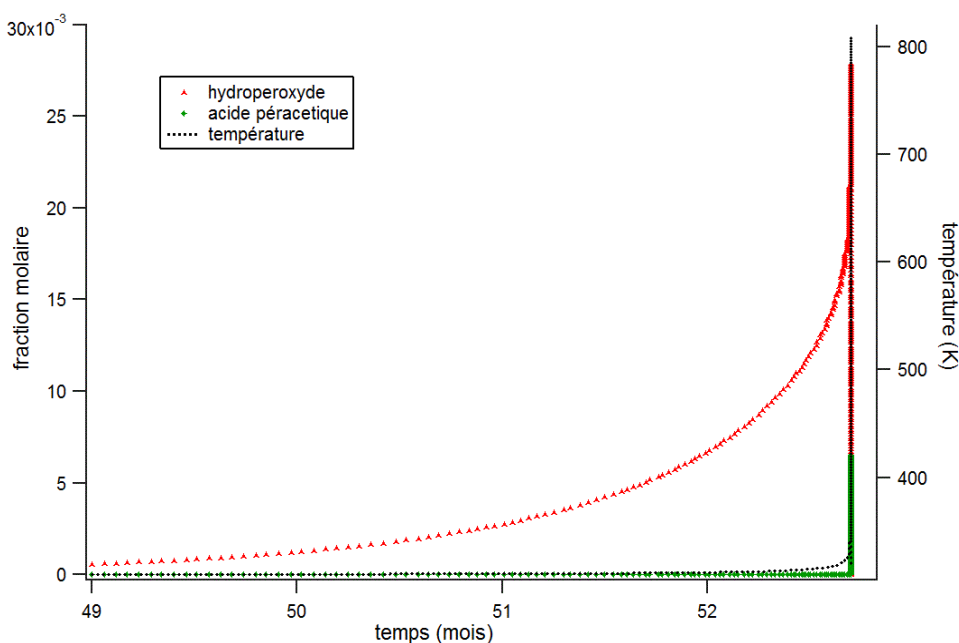


Figure 37. Simulation de l'oxydation du DEE à haute pression : évolution des concentrations de l'hydroperoxyde et de l'acide peracétique ainsi que de la température (la température initiale de la simulation est 310 K).

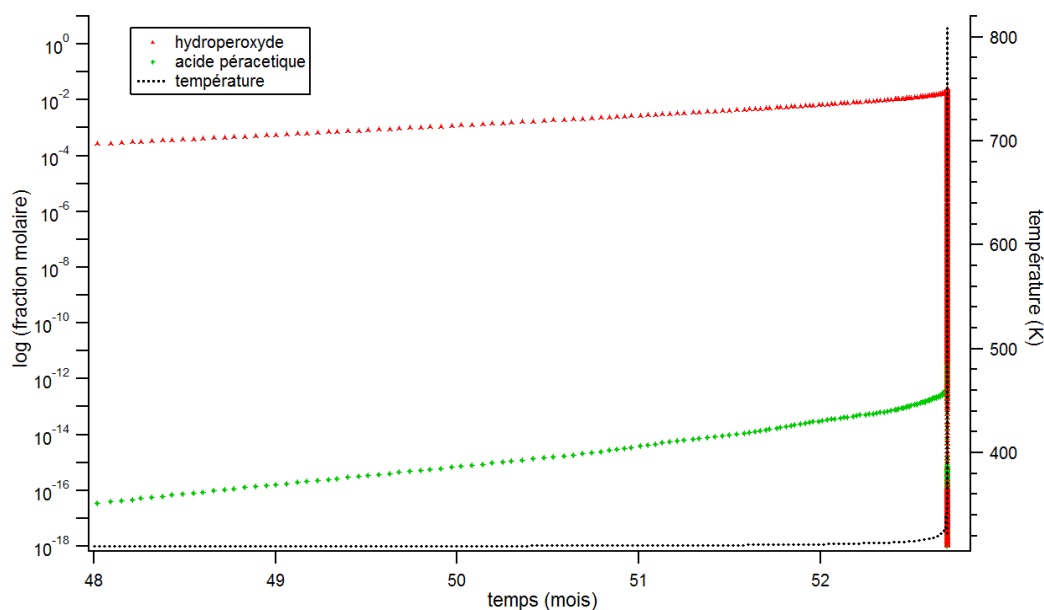


Figure 38. Simulation de l'oxydation du DEE à haute pression : évolution des concentrations de l'hydroperoxyde et de l'acide péraétique en échelle logarithmique.

Flux des produits

Le mécanisme réactionnel élaboré à partir des flux de produits contenus dans le fichier d'analyse de la vitesse de production et de consommation des espèces est reporté dans la figure 39.

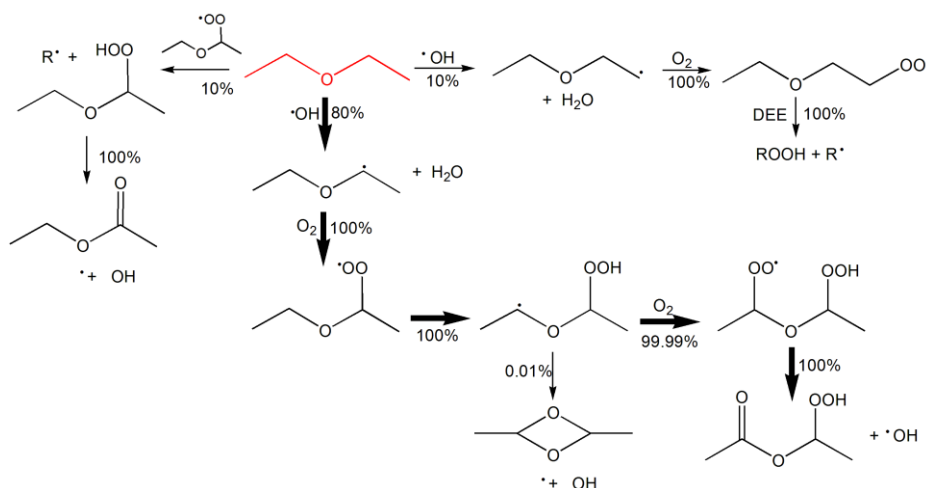


Figure 39. Flux des produits de l'oxydation du DEE à haute pression et à 310 K au début de la consommation de l'oxygène.

Dans ce cas également, l'analyse des flux de produits confirme que la voie de consommation principale du DEE est la métathèse du radical $\cdot\text{OH}$ sur l'éther (90 %). Le radical peroxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3$ contribue à la consommation du DEE par métathèse et de manière importante par rapport au cas de phase gazeuse précédemment analysé : cette voie réactionnel présente en effet un pourcentage de 10 % (à plus haute température et plus basse pression, sa

contribution a été quantifiée à 1,5 %). Dans la suite du mécanisme, comme dans les autres conditions étudiées, les voies impliquant la réaction avec de l'oxygène moléculaire sont prépondérantes par rapport aux décompositions des espèces.

Le phénomène d'explosion lié à la présence de peroxydes, notamment de l'acide peracétique et de l'hydroperoxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$, dans le mélange de produits d'oxydation de l'éther diéthylique, a donc été caractérisé. L'influence de quelques paramètres expérimentaux a ensuite été testée sur le processus. Malheureusement, ni l'effet de la concentration d'oxygène, ni celui de la pression sur la réactivité du mélange n'ont pu être vérifiés, à cause de problèmes de convergence du modèle cinétique à la moindre variation dans le choix des paramètres initiaux. Cela est encore une fois probablement dû au fait que le logiciel n'est pas optimisé pour des simulations de basse température et pour des temps de séjour très longs. Néanmoins, des résultats concluants ont été obtenus pour les simulations du processus à différentes températures.

3.2. Influence de la température sur l'oxydation du DEE à haute pression

Des simulations à différentes températures sur un mélange d'éther et d'oxygène, respectivement en concentration de 0,9 et 0,1 en fractions molaires, ont été réalisées, afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur le temps de séjour nécessaire à l'emballement du processus. L'évolution de la concentration de l'hydroperoxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ obtenue à des températures différentes est reportée dans les figures 40 et 41.

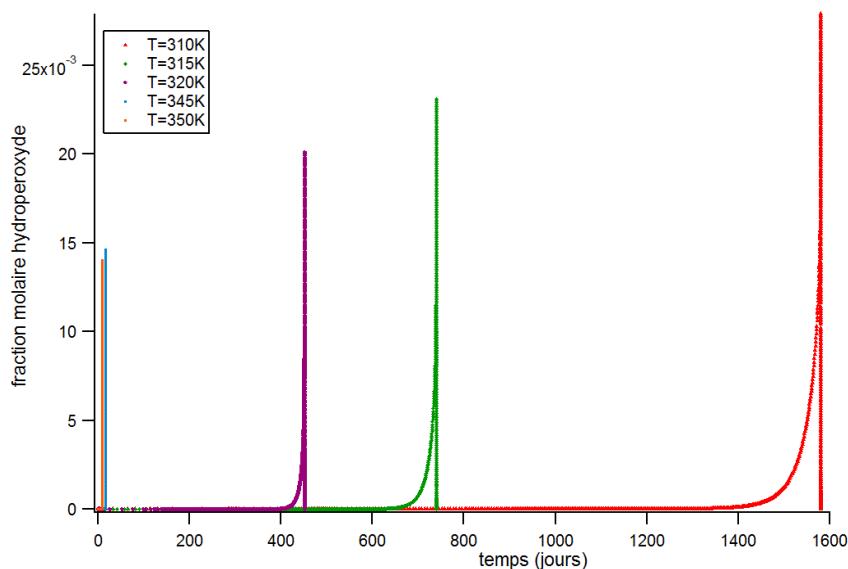


Figure 40. Influence de la température sur l'évolution de la concentration de l'hydroperoxyde. Les courbes sont obtenues à 310, 315, 320, 345 et 350 K.

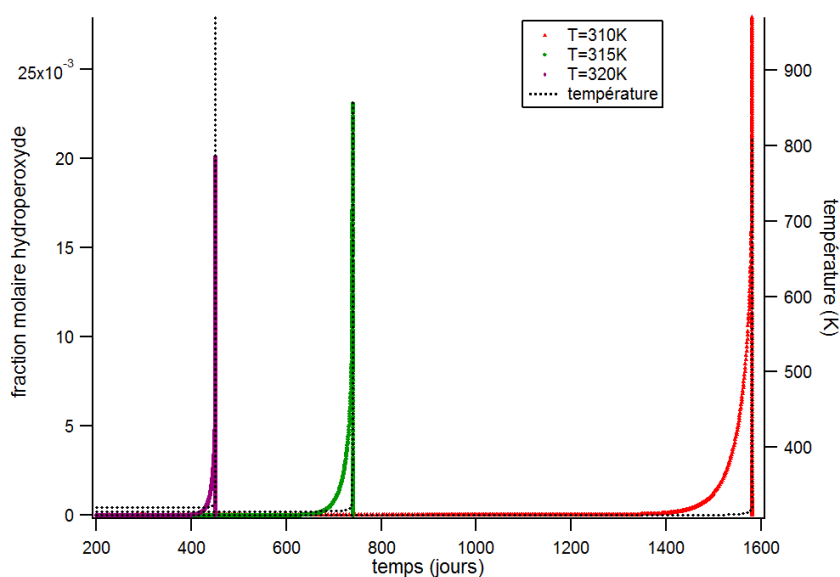


Figure 41. Évolution de la concentration de l'hydroperoxyde à trois différentes températures et sauts de température correspondants.

Comme cela était prévisible, la température joue un rôle fondamental sur la réactivité du mélange. En effet, si à une température de 310 K il faut atteindre un temps de séjour d'environ 50 mois (soit environ 1600 jours ou 5 ans) pour observer le saut de température et de pression dans le réacteur, une augmentation de température de seulement 10 degrés raccourci le temps nécessaire à un an environ. À la dernière température étudiée, 350 K, le temps de séjour pour que l'explosion se produise est réduit à 15 jours. L'évolution de la concentration de l'hydroperoxyde et le saut de température correspondant sont reportés pour les températures de 310, 315 et 320 K dans la figure 41. Les courbes indiquent que plus la température de la simulation est élevée, moins l'hydroperoxyde est concentré. Cette concentration, par contre, augmente moins graduellement avec l'augmentation de la température et le saut de température est plus important, c'est-à-dire que l'accumulation de peroxydes est plus rapide et le phénomène d'explosion plus violent et soudain.

Limites du modèle

Il est nécessaire de remarquer que la démarche utilisée pour développer le modèle cinétique décrit dans ce chapitre, présente des limites. Tout d'abord, comme déjà discuté auparavant, le modèle cinétique a été comparé, ajusté et validé sur des données expérimentales présentant des incertitudes difficiles à évaluer (sur les températures à l'intérieur du réacteur, par exemple, dans les expériences de Waddington et Lemay, ou encore l'absence d'informations, dans les mêmes études, sur l'adiabaticité des réacteurs utilisés). De plus, dans le modèle cinétique développé, des données issues de la littérature et des données (à la fois thermodynamiques et cinétiques) calculées à l'aide de la méthode DFT coexistent : l'incohérence de ces données engendre

sûrement des erreurs (notamment sur l'évolution des concentrations des espèces) encore une fois non évaluables. Néanmoins, l'approximation la plus importante est réalisée lors de l'extrapolation des résultats du modèle cinétique dans des conditions de haute pression simulant la phase liquide. Notons, en effet, que les calculs DFT ont tous été réalisés en phase gazeuse en utilisant l'approximation des gaz parfaits pour calculer toutes les grandeurs thermodynamiques.

4. Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la description de l'élaboration d'un modèle cinétique détaillé pour le processus d'oxydation de l'éther diéthylique.

Le modèle a été obtenu en essayant de reproduire le suivi des produits de l'oxydation gazeuse du DEE à la température de 153°C (dans un mélange de DEE et d'oxygène de 0,6 et 0,4 en fractions molaires), reporté dans l'article de Waddington [3]. Le mécanisme réactionnel utilisé pour développer le modèle cinétique détaillé a été obtenu en intégrant au mécanisme généré automatiquement par le logiciel EXGAS, les données thermodynamiques et cinétiques issues des calculs DFT réalisés et présentés dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Ce modèle reproduit correctement la sélectivité du mélange des produits principaux après un temps de séjour de 30 minutes (à une température et un temps de réaction supérieures respectivement de 6 degrés et 4 minutes environ par rapport à l'étude expérimentale de référence [3]). Concernant l'évolution des concentrations des produits dans le mélange, les courbes obtenues avec le mécanisme considéré n'ont pas les mêmes allures par rapport aux courbes expérimentales correspondantes : la réactivité détectée par les expérimentateurs dans les 10 premières minutes du processus n'est pas reproduite par le modèle. Cela est probablement dû à des réactions de parois non prises en compte dans le modèle cinétique élaboré.

Pour ce qui concerne le mécanisme réactionnel, le développement du modèle cinétique du processus d'oxydation du DEE confirme les résultats obtenus grâce à l'étude de modélisation moléculaire. Il est ici important de noter qu'à partir des deux différentes approches utilisées (modélisation moléculaire et cinétique), en effet, les mêmes conclusions peuvent être tirées, à savoir :

- l'initiateur le plus efficace pour le processus d'oxydation du DEE est le radical hydroxyle ;
- les deux voies réactionnelles préférentielles sont l'isomérisation du radical peroxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3$ en présence d'oxygène et la décomposition du radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot$ en absence d'oxygène ;
- la production de l'hydroperoxyde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ n'est pas la voie de réaction principale lors de l'oxydation du DEE.

Le modèle cinétique développé a été validé sur un deuxième suivi de produits de l'oxydation gazeuse du DEE présent en littérature [4]. Bien que le modèle ait été obtenu avec des conditions d'entrée différentes, notamment en termes de température, pression et richesse du mélange en oxygène (dans ce cas, la quantité de DEE et d'oxygène est égale), il reproduit correctement, avec un écart de 4 degrés et 10 minutes environ (la température et le temps de réaction sont encore une fois supérieurs dans la simulation que dans l'étude expérimentale de référence), l'allure et la sélectivité des courbes expérimentales reportées par les auteurs [4], à l'exception, encore une fois, des 10 premières minutes de réaction.

L'objectif principal de ce travail de développement d'un modèle cinétique étant la prédiction de l'évolution des produits principaux issus de l'oxydation du DEE et la détermination des causes principales de danger dues à ce processus sur des temps de stockage longs et en phase liquide, le modèle obtenu et validé en phase gazeuse a été utilisé pour une extrapolation à basse température et à haute pression (conditions simulant la phase liquide). Dans ce but, les simulations ont été réalisées à des températures proches de 300 K et les autres paramètres calculatoires (notamment la pression et le temps de séjour) ont été ajustés afin de reproduire le comportement de l'éther en phase liquide. Pour des temps longs de séjour, à des températures très proches de 25°C et pour un mélange très pauvre en O₂, le caractère explosif de l'éther dû à l'accumulation de peroxydes, notamment de l'hydroperoxyde principal (CH₃CH₂OCH(OOH)CH₃) et de l'acide peracétique est observé. En particulier, une explosion a été observée, pour une température initiale de 310 K (37°C, la première température à laquelle des résultats concluants ont été obtenus à cause de problèmes de convergence du modèle à la moindre variation des paramètres d'entrée) pour un temps de séjour d'environ 52 mois.

L'influence de la température sur le temps nécessaire à l'occurrence de cette explosion, a également été vérifiée.

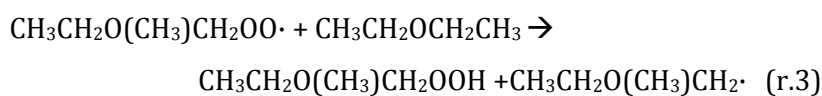
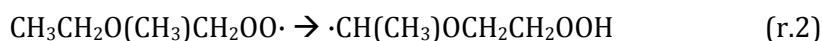
Bien que le phénomène d'explosion dû à l'accumulation de peroxydes soit qualitativement bien décrit par le modèle cinétique développé, le décalage observé entre la réactivité enregistrée expérimentalement dans les deux études citées [3,4] et celle issue du modèle, ne nous permet pas d'affirmer que le phénomène est aussi bien reproduit d'un point de vue quantitatif, surtout en termes de temps de séjour.

Références

- [1] J.F. Griffiths, T. Inomata, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 3153.
- [2] K. Yasunaga, F. Gillespie, J.M. Simmie, H.J. Curran, Y. Kuraguchi, H. Hoshikawa, M. Yamane, Y. Hidaka, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 9098.
- [3] D.J. Waddington, Proc. R. Soc. London, Ser. A 252 (1959) 260.
- [4] A. Lemay, C. Ouellet, Can. J. Chem. 33 (1955) 1316.
- [5] V. Warth, F. Battin-Leclerc, R. Fournet, P.-A. Glaude, G.M. Côme, G. Scacchi, Comput. Chem. 24 (2000) 541 - 560.
- [6] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, *CHEMKIN II. A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of a Gas-phase Chemical Kinetics*, Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B, 1993.
- [7] S. Gordon, B.J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations* - NASA SP-273, 1971.
- [8] C. Muller, V. Michel, G. Scacchi, G.M. Come, J. Chim. Phys. 92 (1995) 1154.
- [9] V. Bloch-Michel, *Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine - ENSIC Nancy, 1995.
- [10] <http://kinetics.nist.gov/chemrate/>, NIST (National Institute of Standards and Technology), Gaithersburg (MD - US) [septembre 2011].
- [11] L. Haux, P.Y. Cunin, M. Griffiths, G.M. Côme, J. Chim. Phys. 82 (1985) 1027.
- [12] C. Muller, *Logiciels de calcul de grandeurs thermochimiques de molécules et de radicaux libres en phase gazeuse*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine - ENSIC Nancy, 1987.
- [13] S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd Ed., John Wiley & Sons Ltd, New York, 1976.
- [14] B. Sirjean, F. Buda, H. Hakka, P.-A. Glaude, R. Fournet, V. Warth, F. Battin-Leclerc, M.F. Ruiz-Lopez, Proc. Combust. Inst. 31 (2007) 277.
- [15] F. Buda, R. Bounaceur, V. Warth, P.-A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, Combust. Flame 142 (2005) 170.
- [16] S. Touchard, F. Buda, G. Dayma, P.-A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, Int. J. Chem. Kin. 37 (2005) 451.
- [17] P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, B. Judenherc, V. Warth, R. Fournet, G.M. Come, G. Scacchi, C.M. Dagaut P, Combust. Flame 121 (2000) 345.
- [18] P. Barbé, F. Battin-Leclerc, G.M. Côme, J. Chim. Phys. 92 (1995) 1666.
- [19] R. Fournet, J.C. Baugé, F. Battin-Leclerc, Int. J. Chem. Kin. 31 (1999) 361.
- [20] R. Porter, P.-A. Glaude, F. Buda, F. Battin-Leclerc, Energy Fuels 22 (2008) 3736.

CHAPITRE 5 : OXYDATION D'ÉTHERS ALIPHATIQUES

L'étude mécanistique et cinétique menée au cours de cette thèse sur l'oxydation du DEE a démontré, à partir de l'exploration de toutes les voies réactionnelles proposées dans la littérature, la coexistence, lors de ce processus, de trois chemins réactionnels différents en compétition (selon les conditions analysées, notamment en termes de richesse en oxygène du mélange initial de réactifs) : la décomposition (par β -scission) du radical $R\cdot$ (r.1), l'isomérisation du radical peroxyde $ROO\cdot$ (r.2) et la production d'hydroperoxydes par métathèse du radical peroxyde sur une molécule de solvant (r.3).



En considérant le mécanisme d'oxydation identifié pour le DEE et schématisé en figure 42 comme prototype du comportement chimique d'une classe entière de composés, une étude systématique de ce processus, réalisée également à l'aide de la DFT, a été menée sur un groupe de 13 éthers aliphatiques (diversement branchés) représentés dans le tableau 16 pour vérifier si les résultats obtenus pour le DEE sont transposables à des éthers différents.

Les enthalpies d'activation et de réaction des trois voies réactionnelles en compétition précédemment citées, ont été calculées pour tous les éthers analysés.

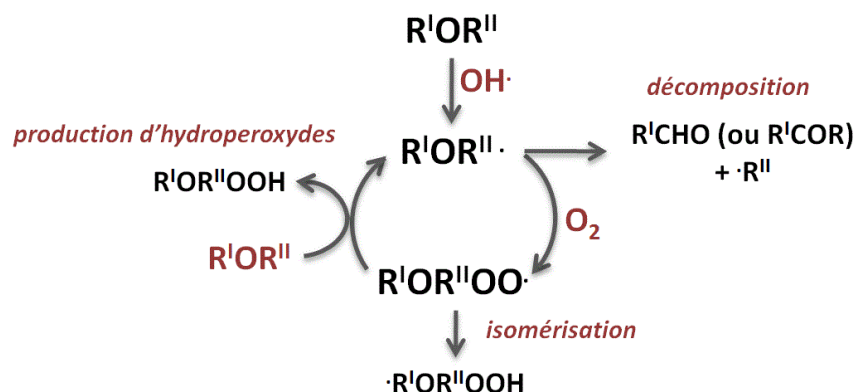


Figure 42. Schéma général du mécanisme proposé pour l'oxydation des éthers $\text{R}'\text{OR}''$.

Une telle généralisation du mécanisme réactionnel pour l'oxydation des éthers aliphatiques pourrait, en effet, permettre de prédire la nature des produits principaux du processus pour chaque éther et d'évaluer le risque lié à son oxydation sans nécessiter une étude mécanistique détaillée. Cela est d'autant plus intéressant d'un point de vue de l'analyse du risque accidentel lié à l'utilisation de substances chimiques, si on considère que les éthers comptent parmi les groupements chimiques les plus aisément oxydables. La plupart des molécules présentant, comme le DEE, dans le règlement CLP la mention de danger supplémentaire EUH019 (« peut former des peroxydes explosifs ») appartiennent d'ailleurs à cette classe chimique : c'est le cas par exemple de l'éther isopropylique et du tétrahydrofurane (tableau 5). Néanmoins, comme cela a déjà été rappelé, les études expérimentales et théoriques visant à une meilleure compréhension du mécanisme d'oxydation de ces espèces oxygénées ne sont pas nombreuses dans la littérature [1-5] (cf. chapitre 1).

Tableau 16. Nomenclature et structure des 13 éthers aliphatiques étudiés.

diméthyle éther (DME)	CH ₃ OCH ₃	
méthyle éthyle éther (MEE)	CH ₃ OCH ₂ CH ₃	
méthyle n-propyle éther (MnPE)	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	
méthyle iso-propyle éther (MIPE)	CH ₃ OCH(CH ₃) ₂	
méthyle iso-butyle éther (MiBE)	CH ₃ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	
méthyle tert-butyle éther (MtBE)	CH ₃ OCH(CH ₃) ₃	
tert-amyle méthyle éther (TAME)	CH ₃ OC(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	
diéthyle éther (DEE)	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	
éthyle n-propyle éther (EnPE)	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	
éthyle iso-propyle éther (EiPE)	CH ₃ CH ₂ OCH(CH ₃) ₂	
éthyle iso-butyle éther (EiBE)	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	
éthyle tert-butyle éther (EtBE)	CH ₃ CH ₂ OCH(CH ₃) ₃	
di-iso-propyle éther (DIPE)	CH ₃ OCH(CH ₃) ₂	

L'intérêt d'une telle étude réside aussi dans le fait que l'obtention de données énergétiques concernant ce groupe de molécules de la même classe chimique, pourrait amener à l'élaboration

de modèles basés sur des relations linéaires entre enthalpie d'activation et enthalpie de réaction [6-8] décrivant un comportement commun des molécules étudiées pour un processus réactionnel donné. Cela pourrait ainsi permettre la prédiction de l'énergie d'activation de la réaction pour des molécules non étudiées (mais appartenant à la classe des éthers aliphatiques), en s'affranchissant de l'identification de l'état de transition, étape coûteuse du point de vue du temps de calcul.

1. Étude théorique de l'oxydation des éthers

1.1. Modèle de mécanisme élaboré pour le DEE

Le schéma des principales voies réactionnelles identifiées dans l'étude de l'oxydation de l'éther diéthylique [2] est reporté en figure 42. Comme déjà discuté dans le chapitre 3, le processus commence par une étape d'initiation, produisant un radical $\mathbf{R'OR''}$, par abstraction d'un atome d'hydrogène de la structure d'une molécule d'éther. Ce radical peut se décomposer par β -scission ou réagir avec une molécule d'oxygène en produisant un radical peroxyde ($\mathbf{R'OR''OO\cdot}$). Le radical produit par cette réaction bimoléculaire présente à son tour deux possibilités de réaction différentes : il peut s'isomériser par transfert intramoléculaire d'hydrogène ou réagir avec une deuxième molécule d'éther dans un cycle autocatalytique de propagation de la chaîne radicalaire, qui mène à la production d'hydroperoxydes et qui régénère le radical initial ($\mathbf{R'OR''}$). Un profil d'énergie potentielle typique de ce processus est représenté en figure 43 (il s'agit des enthalpies calculées au cours de ce travail pour l'EnPE).

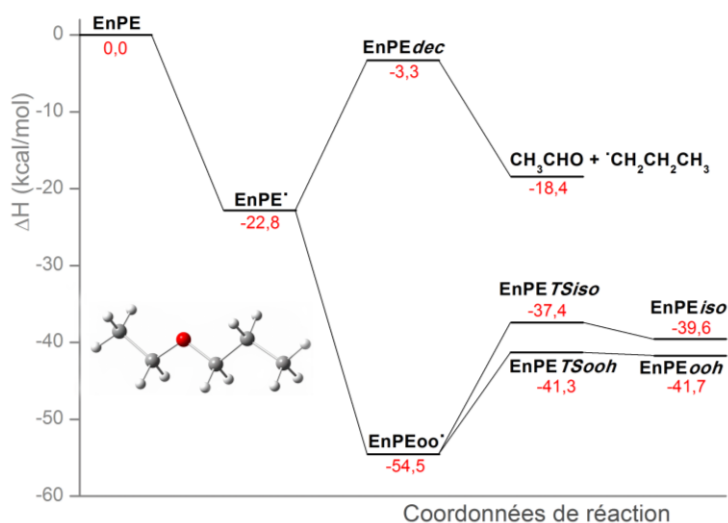


Figure 43. Enthalpies relatives des trois principales voies de réaction identifiées pour le processus d'oxydation : l'exemple de l'EnPE (la structure optimisée de cet éther et représentée sur la figure). Les enthalpies sont relatives à la première étape du processus.

Les 13 éthers considérés (tableau 16) ont été choisis à partir d'autres travaux identifiés dans la littérature [9,10] (surtout des études suivant l'étapes d'initiation du processus d'oxydation d'éthers aliphatiques par le radical $\cdot\text{OH}$) ou parmi les éthers aliphatiques les plus utilisés comme additifs aux biocarburants [11,12]. Les profils d'énergie potentielle illustrés dans la figure 43 ont été étudiés pour les 13 éthers et les résultats obtenus seront discutés, étape par étape, dans la suite de ce chapitre.

1.2. Initiation

Comme cela a été déjà rappelé, le processus d'oxydation démarre avec l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la molécule d'éther. Comme suggéré par différents travaux identifiés dans la littérature [1,2,9], le radical hydroxyle a été choisi dans cette étude comme initiateur de la chaîne radicalaire.

Différents groupes d'atomes d'hydrogène équivalents ont été identifiés dans la structure de chaque éther et toutes les abstractions possibles ont été considérées. Les formules topologiques des radicaux $\text{R}'\text{OR}''\cdot$ les plus stables, identifiés pour chaque éther à l'aide de calculs DFT, sont reportées dans le tableau 17. Comme attendu [2,9,13] et observé dans ce tableau, l'abstraction de l'hydrogène est favorisée sur l'atome de carbone vicinal à l'oxygène présent dans la chaîne carbonée. Pour les éthers asymétriques, où deux abstractions de l'hydrogène sont possibles en position α par rapport à l'oxygène, le radical le plus stable est celui positionné sur l'atome de carbone le plus substitué (notamment, un radical centré sur un carbone tertiaire est plus stable qu'un radical centré sur un carbone secondaire et ainsi de suite).

Les différentes possibilités d'abstraction de l'hydrogène sur le méthyle *iso*-propyle éther (MiPE) sont présentées sur la figure 44. Dans le cas de cet éther asymétrique, trois possibilités de formation du radical $\text{R}'\text{OR}''\cdot$, indiquées dans la figure 44 avec les sigles α , α' et β , ont pu être identifiées.

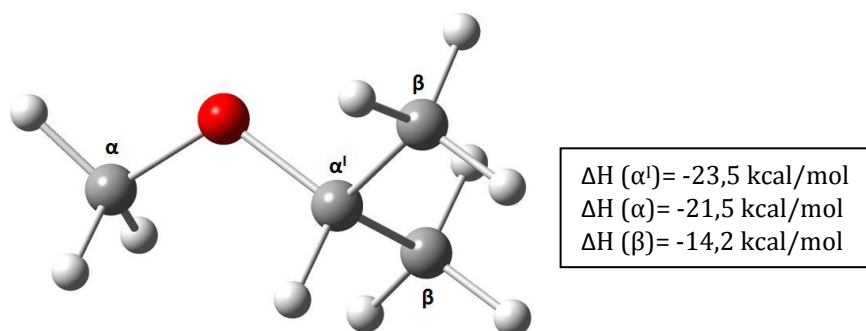


Figure 44. Structure optimisée de l'éther MiPE. Les atomes d'hydrogène équivalents sont notés, ainsi que la stabilisation relative des différents produits des réactions : $\text{R}'\text{OR}'' + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}'\text{OR}''\cdot + \text{H}_2\text{O}$.

Tableau 17. Formules topologiques des radicaux R¹OR^{II}. et des produits des trois voies réactionnelles considérées pour l'étude du processus d'oxydation des éthers aliphatiques.

	ÉTHERS	R ¹ OR ^{II} .	DÉCOMPOSITION	ISOMÉRISATION	PRODUCTION D'HYDROPEROXYDES
CARBONE PRIMAIRE	DME				
	MtBE				
	TAME				
CARBONE SECONDAIRE	MEE				
	MnPE				
	MiBE				
	DEE				
	EnPE				
	EiBE				
	EtBE				
CARBONE TERTIAIRE	MiPE				
	EiPE				
	DIPE				

Les différences dans la stabilisation des trois radicaux formés sont dues essentiellement à la combinaison de deux effets : la nature de l'atome de carbone sur lequel le radical est centré (notamment le niveau de substitution) et la proximité de l'atome d'oxygène. En particulier, dans le cas du MiPE, le radical le plus stabilisé est celui centré en position α' , formé par l'abstraction d'un atome d'hydrogène du carbone secondaire en position vicinale à l'oxygène. Ensuite, le radical en position α dans lequel l'atome d'hydrogène a été abstrait du groupement méthyle directement lié à l'oxygène est moins stable de 2 kcal/mol. Enfin, le radical le moins stabilisé (environ 10 kcal/mol plus élevé en énergie que celui en position α'), est celui en position β par rapport à l'atome d'oxygène caractérisant l'éther.

Il est intéressant de remarquer que le simple changement de position du groupement méthyle par rapport à l'oxygène produit une différence de stabilisation en termes d'enthalpie d'environ 7 kcal/mol (entre les radicaux α et β) ; cette différence atteint 9,3 kcal/mol si on ajoute aussi l'effet du nombre de substituents sur l'atome de carbone concerné par l'abstraction de l'hydrogène (entre α' , radical sur un carbone secondaire, et β , radical sur un carbone primaire).

Les enthalpies de stabilisation des radicaux $\mathbf{R'OR''\cdot}$ obtenues pour les 13 éthers étudiés sont indiquées dans le tableau 18. Ainsi, le radical le moins stabilisé est celui formé sur le groupement méthyle du DME (le plus simple des éthers existants) avec un ΔH de 16 kcal/mol. En effet, plus les deux groupements alkyle des éthers sont branchés, plus le radical $\mathbf{R'OR''\cdot}$ correspondant est stabilisé, à cause d'une possibilité de délocalisation électronique plus importante.

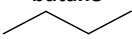
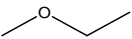
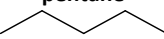
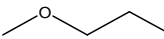
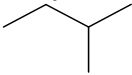
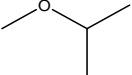
Tableau 18. Enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger , kcal/mol) et stabilisations des produits (ΔH , kcal/mol) calculées pour les trois chemins réactionnels considérés pour l'oxydation des éthers aliphatiques.

	ÉTHERS	$\mathbf{R'OR''\cdot}$	$\mathbf{R'OR''OO\cdot}$	DÉCOMPOSITION		ISOMÉRISATION		PRODUCTION D'HYDROPEROXYDES	
		ΔH	ΔH	ΔH^\ddagger	ΔH	ΔH^\ddagger	ΔH	ΔH^\ddagger	ΔH
CARBONE PRIMAIRE	DME	-16,0	-46,7	17,5	3,5	15,3	12,0	10,2	12,8
	MtBE	-21,9	-52,0	13,6	5,0	21,0	18,5	14,3	11,7
	TAME	-22,1	-52,2	13,0	4,4	20,8	19,8	14,3	12,3
CARBONE SECONDAIRE	MEE	-22,6	-54,2	20,2	3,5	19,4	16,7	13,2	12,7
	MnPE	-22,5	-54,4	20,1	3,7	19,7	15,0	14,2	12,0
	MiBE	-22,4	-51,0	20,8	3,2	17,3	11,1	12,7	10,7
	DEE	-22,7	-54,5	19,2	4,0	17,2	14,8	13,2	12,8
	EnPE	-22,8	-54,5	19,5	4,4	17,1	14,9	13,2	12,8
	EiBE	-22,8	-54,5	19,8	4,1	17,2	15,2	13,8	12,8
	EtBE	-24,0	-55,0	13,3	0,1	24,4	19,3	13,9	12,6
CARBONE TERTIAIRE	MiPE	-23,5	-54,5	16,9	1,3	19,4	16,3	14,2	12,6
	EiPE	-23,6	-54,7	16,1	-0,8	17,2	15,1	14,3	12,7
	DIPE	-24,2	-53,9	14,6	-2,0	15,8	13,0	13,8	11,2

D'autre part, les valeurs de stabilisation du tableau 18 montrent un comportement commun dépendant de la nature du centre radicalaire (notamment si l'atome de carbone est primaire, secondaire ou tertiaire), avec des enthalpies de stabilisation quasi identiques au sein de chaque sous-groupe. Néanmoins, une espèce qui, pour quelques caractéristiques structurales de ses chaînes alkyls, s'écarte du comportement typique, peut être trouvée dans chacun des sous-groupes identifiés. C'est le cas du DME, l'unique éther non branché dans le premier groupe, de l'EtBE dans le deuxième, à cause de la présence d'un carbone tertiaire vicinale à l'oxygène, et du DIPE dans le troisième, la seule espèce du groupe présentant une chaîne branchée sur les deux côtés de l'oxygène.

Par ailleurs, l'effet de la présence de l'atome d'oxygène dans la structure des éthers peut être évalué plus précisément en considérant les résultats de la même réaction de métathèse sur les hydrocarbures correspondants. Les valeurs d'enthalpie de stabilisation des alcanes considérés sont rassemblées dans le tableau 19 : il s'agit notamment du butane, du pentane et du 2-méthyle butane, homologues respectivement des éthers MEE, MnPE et MiPE. En effet, la position de l'abstraction de l'hydrogène favorisée est identique dans les différents couples éther-hydrocarbure : dans les deux premiers cas, le radical $R\cdot$ pour les alcanes et le radical $R'OR''\cdot$ correspondant pour les éthers, sont formés sur un atome de carbone secondaire (en position 2 pour le butane et 3 pour le pentane) ; dans le troisième cas, ils sont formés sur le méthine (carbone tertiaire).

Tableau 19. Comparaison entre trois éthers et leurs hydrocarbures homologues en termes de stabilisation des produits (ΔH , kcal/mol) pour la réaction d'initiation et d'enthalpie d'activation (ΔH^\ddagger , kcal/mol) pour les trois voies réactionnelles considérées.

	butane 	MEE 	$\Delta\Delta H$
$\Delta H_{R\cdot/R'OR''\cdot}$	-19,2	-22,6	-3,4
ΔH^\ddagger décomposition	29,0	20,2	8,8
ΔH^\ddagger isomérisation	23,4	19,4	4,0
ΔH^\ddagger production OOH	18,0	13,2	4,8
	pentane 	MnPE 	
$\Delta H_{R\cdot/R'OR''\cdot}$	-19,0	-22,5	-3,5
ΔH^\ddagger décomposition	29,0	20,1	8,9
ΔH^\ddagger isomérisation	23,0	19,7	3,3
ΔH^\ddagger production OOH	19,3	14,2	5,1
	2-méthyle butane 	MiPE 	
$\Delta H_{R\cdot/R'OR''\cdot}$	-21,7	-24,2	-2,5
ΔH^\ddagger décomposition	27,7	16,9	10,8
ΔH^\ddagger isomérisation	23,5	19,4	4,1
ΔH^\ddagger production OOH	17,2	14,2	3,0

Comme cela est mis en évidence par les valeurs du tableau 19, la présence de l'oxygène dans les éthers affaiblie les liaisons C-H des atomes de carbones en position vicinale (les différences entre les valeurs d'enthalpie de stabilisation, $\Delta\Delta H$, calculées sont comprises entre 2,5 kcal/mol, obtenue pour le couple 2-méthyle butane/MiPE et 3,5 kcal/mol pour le couple pentane/MnPE). Elle a aussi une influence sur la stabilisation majeure des radicaux correspondants ($\mathbf{R'OR''}$ · est plus stable que \mathbf{R} ·, radical issu de l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur l'hydrocarbure).

La différence dans la stabilisation des radicaux issus de l'arrachage d'un atome d'hydrogène d'un éther et d'un hydrocarbure est en effet dû au fait que, quand une liaison C-H en position α par rapport à l'oxygène est rompue, le radical α -alcoyle alkyle formé est stabilisé par l'interaction entre l'électron célibataire et les électrons p de l'atome d'oxygène [14], comme on peut l'apprécier dans la représentation des densités de spin des radicaux issus du MnPE et du pentane en figure 45 (dans le radical issu du pentane, la densité de spin est beaucoup plus localisée).

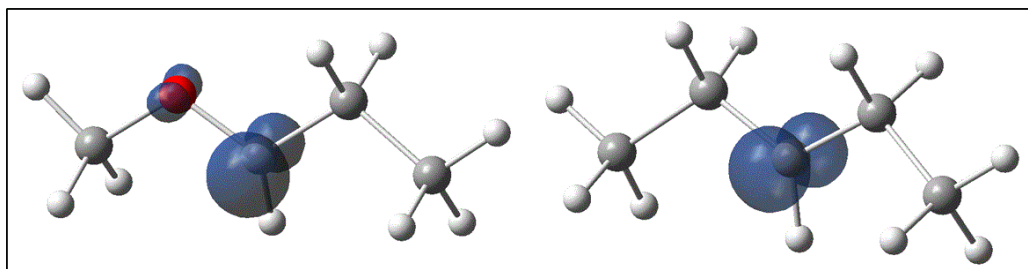


Figure 45. Carte de densité de spin des radicaux $\mathbf{R'OR''}$ · et \mathbf{R} · issus de la réaction d'initiation sur le MnPE (à gauche) et sur le pentane (à droite) respectivement.

1.3. Décomposition du radical $\mathbf{R'OR''}$ ·

Les radicaux $\mathbf{R'OR''}$ · issus de l'étape d'initiation peuvent se décomposer par rupture d'une liaison en position β par rapport au centre radicalaire. Cette réaction de β -scission permet la formation, dans tous les cas étudiés, d'une molécule contenant un groupement carbonyle (un aldéhyde ou une cétone) et d'un radical alkyle : la coupure du radical $\mathbf{R'OR''}$ ·, en effet, se produit toujours sur une liaison C-O (cf. tableau 17). Néanmoins, ces deux produits, comme mis en évidence par leurs formules topologiques représentées dans le tableau 17, sont assez diversifiés, leur complexité dépendant de la structure de l'éther de départ.

La β -scission des radicaux formés sur des atomes de carbone primaires (issus de DME, MtBE et TAME) produit, dans les trois cas, du formaldéhyde (CH_2O). La différence d'énergie d'activation et de stabilisation des produits entre les trois éthers (voir le tableau 18 pour les détails) est donc essentiellement due à la nature du radical alkyle, notamment plus ce radical est stable, plus la barrière d'activation est basse. Dans ce sous-groupe de réactions, un radical méthyle est produit

par la β -scission du radical issu du DME, avec une énergie d'activation de 17,5 kcal/mol ; des radicaux tertiaires sont produits dans le cas du MtBE et du TAME avec des barrières d'activation de, 13,6 et 13,0 kcal/mol respectivement.

La discussion concernant les différences dans les enthalpies d'activation relatives aux réactions de β -scission des radicaux centrés sur les carbones primaires s'applique également à l'analyse des valeurs obtenues pour les deux autres classes de radicaux. Dans le cas des radicaux formés sur les atomes de carbone secondaires, on observe toujours la production d'acétaldéhyde et de radicaux alkyle variés (sauf pour MnPE et MiBE). L'énergie d'activation la plus basse (13,3 kcal/mol) a été calculée pour la décomposition du radical issu de l'éther EtBE, produisant de l'acétaldéhyde et le radical tertiaire $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Elle est nettement inférieure aux autres enthalpies d'activation ayant des valeurs comprises entre 19,2 kcal/mol (DEE) et 20,8 kcal/mol (MiBE).

Concernant les radicaux tertiaires, le produit moléculaire de leur décomposition est toujours l'acétone (CH_3COCH_3). Dans ce sous-groupe d'éthers, l'énergie d'activation varie entre 14,6 kcal/mol, calculée pour le DIPE, et 16,9 kcal/mol, calculée pour le MiPE (ces deux réactions mènent respectivement à la production d'un radical alkyle tertiaire et primaire).

Pour ce qui concerne l'effet de l'oxygène dans la chaîne carbonée, la présence de cet hétéroatome est fondamental pour les réactions de β -scission des radicaux $\text{R}'\text{OR}''$. Cela est mis en évidence par la comparaison des valeurs des énergies d'activation calculées pour les éthers et pour leurs hydrocarbures homologues rassemblées dans le tableau 19. Dans les trois exemples, comme attendu [14], l'oxygène diminue la barrière d'activation d'un minimum de 8,8 kcal/mol (pour le couple butane/MEE) et jusqu'à un maximum de 10,8 kcal/mol (pour le couple 2-méthyle butane/MiPE).

L'alternative à la décomposition des radicaux $\text{R}'\text{OR}''$ produits lors de l'étape d'initiation du processus d'oxydation, est la réaction avec de l'oxygène moléculaire produisant des radicaux peroxyde $\text{R}'\text{OR}''\text{OO}\cdot$. Cette réaction bimoléculaire, en analogie avec les données présentes en littérature à ce sujet [1,2,13], est exothermique (d'un minimum de 28,6 kcal/mol pour le MnPE jusqu'à un maximum de 31,9 kcal/mol pour le MiBE, voir tableau 18 : il s'agit des différences entre les valeurs reportées dans la première colonne - $\text{R}'\text{OR}''$ - et celles de la deuxième - $\text{R}'\text{OR}''\text{OO}\cdot$ -). Ceci est également illustré pour l'EnPE par le graphique de la figure 43. Cette réaction, menant à la formation d'un radical peroxyde, est sans barrière d'activation pour tous les éthers considérés dans l'étude.

Les radicaux $\text{R}^1\text{OR}^2\text{OO}\cdot$ ainsi produits peuvent réagir avec une deuxième molécule d'éther en produisant de l'hydroperoxyde et en régénérant un radical $\text{R}^1\text{OR}^2\cdot$, ou s'isomériser par transfert intramoléculaire d'hydrogène, en formant un radical hydroperoxyde ($\cdot\text{R}^1\text{OR}^2\text{OOH}$).

Ces deux voies réactionnelles sont également illustrées pour l'EnPE par le diagramme énergétique de la figure 43. Les résultats obtenus pour tous les éthers étudiés seront analysés dans la suite.

1.4. Production d'hydroperoxydes

Comme cela a été déjà dit pour l'étape d'initiation, si plusieurs groupes de protons équivalents sont présents dans la molécule d'éther, la réaction produisant le radical $\text{R}^1\text{OR}^2\cdot$ le plus stable a seulement été considérée.

Pour cette voie réactionnelle, les résultats du tableau 18 indiquent que les valeurs d'enthalpie d'activation liées à la production d'hydroperoxydes sont très similaires pour tous les éthers considérés, indépendamment de la nature des centres radicalaires, ou de la position du groupe fonctionnel peroxyde dans la structure des radicaux $\text{R}^1\text{OR}^2\text{OO}\cdot$. Les barrières sont comprises entre 12,7 kcal/mol (MiBE) et 14,3 kcal/mol (MtBE, TAME et EiPE), l'unique exception étant la valeur de 10,2 kcal/mol obtenue pour le DME.

Parmi les trois voies réactionnelles étudiées, la réaction bimoléculaire de formation d'hydroperoxydes présente la valeur moyenne d'enthalpie d'activation la plus basse (13,5 kcal/mol contre 17,3 kcal/mol pour la réaction de β -scission et 18,6 kcal/mol pour l'isomérisation). Néanmoins, la situation est complètement inversée si on considère dans les barrières d'activation, la contribution entropique contenue dans les valeurs d'énergie libre de Gibbs (utilisées d'ailleurs pour le calcul des constantes de vitesse de ce processus) rassemblées dans le tableau 20.

La valeur moyenne de ΔG^\ddagger est en effet égale à 24,3 kcal/mol pour la réaction de production d'hydroperoxydes, à 15,8 kcal/mol pour celle de décomposition et à 20,7 kcal/mol pour la réaction d'isomérisation.

Concernant l'effet de la présence de l'oxygène dans la chaîne carbonée, la comparaison entre les enthalpies d'activation obtenues pour les éthers (tableau 19) et pour les hydrocarbures homologues pour la réaction de métathèse des radicaux peroxyde sur la structure du réactif principal (éther ou alcane) produisant les hydroperoxydes, démontre que l'hétéroatome n'a pas sur ce processus une influence importante. La différence entre les barrières d'activation des éthers et des hydrocarbures atteint, en effet, une valeur moyenne de 4,3 kcal/mol (la valeur moyenne était égale à 9,5 kcal/mol pour les réactions de décomposition).

Tableau 20. Energies libre de Gibbs d'activation (ΔG^\ddagger , kcal/mol) et constantes de vitesse calculées pour les trois voies réactionnelles considérées pour l'étude du processus d'oxydation des éthers aliphatiques.

ÉTHERS	DÉCOMPOSITION		ISOMÉRIISATION		PRODUCTION D'HYDROPEROXYDES		
	ΔG^\ddagger	k_{dec} (s^{-1})	ΔG^\ddagger	k_{iso} (s^{-1})	ΔG^\ddagger	k_{OOH} (s^{-1})	k_{dec}/k_{iso}
DME	16,2	8,27	18,7	$4,48 \cdot 10^{-1}$	21,0	$9,16 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^1$
MtBE	13,6	$6,66 \cdot 10^2$	23,5	$1,32 \cdot 10^{-4}$	25,1	$9,02 \cdot 10^{-6}$	$5,04 \cdot 10^6$
TAME	11,6	$1,95 \cdot 10^4$	23,1	$2,60 \cdot 10^{-4}$	25,5	$4,59 \cdot 10^{-6}$	$7,48 \cdot 10^7$
MEE	18,9	$8,67 \cdot 10^{-2}$	21,5	$3,91 \cdot 10^{-3}$	23,6	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$2,21 \cdot 10^1$
MnPE	19,0	$7,32 \cdot 10^{-2}$	21,7	$2,80 \cdot 10^{-3}$	24,3	$3,44 \cdot 10^{-5}$	$2,62 \cdot 10^1$
MiBE	19,2	$5,23 \cdot 10^{-2}$	19,1	$2,25 \cdot 10^{-1}$	23,3	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^1$
DEE	17,7	$6,57 \cdot 10^{-1}$	19,3	$1,58 \cdot 10^{-1}$	23,7	$9,45 \cdot 10^{-5}$	4,15
EnPE	17,9	$4,69 \cdot 10^{-1}$	19,2	$1,86 \cdot 10^{-1}$	24,1	$4,80 \cdot 10^{-5}$	2,53
EiBE	18,6	$1,44 \cdot 10^{-1}$	19,2	$1,87 \cdot 10^{-1}$	24,4	$2,89 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^1$
EtBE	11,8	$1,39 \cdot 10^4$	26,6	$6,86 \cdot 10^{-7}$	24,7	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^{10}$
MIPE	15,1	$5,29 \cdot 10^1$	21,1	$7,53 \cdot 10^{-3}$	25,3	$6,42 \cdot 10^{-6}$	$7,03 \cdot 10^3$
EiPE	13,8	$4,75 \cdot 10^2$	18,8	$3,61 \cdot 10^{-1}$	25,7	$3,28 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^3$
DIPE	12,4	$5,05 \cdot 10^3$	17,0	7,22	24,6	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$6,99 \cdot 10^2$

1.5. Isomérisation

Les résultats relatifs aux réactions d'isomérisation des radicaux peroxyde par transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène [1,2,15] sont rassemblés dans cette section.

Parmi les différentes possibilités d'abstraction d'un proton identifiées pour chaque éther, celle présentant l'énergie d'activation la plus basse a été choisie dans tous les cas. Par analogie avec ce qui a été calculé pour le DEE, cela s'est traduit par le choix, pour chaque éther, de la réaction présentant l'état de transition ayant la plus basse tension de cycle (dans le cas du DEE, l'énergie d'activation la plus basse avait été calculée pour l'état de transition présentant dans sa structure un cycle à six termes, **TS5a**, cf. chapitre 3 et figure 46).

De manière générale, le comportement des éthers dans le cas de la réaction d'isomérisation intramoléculaire, semble être indépendant de la position dans la structure du radical du groupe fonctionnel peroxyde (indépendant notamment de la liaison directe à un atome de carbone primaire, secondaire ou tertiaire). La plupart des radicaux peroxyde considérés dans cette étude s'isomérisent, comme le DEE, dans un état de transition présentant un cycle à six termes (c'est le cas, par exemple, du DME et du DIPE dont les états de transition d'isomérisation sont illustrés dans la figure 47). Les valeurs du tableau 18 montrent que, si l'atome d'hydrogène est arraché d'un groupe méthylène (comme dans le cas de EnPE et EiPE), les enthalpies d'activation

calculées pour les réactions d'isomérisation des éthers étudiés sont comparables à celle de 17,2 kcal/mol déjà obtenue pour l'éther diéthylique. Si, par contre, l'arrachage du proton advient sur un groupe méthyle (MEE et MnPE, par exemple), les enthalpies d'activation calculées sont légèrement plus élevées (environ 2 kcal/mol) par rapport à celle obtenue pour le DEE.

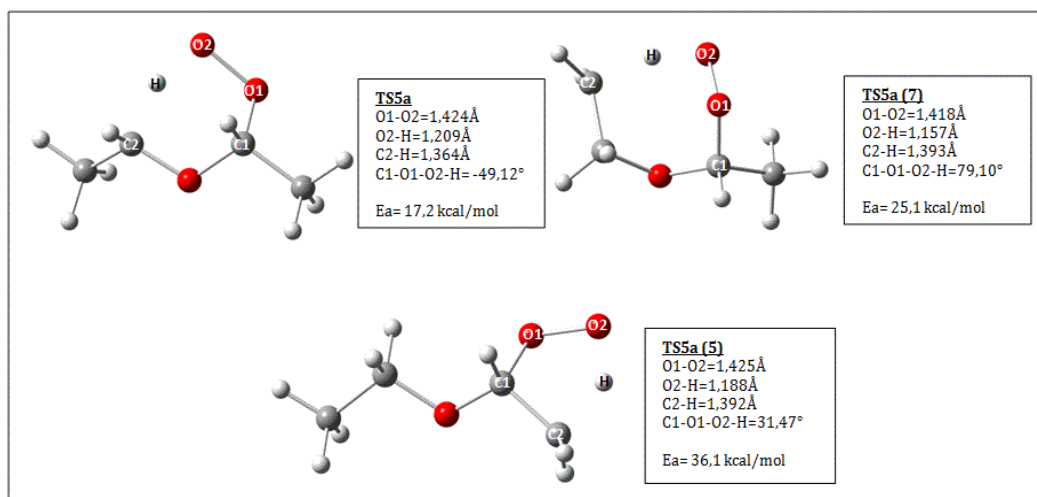


Figure 46. Structures optimisées des états de transition des abstractions d'hydrogène envisageables dans la structure du radical peroxyde du DEE avec les énergies d'activation correspondantes.

Certains éthers s'écartent de ce comportement. Notamment, le DME et le DIPE passent par un état de transition à six termes, mais ils doivent franchir des barrières d'activation plus basses (respectivement 15,3 et 15,8 kcal/mol) par rapport à la valeur citée précédemment. Cela est dû, dans les deux cas, à des caractéristiques structurales particulières : le DME présente deux groupes alkyle non branchés et dans le DIPE, l'abstraction se fait sur un atome de carbone tertiaire. Ceci est illustré dans les structures optimisées des états de transition d'isomérisation des radicaux peroxyde issu de DME et DIPE sont représentés en figure 47.

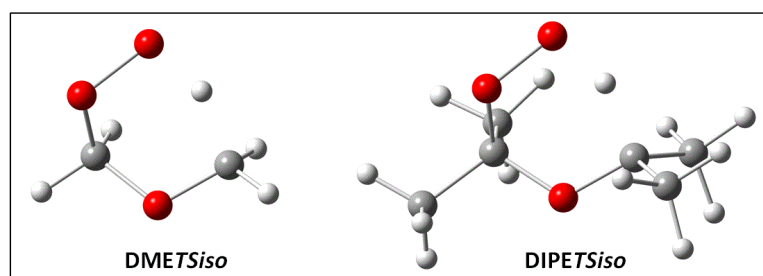


Figure 47. Structures optimisées des états de transition d'isomérisation identifiés pour les radicaux peroxyde issus du DME et du DIPE.

D'autres éthers ne peuvent s'isomériser qu'en formant dans les états de transition des cycles à sept termes à cause de la nature de leurs groupes alkyle. C'est le cas des éthers MtBE, TAME et

EtBE, dont les structures optimisées des états de transition d'isomérisation sont illustrées dans la figure 48.

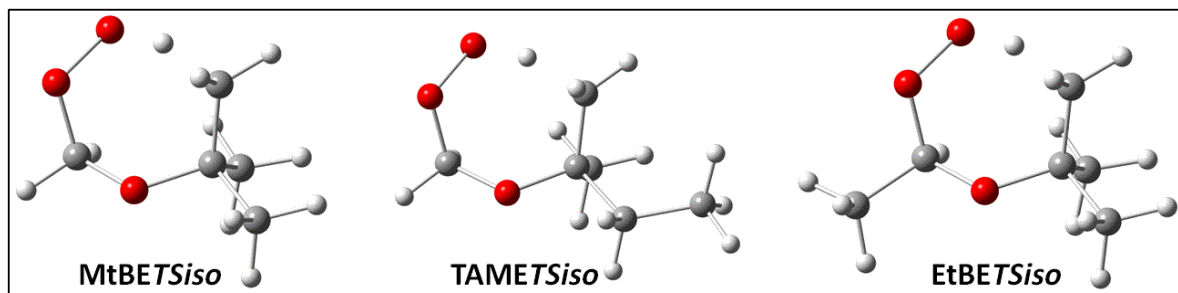


Figure 48. Structures optimisées des états de transition d'isomérisation identifiés pour les radicaux peroxyde issus des éthers MtBE, TAME et EtBE.

Comme mis en évidence par ces structures, pour les trois éthers considérés, l'oxygène est directement lié à un atome de carbone quaternaire [-C(CH₃)₃]. L'arrachage de l'hydrogène ne peut donc se produire que sur un atome de carbone en position β par rapport à l'oxygène. Les enthalpies d'activation calculées pour les isomérisations des trois éthers cités sont plus élevées par rapport à celle obtenues pour l'éther diéthylique (elles sont, en effet, comprises entre 20,8 et 24,4 kcal/mol, comme le montrent les valeurs du tableau 18). Cela est dû à deux effets différents : d'un côté la tension de cycle, plus importante dans un cycle à sept termes que dans un cycle à six. Une deuxième contribution peut être attribuée au fait que l'atome d'hydrogène est abstrait d'un groupe méthyle non directement lié à l'oxygène caractérisant l'éther : la liaison C-H est donc moins affaiblie et plus difficile à casser (par rapport à une liaison identique en position α à l'oxygène).

Concernant la réaction d'isomérisation des trois hydrocarbures étudiés, les barrières d'activation à franchir (tableau 19) sont très proches de celles calculées pour le dernier sous-groupe d'éthers analysé (la valeur moyenne est en effet de 23,3 kcal/mol). Puisque les structures des états de transition sont identiques à celles des éthers homologues (il s'agit, dans les trois cas, d'états de transition présentant dans leurs structures des cycles à six termes), la différence d'enthalpie d'activation d'environ 4 kcal/mol pour les trois couples éther/hydrocarbure est exclusivement due à l'absence d'atomes d'oxygène dans la chaîne carbonée des alcanes.

D'autre part, toutes les réactions d'isomérisation considérées sont endothermiques de 15,5 kcal/mol en moyenne.

1.6. Une relation simple entre enthalpie d'activation et de réaction

Les données collectées au cours de cette étude sur l'oxydation des éthers aliphatiques en considérant les trois voies réactionnelles explorées (décomposition, production

d'hydroperoxydes et isomérisation), ont été analysées afin de vérifier s'il existe une relation de type linéaire entre les enthalpies d'activation et celles de réaction pour chaque classe de réaction considérée.

Une démarche de ce type avait déjà été utilisée dans la littérature pour d'autres classes de radicaux. Atkinson [6] et Ferenac et al. [7], par exemple, ont employé une relation de type linéaire pour l'étude des réactions de décomposition atmosphérique des radicaux alcoyle (RO·). Cette relation relie l'énergie d'activation (ΔH^\ddagger) et l'enthalpie de réaction (ΔH) du processus de décomposition des radicaux RO· selon l'équation :

$$\Delta H^\ddagger = a + b\Delta H$$

dans laquelle a et b sont des paramètres dépendant de la classe de réaction étudiée et de la nature des radicaux formés lors de la décomposition. En particulier, dans le second des travaux cités précédemment [7], cette relation a été validée sur un groupe de sept radicaux alcoyle présentant des structures plus ou moins complexes. Une équation du même type a été utilisée dans le travail de Pfaendtner et Broadbelt [8] pour évaluer la corrélation entre l'enthalpie d'activation et l'enthalpie de réaction pour certaines classes de réaction entrant en jeu dans le processus d'oxydation des hydrocarbures.

Dans le cadre de cette étude, une relation simple et sans ajout d'aucun paramètre, a été identifiée entre les enthalpies d'activation et les enthalpies de réaction pour les seules données relatives à la voie réactionnelle d'isomérisation des radicaux peroxyde des 13 éthers considérés. Cette relation est illustrée dans le graphique de la figure 49.

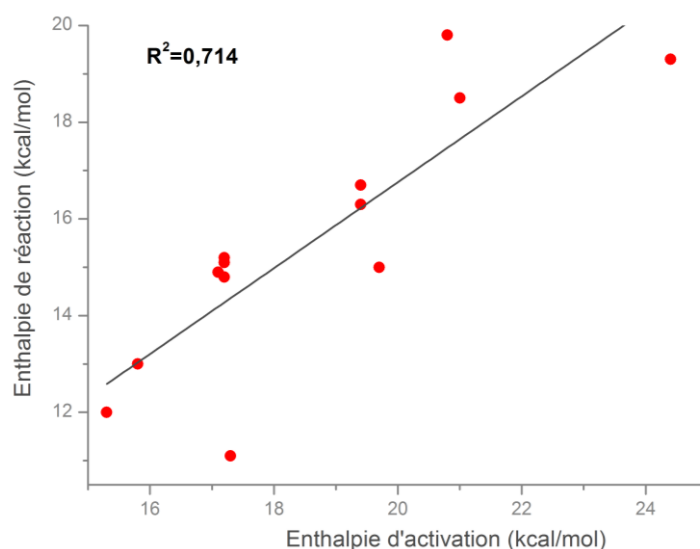


Figure 49. Relation entre les barrières d'activation et les enthalpies de réaction des réactions d'isomérisation des radicaux peroxyde pour les 13 éthers aliphatiques considérés.

Dans ce modèle, élaboré à partir des 13 couples de valeurs relatives aux éthers étudiés, l'enthalpie de réaction (stabilisation des produits, ΔH) augmente linéairement avec l'enthalpie d'activation (ΔH^\ddagger) : plus la barrière d'activation est élevée, plus la stabilisation des produits est importante. Ceci, en accord avec le postulat de Hammond [16], n'est pas surprenant puisque les structures des états de transition et des radicaux hydroperoxydes, produits de cette voie réactionnelle, sont très similaires, comme cela est illustré par l'exemple de l'éther EiBE dans la figure 50. D'ailleurs, le point qui s'écarte le plus de la droite reportée dans le graphique de la figure 49 est celui relatif au MiBE ($\Delta H^\ddagger=17,3$ kcal/mol et $\Delta H=11,1$ kcal/mol). Cet éther est, parmi les 13 espèces étudiées, celui présentant l'écart le plus important entre l'enthalpie d'activation et l'enthalpie de réaction du processus d'isomérisation, comme on peut le constater par les valeurs collectées dans le tableau 18 (la différence entre les deux valeurs est égale à 6,2 kcal/mol pour le MiBE tandis que la valeur moyenne calculée pour les données relatives aux 13 éthers considérés est de 3,1 kcal/mol).

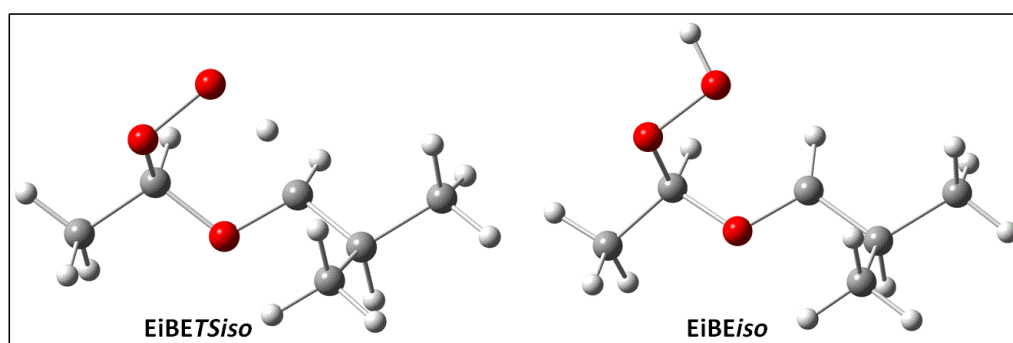


Figure 50. Structures optimisées de l'état de transition d'isomérisation identifié pour le radical peroxyde issu de l'éther EiBE et du radical hydroperoxyde produit de la même réaction.

Même si elle n'est pas parfaite ($R^2=0,714$), la relation de proportionnalité directe identifiée entre l'enthalpie d'activation et l'enthalpie de stabilisation des produits pour le processus d'isomérisation des radicaux peroxyde issus des 13 éthers aliphatiques considérés lors de cette étude, permet de faire une prédiction quantitative des barrières d'activation à franchir pour que cette réaction advienne. En effet, en ne connaissant que la valeur de l'enthalpie de stabilisation du radical hydroperoxyde produit par la réaction d'isomérisation, l'enthalpie d'activation peut être prédite en s'affranchissant du calcul (couteux) de l'état de transition du processus.

En voulant comparer la relation identifiée lors de ce travail à celles reportées dans la littérature, parmi les travaux recensés seul Pfaendtner [8] indique les performances de ses modèles : il obtient un R^2 de 0,96 pour un premier modèle obtenu pour la décomposition de 6 hydroperoxydes et 0,93 pour un deuxième modèle contenant 11 couples de données (7 obtenus par modélisation moléculaire et 4 obtenus expérimentalement) relatives à la réaction de β -

scission des radicaux alcoxyle. La différence notable entre les performances du modèle obtenu lors de notre étude sur les éthers aliphatiques et les deux décrits auparavant est probablement due à la paramétrisation des équations faite par Pfaendtner.

Il est aussi nécessaire de souligner que la relation de proportionnalité directe identifiée n'est applicable qu'aux éthers linéaires plus ou moins branchés. En effet, le modèle obtenu a été testé sur d'autres éthers structurellement différents par rapport aux éthers aliphatiques considérés tout au long de ce chapitre, tel que l'éther cyclique THF (tétrahydrofurane), l'hétérocycle furane et l'éthyle vinyle éther, éther linéaire mais présentant une double liaison sur une des deux branches. Les valeurs obtenues pour ces éthers diffèrent beaucoup par rapport à celles analysées : ces molécules ne sont pas représentées par la tendance linéaire qui a été mise en évidence pour les éthers aliphatiques.

L'étude mécanistique détaillée menée sur l'oxydation du DEE couplée à l'analyse des constantes de vitesse des voies réactionnelles en compétition, nous avait permis de conclure, que la décomposition par β -scission du radical $\mathbf{R'OR''\cdot}$ et l'isomérisation du radical peroxyde $\mathbf{R'OR''OO\cdot}$ sont les réactions clés pour l'oxydation de cet éther à basse température.

Ainsi, la même approche cinétique (calcul des constantes de vitesse, grâce à l'équation d'Eyring, pour les étapes clef et comparaison des réactions en compétition) a été utilisée pour étudier l'oxydation des éthers aliphatiques.

2. Cinétique du processus d'oxydation des éthers

Les constantes de vitesse calculées relatives aux trois chemins réactionnels décrits tout au long de ce chapitre sont rassemblées dans le tableau 20. Toutes les valeurs calculées pour les constantes de vitesse d'isomérisation et de production d'hydroperoxydes, ont été corrigées pour tenir compte de l'effet tunnel du proton (cf. chapitre 2). Ce facteur multiplicatif, le coefficient de transmission, estimé dans la forme proposé par Wigner [17], présente une valeur d'environ 3,5 pour toutes les réactions.

Comme déjà observé dans le cas du DEE, les deux chemins réactionnels caractérisés par des valeurs de constantes de vitesse plus importantes sont, pour tous les éthers, la β -scission et l'isomérisation. Néanmoins, le rapport entre les constantes relatives aux deux processus ($k_{\text{dec}}/k_{\text{iso}}$ dans le tableau 20) ne met pas en évidence de comportement commun (la valeur de ce rapport varie entre 10^{10} et 10^{-1})

Dans tous les cas étudiés, la décomposition semble être la voie de réaction favorisée : d'un point de vue cinétique, elle présente en effet l'avantage d'être unimoléculaire et elle implique

l'augmentation de la molarité du processus (un réactif donnant deux produits). Néanmoins, cette voie réactionnelle n'est pas en compétition directe avec l'isomérisation, mais avec la réaction exothermique et sans barrière d'activation entre le radical $\mathbf{R'OR''}$ et l'oxygène moléculaire. Cette étape du processus sera donc très influencée par les conditions expérimentales : notamment en présence d'oxygène, la réaction d'addition d' O_2 sera favorisée à cause de son exothermicité et donc l'isomérisation sera le chemin de réaction prépondérant ; en absence d'oxygène, la décomposition est l'unique voie de réaction possible.

Par ailleurs, des sous-groupes peuvent être identifiés à partir des valeurs de constantes de vitesse rassemblées dans le tableau 20. En particulier, on constate que, pour les éthers ne pouvant pas s'isomériser en passant par un état de transition à six termes (MtBE, TAME et EtBE), la décomposition directe des radicaux issus de l'étape d'initiation est la seule réaction possible, comme déjà reporté en littérature pour les radicaux alcoyle [7]. D'autre part, les seuls éthers pour lesquels des constantes de vitesse comparables ont été calculées pour les deux chemins réactionnels, sont ceux présentant un comportement chimique similaire au DEE (MiBE, EnPE et EiBE). Pour ces éthers, le rapport $k_{\text{dec}}/k_{\text{iso}}$ est compris entre 0,23 et 2,5 (ce rapport est égal à 4,15 pour l'éther diéthylique).

3. Conclusions

Dans ce chapitre l'étude théorique de l'oxydation d'une série de 13 éthers aliphatiques est présentée. Comme cela a été suggéré par l'étude mécanistique détaillée menée au cours de cette thèse sur l'éther diéthylique, trois voies réactionnelles ont été considérées : la décomposition directe par β -scission des radicaux $\mathbf{R'OR''}$, l'isomérisation des radicaux peroxyde $\mathbf{R'OR''OO}$ et la réaction de métathèse de ces derniers sur une molécule de solvant pour former des hydroperoxydes.

Pour tous les éthers considérés, l'étude de modélisation moléculaire et l'estimation des constantes de vitesse démontrent que, de manière analogue au DEE (cf. chapitre 3), la décomposition par β -scission des radicaux issus de l'étape d'initiation est le principal chemin de réaction. Le scénario est très différent si on considère un milieu réactionnel où de l'oxygène moléculaire est présent : l'addition exothermique et sans barrière d'activation de l'oxygène moléculaire sur les radicaux $\mathbf{R'OR''}$ deviendrait la voie réactionnelle préférentielle. Une telle prédominance de la production de radicaux peroxyde favoriserait ainsi la voie réactionnelle d'isomérisation.

La généralisation mécanistique faite dans ce travail sur l'oxydation d'une classe entière de composés à partir des résultats obtenus pour une molécule modèle, a permis d'identifier les énergies mises en jeu dans les étapes clef du processus sans nécessiter une étude mécanistique

détaillée de l'oxydation de chaque molécule considérée. De plus, les valeurs thermodynamiques collectées au cours de cette étude ont aussi permis de mettre en évidence la relation linéaire existante entre les enthalpies d'activation et les enthalpies de réaction obtenues pour la réaction d'isomérisation des radicaux peroxyde des 13 éthers considérés. Cette relation permet donc d'estimer, pour les éthers aliphatiques, la barrière d'activation de la réaction d'isomérisation des radicaux peroxyde en s'affranchissant de la caractérisation de l'état de transition, coûteuse au niveau computationnel.

Des prévisions qualitatives sont aussi possibles sur les principaux produits de l'oxydation des éthers étudiés. En partant des considérations faites sur la cinétique des étapes en compétition, il est possible de supposer, par exemple, que les principaux produits du processus d'oxydation des éthers considérés soient issus de la voie de β -scission (aldéhydes ou cétones) et de la décomposition des radicaux produits (les radicaux alkyle produits dans la réaction de β -scission, ainsi que les radicaux hydroperoxyde produits par la réaction d'isomérisation).

Références

- [1] A. Andersen, E.A. Carter, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 9463.
- [2] S. Di Tommaso, P. Rotureau, O. Crescenzi, C. Adamo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 14636.
- [3] T. Zhang, L. Zhang, J. Wang, T. Yuan, X. Hong, F. Qi, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 10495.
- [4] A. Goldaniga, T. Faravelli, E. Ranzi, P. Dagaut, M. Cathonnet, *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, The combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998, p. 353.
- [5] H. Böhm, F. Baronnet, B. El Kadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1929.
- [6] R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kin.* 29 (1997) 99.
- [7] M.A. Ferenac, A.J. Davis, A.S. Holloway, T.S. Dibble, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 63.
- [8] J. Pfaendtner, L.J. Broadbelt, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2886.
- [9] C. Zavala-Oseguera, J.R. Alvarez-Idaboy, G. Merino, A. Galano, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 13913.
- [10] A. Mellouki, S. Teton, G. Le Bras, *Int. J. Chem. Kin.* 27 (1995) 791.
- [11] M.P. Ashok, C.G. Saravanan, *Energy Fuels* 21 (2007) 1878.
- [12] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, *Int. J. Global Ener. Issues* 29 (2008) 329.
- [13] C. Bäcktorp, A. Börje, J.L.G. Nilsson, A.-T. Karlberg, P.-O. Norrby, G. Nyman, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 9549.
- [14] E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Taylor & F, Boca Raton, FL, 2005.
- [15] K.C. Salooja, *Combust. Flame* 9 (1965) 33.
- [16] G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- [17] E. Wigner, *Z. Phys. Chem. B* (1932) 203.

CHAPITRE 6 : ANTIOXYDANTS

Jusqu'ici les études mécanistiques et cinétiques sur l'autoxydation des éthers en général et du DEE en particulier, ont été décrites en détail.

Dans les bonnes pratiques de laboratoire, différentes méthodes empiriques sont adoptées contre ce phénomène de dégradation des composés chimiques, potentiellement à l'origine de la formation de produits dangereux tels que les peroxydes. Les méthodes utilisées pour la stabilisation des composés peroxydables visent surtout à minimiser les causes de risque aigu : il s'agit, par exemple, du stockage de ces composés dans des récipients opaques pour éviter la catalyse de la lumière, ou du stockage et de l'utilisation des produits sous atmosphère inerte. Néanmoins, la méthode reconnue à l'heure actuelle comme la plus efficace pour le ralentissement du processus d'autoxydation et qui est employée par les producteurs de composés peroxydables pour leur stabilisation, est l'ajout d'inhibiteurs chimiques à l'état de traces [1-3].

Les molécules utilisées en tant qu'inhibiteurs sont très variées, comme le sont aussi les mécanismes d'action [4,5].

Bien que très utilisé, l'ajout d'antioxydants n'est pas une solution définitive à l'oxydation des composés chimiques. Les inhibiteurs sont, en effet, consommés dans le temps puisque leur activité principale est de se substituer aux molécules ou aux radicaux produits au cours de la décomposition du composé peroxydable. À ce propos, les hypothèses mécanistiques faites dans la littérature sur l'action des antioxydants sont variées : la connaissance du mécanisme d'inhibition pourrait, en effet, être utile dans la pratique en donnant une idée plus claire, par exemple, sur les quantités d'inhibiteur à utiliser lors du stockage d'un composé peroxydable.

Dans ce chapitre, une étude mécanistique sur l'inhibition du processus d'oxydation, réalisée à l'aide de la DFT, est proposée. Le composé peroxydable choisi en tant que molécule modèle pour conduire cette investigation a été le DEE, éther pour lequel le mécanisme d'oxydation a été étudié en détail [6]. Quant aux antioxydants, ils ont été choisis parmi les molécules (composés phénoliques, amines primaires, secondaires et tertiaires, phosphines) les plus utilisées pour l'inhibition du processus d'oxydation des alcanes et des éthers [5,7-9].

1. Classification des antioxydants

Comme cela a déjà été discuté auparavant, l'oxydation de composés organiques se fait *via* un mécanisme de réactions en chaîne qui se propagent grâce à la présence, entre autre, de radicaux alkyle ($\mathbf{R}\cdot$) et peroxyde ($\mathbf{ROO}\cdot$). Parmi les produits de ce processus, figurent les hydroperoxydes (\mathbf{ROOH}), espèces qui peuvent se décomposer en radicaux ($\mathbf{RO}\cdot + \cdot\text{OH}$) et augmenter la vitesse de l'oxydation. La méthode la plus efficace pour retarder (voire inhiber) le processus d'oxydation consiste à ajouter au composé peroxydable des espèces chimiques antioxydantes qui peuvent agir sur la chaîne de réactions radicalaires de façon différente. Ainsi, selon leur mécanisme d'action, les antioxydants peuvent être divisés en différentes classes, à savoir [4]:

- les *antioxydants qui interrompent la chaîne par réactions avec les radicaux peroxyde*. Il s'agit d'espèces contenant dans leur structure une liaison faible O-H ou N-H (phénols, hydroquinones, amines aromatiques, diamines...) qui réagissent avec les radicaux peroxyde en produisant des radicaux moins réactifs.
- les *antioxydants qui interrompent la chaîne par réactions avec les radicaux alkyle*. Il s'agit dans ce cas de composés tels que les quinones ou les nitrocomposés, qui peuvent réagir avec des radicaux alkyle. Cette classe d'antioxydants est efficace lorsque la concentration d'oxygène est faible.
- les *antioxydants décomposant les hydroperoxydes*. Les composés appartenant à cette classe, sont en particulier des composés du phosphore (phosphines) ou du soufre (thiols), ou des complexes métalliques qui réagissent en décomposant les hydroperoxydes sans produire de radicaux.

D'autres antioxydants existent avec des fonctions différentes (par exemple désactiver des ions métalliques en solution) ou qui peuvent agir sur plusieurs fonctions à la fois (l'anthracène peut, par exemple, réagir à la fois avec les radicaux alkyle et les radicaux peroxyde).

1.1. Mécanismes d'inhibition

Un des domaines dans lequel la chimie des antioxydants suscite le plus grand intérêt est celui des carburants [10-12]. Cela est dû au fait que, dans les combustibles, l'utilisation d'espèces inhibant l'oxydation est très employée. De plus, certains inhibiteurs naturels (tels que les phénols) sont considérés comme l'un des responsables de la formation de dépôts carbonés lors de la dégradation des carburants complexes (tel que le kérosène) [7] dans les moteurs à réaction. En particulier, Zabarnick *et al.* [5], dans leur étude de modélisation moléculaire (DFT, B3LYP) sur le processus d'autoxydation d'un carburant d'aviation (à base de kérosène), proposent, pour l'inhibition de ce processus, deux catégories d'antioxydants. La première classe est constituée par des composés de type phénoliques (tel que le 2,6-di-*tert*-butyl-4-

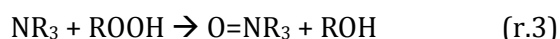
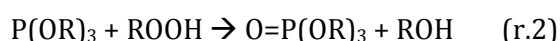
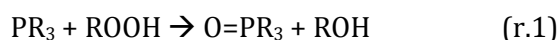
méthylphénol, mieux connu comme BHT) caractérisés par la présence dans leurs structures d'un atome d'hydrogène labile (tel que celui d'un groupement énolique ou d'un groupement NH typique des amines primaires et secondaires). Si on assimile le carburant à un composé hydrocarboné isolé, son mécanisme d'autoxydation en présence d'une espèce antioxydante donneuse d'hydrogène peut être schématisé, selon les auteurs, comme suit (tableau 21, avec i l'initiateur du processus et AH l'espèce antioxydante).

Tableau 21. Schéma du mécanisme d'autoxydation d'une molécule organique générique RH en présence d'un antioxydant donneur d'hydrogène.

INITIATION	$RH + i \rightarrow R\cdot + iH$
PROPAGATION	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$ $ROO\cdot + AH \rightarrow A\cdot + ROOH$ $ROO\cdot \rightarrow \cdot ROOH$ $A\cdot + RH \rightarrow R\cdot + AH$
TERMINAISON	$R\cdot + R\cdot \rightarrow R_2$...

Dans cette hypothèse de mécanisme, l'antioxydant réagit avec le radical peroxyde $ROO\cdot$, généré dans la réaction entre le radical alkyle dérivant du carburant ($R\cdot$) et l'oxygène moléculaire. Cette réaction ($ROO\cdot + AH \rightarrow A\cdot + ROOH$) est en compétition avec le processus autocatalytique impliquant le radical peroxyde et une molécule de carburant ($ROO\cdot + RH \rightarrow R\cdot + ROOH$). L'inhibiteur est efficace si la réaction du radical peroxyde avec l'antioxydant est favorisée (au niveau des énergies d'activation) : sa présence dans le mélange de produits composant le carburant, empêche la formation de radicaux alkyle et la continuation de la chaîne radicalaire. Pour qu'un antioxydant de cette classe puisse être considéré efficace, la réaction entre le radical $A\cdot$ (généré lors de sa réaction avec le radical peroxyde) et le carburant RH ne doit pas être favorisée, pour que le radical $R\cdot$ ne soit pas facilement régénéré.

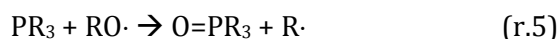
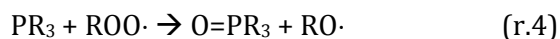
La deuxième classe d'inhibiteurs proposée par Zabarnick *et al.* [5], est celle des espèces qui décomposent les hydroperoxydes. Il s'agit de composés tels que les phosphines (r.1), les phosphites (r.2) ou les amines tertiaires (r.3) qui peuvent réagir avec les hydroperoxydes par transfert d'un atome d'oxygène du groupement OOH à la molécule d'antioxydant. Cette réaction mène à la production d'un alcool et de l'oxyde de l'espèce utilisée en tant qu'inhibiteur :



Concernant cette deuxième classe d'antioxydants, une étude DFT de Bach et Dmitrenko [13] sur la décomposition d'hydroperoxydes organiques d'origine biologique (produit dans le cadre de la chimie des enzymes), démontre que la réaction de transfert de l'atome d'oxygène se fait en passant par un état de transition impliquant la rotation du groupement OH de l'hydroperoxyde

avec des énergies d'activation comprises entre 4 et 31 kcal/mol (calculées respectivement pour la triméthylphosphine et pour la triméthylamine réagissant avec l'hydroperoxyde de *tert*-butyle, $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$).

Pour cette dernière catégorie d'antioxydants accepteurs d'oxygène, il a été aussi proposé dans la littérature [4] qu'ils puissent réagir avec des radicaux oxygénés présents dans le mélange, à savoir $\text{ROO}\cdot$ et $\text{RO}\cdot$. Dans le cas de la phosphine PR_3 , on aurait, par exemple, les réactions :



1.2. Antioxydants et éther diéthylique

Concernant l'inhibition de l'oxydation de l'éther diéthylique, des études expérimentales anciennes existent dans la littérature sur la « catalyse négative » de certaines espèces sur ce processus. Dans la première étude expérimentale, Lemay et Ouellet [14], en faisant l'hypothèse que l'oxydation du DEE puisse être initiée par l'oxygène moléculaire ou par le radical $\cdot\text{OH}$, ont testé l'effet, sur cette première étape du processus, de certaines espèces chimiques (l'oxyde nitrique, le peroxyde d'azote, le propylène, le formaldéhyde et l'acide bromhydrique) ajoutées au composé peroxydable à des temps de réactions différents. Le mécanisme invoqué pour justifier l'action des antioxydants n'implique pas la réaction de ces derniers avec l'éther ou avec des radicaux qui en sont issus, mais plutôt l'interaction de ces espèces avec l'oxygène ou avec des porteurs de chaîne secondaires, qui ne sont pas ultérieurement spécifiés.

Une deuxième étude expérimentale sur l'inhibition de l'oxydation du DEE a été réalisée par Waddington [9]. Dans cette étude, il considère comme antioxydants des amines primaires (pentylamine, *n*-butylamine, *n*-propylamine, éthylamine, méthylamine et isopropylamine), secondaires (diméthylamine et diéthylamine) et tertiaires (triméthylamine et triéthylamine) et il vérifie l'effet de ces composés sur différents paramètres (temps d'induction du processus, variations de pression dans le réacteur...). L'auteur trouve comme résultat que les amines secondaires sont les antioxydants les plus efficaces parmi ceux testés. De plus, il fait l'hypothèse que cette classe stabilise les radicaux libres produits par la décomposition de l'éther dans la phase gazeuse : il s'agirait donc de la formation de complexes $\text{AH}/\text{R}\cdot$ stabilisés par l'interaction entre l'azote présent dans la structure de l'antioxydant et le centre radicalaire.

Il n'y a pas d'études plus récentes dans la littérature sur l'inhibition de l'oxydation du DEE.

Actuellement la pratique la plus commune utilisée par les fournisseurs pour la stabilisation de l'éther diéthylique est celle d'ajouter à ce composé de l'hydroxytoluène butylé (BHT) en trace (à titre d'exemple SIGMA ALDRICH vend du DEE avec des concentrations de BHT comprises entre 1 et 10 ppm [15])

2. Étude théorique de l'inhibition du processus d'oxydation du DEE

En tenant compte des principales propositions présentes dans la littérature au sujet de l'inhibition du processus d'autoxydation des alcanes et des éthers, à la fois au niveau des espèces antioxydantes et de leurs mécanismes d'action, une étude a été conduite sur les 12 inhibiteurs rassemblés dans le tableau 22.

Tableau 22. Nomenclature et structure des 12 antioxydants étudiés.

AH	PHÉNOLS					
		2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-méthylphénol (BHT)	2,6- <i>tert</i> -butyl phénol	2,4- <i>tert</i> -butyl phénol	2- <i>tert</i> -butyl-4-méthyl phénol (TBMP)	hydroquinone
AMINES PRIMAIRES ET SECONDAIRES						
		2-méthyl butylamine	3-méthyl butylamine	diméthylamine	diéthylamine	diphénylamine
A						
		Triéthylamine	triphénylphosphine (TPP)			

La plupart des antioxydants considérés, notamment les 5 composés phénoliques et les 5 amines primaires et secondaires appartiennent à la classe des inhibiteurs agissant par réaction avec les radicaux peroxyde (qui seront notés **AH** pour leur capacité de donner un atome d'hydrogène). Pour cette catégorie d'inhibiteurs, le mécanisme étudié est représenté en figure 51.

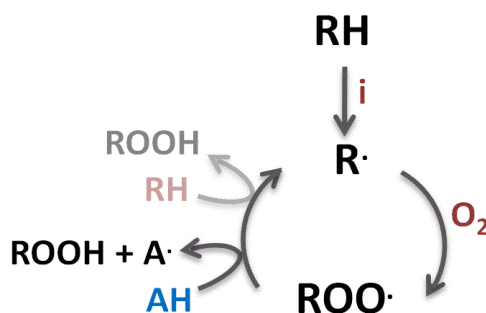


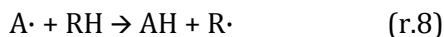
Figure 51. Mécanisme d'action des antioxydants donneurs d'hydrogène (AH) dans le schéma global de l'oxydation d'une molécule organique générique RH.

En particulier, les enthalpies d'activation des deux voies réactionnelles en compétition, à savoir



ont été calculées par calculs DFT et comparées afin de vérifier l'efficacité des différentes espèces antioxydantes considérées.

L'enthalpie d'activation de la réaction



a été également calculée pour chaque espèce étudiée afin de vérifier que cette voie réactionnelle produisant le radical **R**· soit défavorisée.

Concernant les deux inhibiteurs étudiés décomposant les hydroperoxydes (notés **A**), à savoir la triphénylphosphine et la triéthylamine, compte tenu des travaux présents dans la littérature [4,5], le mécanisme d'action étudié est résumé dans la figure 52.

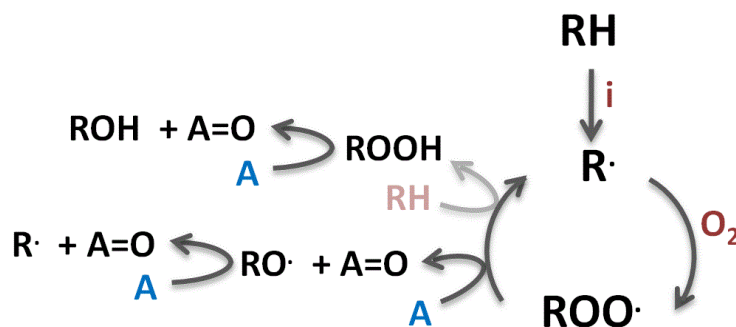
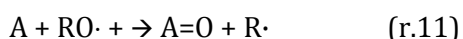
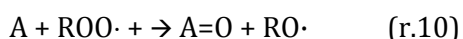
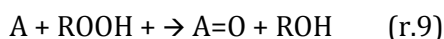


Figure 52. Mécanisme d'action des antioxydants décomposant les hydroperoxydes et les radicaux oxygénés (A) dans le schéma global d'oxydation d'une molécule organique générique RH.

Pour ces espèces les enthalpies d'activation des réactions suivantes ont été calculées.



La réactivité de tous les antioxydants étudiés a été testée sur le processus d'oxydation de l'éther diéthylique en considérant les correspondances entre formule et structure reportées dans le tableau 23.

2.1. Antioxydants donneurs de protons (AH)

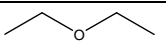
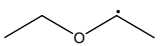
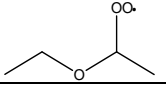
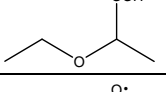
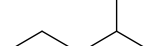
Comme cela est illustré dans la figure 51, les inhibiteurs présentant dans leurs structures un atome d'hydrogène labile interviennent dans la chaîne radicalaire de l'oxydation au niveau de la production du radical peroxyde (**ROO**·). En effet, en absence d'antioxydants, le radical peroxyde, produit dans l'étape de propagation du processus d'oxydation par réaction du radical alkyle **R**·

avec de l'oxygène moléculaire, peut réagir avec une molécule de solvant en produisant de l'hydroperoxyde (**ROOH**) et un deuxième radical alkyle [6]. Cela peut être considéré comme un vrai cycle autocatalytique : cette série de réactions en chaîne peuvent en effet se produire indéfiniment grâce à la production de **R•**.

Les antioxydants de type **AH** permettent d'interrompre ce cycle autocatalytique en se substituant à **RH** dans la réaction avec le radical peroxyde et empêchant donc la production ultérieure de radicaux alkyle.

Pour étudier cette classe d'antioxydants des composés phénoliques caractérisés par la liaison O-H et des amines primaires et secondaires, caractérisées par la présence dans leurs structures du groupement N-H ont été choisis. Les résultats de l'étude DFT effectuée sont reportés dans la suite.

Tableau 23. Formule et structure des espèces impliquées dans l'oxydation du DEE et utilisées pour l'étude de son inhibition.

RH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	
R•	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}^\bullet$	
ROO•	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHOO}^\bullet$	
ROOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHOOH}$	
RO•	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHO}^\bullet$	

Composés phénoliques

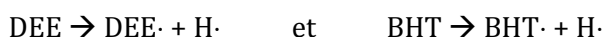
Les composés phénoliques figurent parmi les antioxydants les plus utilisés pour l'inhibition de l'oxydation des alcanes et des mélanges d'alcanes [7] ainsi que des éthers [8]. De plus, le BHT, l'inhibiteur le plus utilisé pour la stabilisation de l'éther diéthylique, appartient à cette classe de composés.

Les composés appartenant à cette classe réagissent avec les radicaux peroxyde en cédant l'atome d'hydrogène du groupement OH.

Cinq molécules appartenant à cette classe ont été étudiés. Pour vérifier l'efficacité des molécules testées, l'enthalpie d'activation (ΔH^\ddagger) de la réaction de chaque antioxydant avec le radical peroxyde, produit lors de l'oxydation du DEE, a été calculée. Les résultats obtenus, ainsi que les valeurs relatives de stabilisation des produits (ΔH) sont collectés dans le tableau 24.

Tous les composés phénoliques considérés présentent, pour leur réaction avec le radical peroxyde (r.6), des enthalpies d'activation bien inférieures à celles calculées pour la réaction

correspondante avec une molécule de DEE. L'enthalpie d'activation calculée pour cette dernière réaction (r.7) est de 13,3 kcal/mol [6], tandis que la barrière la plus élevée calculée pour le groupe d'antioxydants considéré est égale à 3,8 kcal/mol (pour le 2,6-*tert*-butyl phénol). Cette différence d'au moins 10 kcal/mol entre les barrières d'activation des deux processus est due au fait que la liaison O-H est plus faible que la liaison C-H dans les systèmes analysés. En effet, les enthalpies de dissociation des liaisons C-H dans le DEE et O-H, par exemple, dans le BHT (calculées comme la différence d'enthalpie entre la molécule initiale et les radicaux produits par scission hétérolytique de la liaison), à savoir :



sont de 92,6 kcal/mol et 73,7 kcal/mol respectivement.

Tableau 24. Energies d'activation (ΔH^\ddagger , kcal/mol) et stabilisation des produits (ΔH , kcal/mol) calculées pour l'inhibition du processus d'oxydation du DEE par des composés phénoliques.

ANTIOXYDANT	ROO· + AH (r.6)		A· + RH (r.8)	
	ΔH^\ddagger	ΔH	ΔH^\ddagger	ΔH
BHT	2,6	-6,1	24,1	18,5
2,6- <i>tert</i> -butyl phénol	3,8	-4,2	23,0	17,0
2,4- <i>tert</i> -butyl phénol	-0,3	-2,7	17,2	15,5
TBMP	-0,5	-3,2	17,6	16,0
hydroquinone	0,5	-1,6	16,6	14,5

Au niveau thermodynamique, les réactions (r.6) des 5 composés phénoliques avec le radical peroxyde sont toutes exothermiques, d'un minimum de 1,6 kcal/mol (pour l'hydroquinone) jusqu'à un maximum de 6,1 kcal/mol (pour le BHT). La réaction correspondante de **ROO·** avec l'éther diéthylique (r.7) est en revanche endothermique d'environ 13 kcal/mol (cf. chapitre 3). Puisque l'hydroperoxyde **ROOH** est produit dans les deux réactions (r.6 et r.7), la différence dans les enthalpies de réaction est essentiellement due à la stabilisation des radicaux **R·** et **A·** produits lors de la rupture de la liaison X-H (avec X=C, O). **A·** est, en effet, beaucoup plus stabilisé que **R·** en raison de la possibilité de la délocalisation des électrons dans le cycle aromatique. Les deux réactions en compétition (dans le cas de l'antioxydant BHT) sont représentées dans le profil d'énergie potentielle de la figure 53.

Concernant les enthalpies d'activation et de réaction (r.6) calculées pour les antioxydants phénoliques étudiés (tableau 24), les différences entre les valeurs obtenues peuvent être imputées aux caractéristiques structurales des espèces. En effet, des comportements communs peuvent être mis en évidence. Les composés présentant l'enthalpie d'activation et la stabilisation des produits les plus élevées pour la réaction (r.6) sont le BHT et le 2,6-*tert*-butyl phénol (tableau 24), avec des valeurs de 2,6 et de 3,8 kcal/mol pour les barrières d'activation et de -6,1

et -4,2 kcal/mol pour les enthalpies de réaction. Ces deux composés contiennent dans leur structure deux groupes fonctionnels *tert*-butyle en *ortho* du groupement OH : cette substitution rend l'oxydyle moins accessible, et elle implique donc des barrières d'activation plus élevées. C'est cette substitution qui permet ainsi, dans les radicaux $A\cdot$ issus de ces composés, une délocalisation électronique importante, donc la majeure stabilisation des produits dans les réactions correspondantes. Dans la comparaison entre ces deux composés *ortho*-disubstitués, il est aussi intéressant de remarquer que la simple présence d'un groupement méthyle dans le BHT, en position *para* par rapport au groupement OH, engendre des différences de 1,2 kcal/mol dans l'enthalpie d'activation et d'environ 2 kcal/mol dans la stabilisation des radicaux (tableau 24).

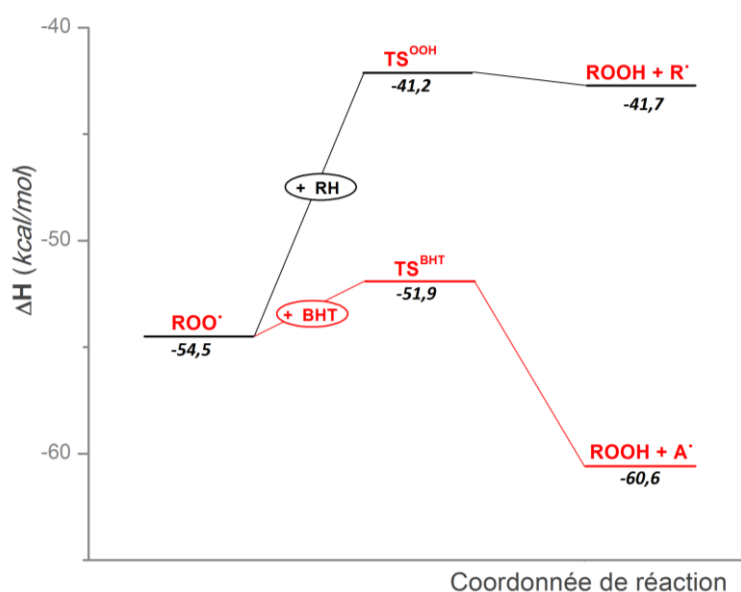


Figure 53. Enthalpies relatives des deux voies de réaction en compétition (r.6 et r.7) lors de l'inhibition de l'oxydation du DEE par le BHT. Les enthalpies sont relatives à l'étape d'initiation du processus.

Un autre sous-groupe parmi les antioxydants phénoliques étudiés, se compose des espèces *ortho*-monosubstituées, à savoir le 2,4-*tert*-butyl phénol et le TBMP (voir le tableau 22 pour les formules topologiques correspondantes). Dans les deux cas, le seul fait d'avoir libéré une des positions *ortho* du groupement OH de l'encombrement stérique dû au *tert*-butyle, rend la réaction avec le radical peroxyde (r.6) pratiquement sans barrière. Les radicaux $A\cdot$ dérivant de ces antioxydants sont en revanche moins stabilisés que ceux du sous-groupe précédemment discuté (d'environ 2,5 kcal/mol). La dernière espèce étudiée, l'hydroquinone, ne possède pas dans sa structure des substituents en *ortho* du groupement OH et présente une réactivité très similaire à celle des composés *ortho*-monosubstitués (avec des écarts d'environ 1 kcal/mol à la fois dans les barrières d'activation et dans la stabilisation des produits de réaction).

Comme cela a déjà été rappelé, pour qu'un antioxydant puisse être considéré efficace, la réaction entre le radical $A\cdot$ qui en est issu et l'espèce RH (r.8) doit être défavorisée. Les résultats relatifs à la réaction (r.8) pour les composés phénoliques considérés, collectés dans le tableau 24, montrent que tous les antioxydants étudiés présentent pour cette voie réactionnelle des énergies d'activation comprises entre 24,1 (pour le BHT) et 16,6 kcal/mol (pour l'hydroquinone) et que, dans tous les cas, ce processus est endothermique. Ces résultats indiquent que plus le radical $A\cdot$ est stable, plus l'énergie d'activation pour (r.8) est élevée et la réaction endothermique. Aussi, dans le cas du BHT, c'est la grande stabilisation du $A\cdot$ qui justifie la plus grande efficacité de cet antioxydant parmi les composés phénoliques étudiés.

En revanche, si la réaction (r.8) est considérée dans le sens inverse



les valeurs collectées dans le tableau 24 montrent que les énergies d'activation de ce processus (obtenues comme différence entre les valeurs de la quatrième colonne et celles de la troisième) sont comprises entre 1,6 kcal/mol (pour le TBMP) et 2,8 kcal/mol (pour le 2,4 *tert*-butyl phénol), tout à fait comparables donc avec les barrières d'activation calculées pour la réaction (r.6) (comprises, quant à elles, entre -0,5 et 3,8 kcal/mol). Notons aussi que, pour tous les antioxydants les enthalpies d'activation calculées pour les réactions d' AH avec les radicaux alkyle (r.12) sont plus élevées que celles des réactions avec les radicaux peroxyde (r.6) d'environ 2 kcal/mol. En considérant notamment le BHT cette différence est de 2,8 kcal/mol en faveur de la réaction (r.6).

Amines primaires et secondaires

Les amines ont été aussi proposées et étudiées dans la littérature en tant qu'inhibiteurs du processus d'oxydation de l'éther diéthylique [8,9].

Au niveau du mécanisme d'action, les amines primaires et secondaires peuvent notamment être comptées, en raison de la présence dans leurs structures de groupements NH_2 et NH , parmi les antioxydants qui interrompent la chaîne de réactions du processus d'oxydation en cédant un atome d'hydrogène au radical peroxyde.

Au cours de la présente étude d'inhibition, deux amines primaires et trois amines secondaires ont été considérées parmi celles étudiées dans la littérature [9]. Les enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger) des réactions de chaque amine avec le radical peroxyde sont collectées dans le tableau 25 ainsi que les valeurs relatives de stabilisation des produits (ΔH).

Les valeurs calculées pour la réaction (r.6) montrent que, globalement, les amines sont des antioxydants beaucoup moins efficaces que les phénols, pour l'inhibition de l'oxydation du DEE. Les valeurs d'enthalpie d'activation calculées pour la réaction (r.6) sont, en effet, plutôt

comparables à celle de la réaction entre le radical peroxyde et le DEE (r.7, environ 13 kcal/mol). De plus, dans les cinq cas étudiés, la réaction est endothermique jusqu'à un maximum de 16,4 kcal/mol.

Tableau 25. Energies d'activation (ΔH^\ddagger , kcal/mol) et stabilisation des produits (ΔH , kcal/mol) calculées pour l'inhibition du processus d'oxydation du DEE par des amines primaires et secondaires.

	ANTIOXYDANT	ROO· + AH (r.6)		A· + RH (r.8)	
		ΔH^\ddagger	ΔH	ΔH^\ddagger	ΔH
NH ₂ -R	2-méthyl butylamine	11,3	15,6	9,7	-2,8
	3-méthyl butylamine	11,4	16,4	9,0	-3,6
NH-R ₂	diméthylamine	7,0	10,6	12,7	2,2
	diéthylamine	7,8	10,2	14,4	2,7
	diphénylamine	3,6	1,8	21,0	11,0

Comme cela a été suggéré dans l'étude expérimentale de la référence [9], les amines secondaires sont des meilleurs antioxydants que les amines primaires, à la fois au niveau des barrières d'activations et de stabilisation des produits. Si on considère les amines aliphatiques seulement, l'enthalpie d'activation minimale est égale à 11,3 kcal/mol pour les amines primaires (2-méthyl butylamine) et à 7,0 kcal/mol pour les amines secondaires (diméthylamine). Quant aux enthalpies de réaction, la différence entre les deux sous-groupes arrive jusqu'à un maximum de 6,2 kcal/mol et s'explique par la stabilisation plus importante des radicaux A· produits dans le cas des amines secondaires, par effet de la double substitution alkylique sur l'atome d'azote. La différence devient encore plus importante en considérant les valeurs d'enthalpie obtenues pour l'unique amine aromatique étudiée, la diphénylamine. Pour cette espèce, en effet, les résultats ($\Delta H^\ddagger=3,6$ kcal/mol et $\Delta H=1,8$ kcal/mol) sont très proches des valeurs déjà calculées pour les composés phénoliques *ortho*-disubstitués. Encore une fois, les cycles aromatiques ajoutés en tant que substituents sur l'atome d'azote permettent une délocalisation électronique plus importante, comme cela est montré dans la comparaison entre les cartes de densité de spin des radicaux issus de la diéthylamine et de la diphénylamine reportée dans la figure 54.

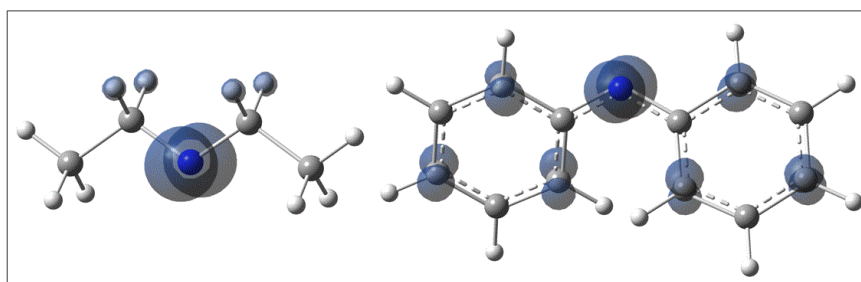


Figure 54. Carte de densité de spin des radicaux A· issus de l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la diéthylamine (à gauche) et de la diphénylamine (à droite).

Les valeurs calculées pour la réaction (r.8) (tableau 25) confirment que les amines aliphatiques sont des antioxydants moins efficaces que les phénols pour l'inhibition du DEE. En effet, les enthalpies d'activation obtenues pour ce processus, menant à la production de radicaux alkyle, sont comprises entre 9,0 (pour la 3-méthyl butylamine) et 14,4 kcal/mol (pour la diéthylamine) pour les amines aliphatiques. De plus, dans le cas des amines primaires, cette réaction est exothermique jusqu'à environ 4 kcal/mol, alors que le processus était endothermique et défavorisé pour les composés phénoliques. La diphénylamine présente, en revanche, des valeurs encore une fois comparables à celles obtenues pour les composés phénoliques les plus performants. Si la réaction (r.12) de l'antioxydant avec les radicaux alkyle est considérée, les barrières d'activation sont comprises, pour ce groupe d'antioxydants, entre 10,0 kcal/mol (pour la diphénylamine) et 12,6 kcal/mol (pour la 3 méthyl butylamine). Comme pour les antioxydants phénoliques les enthalpies d'activation sont plus élevées pour les réactions (r.12) que pour les réactions (r.6) d'une valeur moyenne de 3,2 kcal/mol. Notamment, pour la diphénylamine la différence entre les deux barrières d'activation est de 6,4 kcal/mol en faveur de la réaction (r.6).

2.2. Antioxydants décomposant les hydroperoxydes (A)

La deuxième catégorie d'antioxydants étudiée est celle des composés qui réagissant avec les hydroperoxydes **ROOH** en les décomposant pour former des espèces non radicalaires [4,5]. L'intérêt de ce type d'inhibition réside dans le fait que la décomposition des hydroperoxydes dans des espèces moléculaires s'impose comme une alternative à leur décomposition dans les radicaux **OH•** et **RO•** : si l'inhibiteur est efficace son action empêche la croissance de la concentration des espèces radicalaires en solution.

Le mécanisme d'action de ces antioxydants prévoit l'arrachage d'un atome d'oxygène du groupement OOH de l'hydroperoxyde (r.9) : ce dernier est transformé en alcool et l'inhibiteur dans son oxyde correspondant (la phosphine PR_3 donnera par exemple l'oxyde de phosphine $O=PR_3$). Pour cette classe d'antioxydants, l'hypothèse selon laquelle ils pourraient agir en interrompant la chaîne de réactions radicalaires par réaction avec les radicaux **ROO•** (r.10) et **RO•** (r.11) a été également formulée [4].

Parmi les antioxydants appartenant à cette classe, nous avons choisi d'étudier la triéthylamine, amine tertiaire déjà considérée comme inhibiteur du processus d'oxydation de l'éther diéthylique par Waddington [9] et la triphénylphosphine (TPP, voir le tableau 22 pour la formule topologique), suggérée comme antioxydant pour certains carburants [5,7]. L'étude DFT de ces espèces est encore en cours, néanmoins, les résultats préliminaires seront discutés.

Triéthylamine

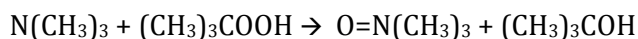
Dans son étude expérimentale sur l'inhibition du processus d'oxydation du DEE par ajout d'amines aliphatiques, Waddington [9] a analysé, entre autres, l'action antioxydante de deux amines tertiaires : la triméthylamine et la triéthylamine. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'efficacité de ce groupe d'amines est comparable (légèrement inférieure) à celle des amines secondaires. Néanmoins, en raison de la triple substitution sur l'azote et de l'absence conséquente d'un atome d'hydrogène labile directement lié à N, le mécanisme d'inhibition des amines tertiaires est différent de celui des amines primaires et secondaires. De plus, l'hypothèse d'un mécanisme de type $A \rightarrow A=O$ a déjà été proposée dans la littérature pour la triméthylamine [13].

Le mécanisme décrit pour la classe des antioxydants décomposant les hydroperoxydes a donc été testé sur la triéthylamine, en tant que molécule modèle de la classe des amines tertiaires. Les résultats préliminaires de cette étude, en termes d'enthalpie d'activation et de stabilisation des produits de réaction sont rassemblés dans le tableau 26.

Tableau 26. Enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger , kcal/mol) et stabilisation des produits (ΔH , kcal/mol) calculées pour les possibles inhibitions de l'oxydation du DEE étudiées pour la triéthylamine.

	RÉACTIONS	ΔH^\ddagger	ΔH
A	A + ROOH (r.9)	27,8	3,5
	A + ROO· (r.10)	24,8	-14,5
AH	ROO· + AH (r.6)	8,2	8,1
	A· + RH (r.7)	15,4	4,7

Les énergies d'activation calculées pour les réactions (r.9) et (r.10) sont beaucoup plus élevées par rapport aux valeurs obtenues pour les antioxydants de type AH (qui vont jusqu'à 11,4 kcal). En revanche elles sont cohérentes avec la barrière d'activation d'environ 30 kcal/mol suggérée dans la littérature [13] pour la réaction analogue de la triméthylamine avec l'hydroperoxyde de *tert*-butyle



En considérant ici la décomposition de l'hydroperoxyde du DEE (r.9), la réaction présente une enthalpie d'activation d'environ 27,8 kcal/mol et elle est globalement endothermique de 3,5 kcal/mol (tableau 26). Ces valeurs découragent l'utilisation de la triéthylamine pour la décomposition des hydroperoxydes, surtout en considérant que la réaction unimoléculaire de décomposition directe de cette espèce ($ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$) se fait sans passer par un état de transition et elle est endothermique de 34,1 kcal/mol (valeur comparable à celle trouvée pour l'enthalpie d'activation de la réaction bimoléculaire (r.9)).

Concernant la réaction (r.10) de la triéthylamine avec le radical peroxyde, même si dans ce cas le processus est exothermique d'environ 15 kcal/mol, la barrière d'activation calculée est encore une fois trop élevée (24,8 kcal/mol) pour expliquer les bonnes performances observées [9] pour la triéthylamine en tant que inhibiteur du processus d'oxydation du DEE.

Un mécanisme d'action alternatif (de type **AH**) a été donc testé. En particulier l'arrachage d'un atome d'hydrogène d'une des chaînes carbonées de la triéthylamine, par un radical peroxyde dérivant du DEE a été étudié.

Les résultats obtenus pour la réaction (r.6) (reportés dans le tableau 26), sont effectivement très similaires à ceux relatifs à la même réaction dans le cas des amines secondaires : la comparaison avec la diéthylamine met en évidence une différence de 0,4 kcal/mol sur l'enthalpie d'activation (ΔH^\ddagger est égal à 8,2 kcal/mol pour la triéthylamine et à 7,8 kcal/mol pour la diéthylamine) et d'environ 2 kcal/mol dans la stabilisation des produits, en faveur de la triéthylamine. L'arrachage d'un atome d'hydrogène sur un des groupements éthyle de la triéthylamine se fait de préférence sur un atome de carbone en position vicinale (la différence dans la stabilisation entre le radical au carbone vicinal et celui au carbone terminal est d'environ 13 kcal/mol) par rapport à l'azote. Les structures optimisées du radical **A·** le plus stable ainsi que celles de la triéthylamine et de son oxyde, sont reportées dans la figure 55.

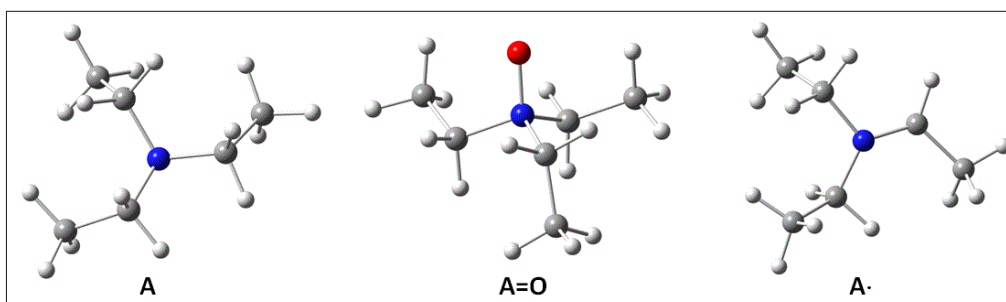


Figure 55. Structures optimisées de la triéthylamine (A) de l'oxyde (A=O) et du radical (A·) correspondants.

Aussi, cette réaction avec le mécanisme typique des antioxydants donneurs d'un atome d'hydrogène explique les résultats expérimentaux de Waddington [9] selon lesquels les amines secondaires et tertiaires présentent, vis-à-vis de l'inhibition du processus d'oxydation de l'éther diéthylique, un comportement presque identique.

Triphénylphosphine

Parmi les antioxydants censés catalyser la décomposition des hydroperoxydes chez les hydrocarbures, figurent aussi les composés du phosphore [4], notamment les phosphines et les phosphates. La triphénylphosphine [5,7] (TPP, sa formule topologique est présente dans le

tableau 22) est un des composés du phosphore les plus utilisés en tant qu'antioxydant pour l'inhibition de l'oxydation des hydrocarbures et des carburants basés sur le kérosène. Les calculs préliminaires effectués sur cet inhibiteur sont très encourageants. En effet, pour la réaction (r.10) entre la TPP et le radical peroxyde du DEE une enthalpie d'activation de 6,1 kcal/mol (via l'état de transition $TS_{TPP+ROO}$ en figure 56) a été calculée, comparable aux valeurs d'environ 7 kcal/mol obtenues pour la réaction (r.7) pour les amines aliphatiques secondaires.

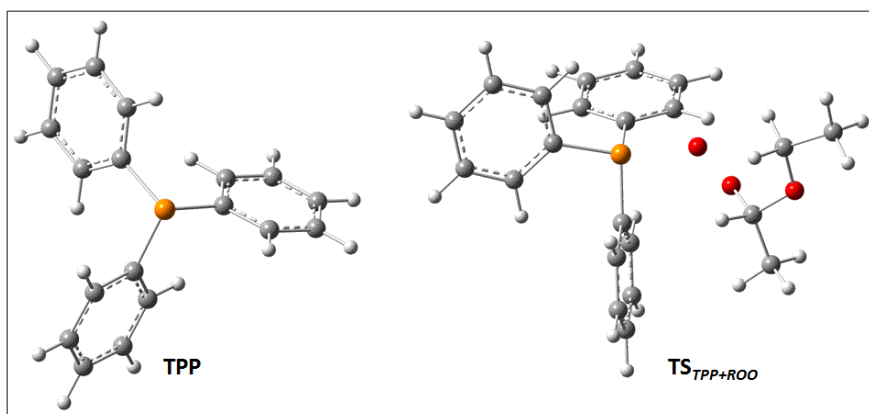


Figure 56. Structures optimisées de TPP et de l'état de transition $TS_{TPP+ROO}$ impliquant la décomposition du radical peroxyde du DEE.

Les investigations sont toujours en cours sur la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde (r.9) du DEE catalysée par cette espèce antioxydante.

3. Conclusions

Dans ce chapitre, l'étude DFT de l'inhibition du processus d'oxydation de l'éther diéthylique a été présentée.

Comme suggéré dans la littérature pour les alcanes et pour les éthers, deux classes d'antioxydants ont été considérées : les inhibiteurs qui réagissent avec les radicaux peroxyde par cession d'un atome d'hydrogène (**AH**) et ceux qui décomposent les hydroperoxydes sans produire d'espèces radicalaires (**A**). L'étude sur la première classe d'antioxydants a été conduite sur un groupe de composés phénoliques réagissant avec $ROO\cdot$ grâce à l'hydrogène du groupement OH et sur des amines primaires et secondaires, contenant dans leurs structures un groupement NH. Les résultats démontrent que, dans l'ensemble, les composés phénoliques sont des antioxydants de type AH plus efficaces que les amines surtout à cause de la stabilisation plus importante de leurs radicaux **A** en raison de la présence du cycle aromatique qui permet la délocalisation électronique.

Parmi les antioxydants de type **AH**, le BHT est le plus efficace. Il présente, en effet, une barrière d'activation de 2,6 kcal/mol pour sa réaction exothermique (d'environ 6 kcal/mol) avec le

radical peroxyde du DEE. De plus, la réaction de son radical **A·** avec le DEE (produisant le radical **R·**) est défavorisée puisqu'elle est endothermique d'environ 20 kcal/mol et qu'elle présente une enthalpie d'activation de 24,1 kcal/mol. Ces considérations expliquent le fait que cet antioxydant soit le plus utilisé par les fournisseurs pour la stabilisation de l'éther diéthylique.

Concernant la deuxième classe d'antioxydants, leur mécanisme d'action consiste à arracher un atome d'oxygène du groupement OOH des hydroperoxydes (ou dans le groupement OO· dans les radicaux peroxyde). Bien que les investigations sur ces espèces soient encore en cours, les résultats préliminaires obtenus sembleraient encourager, également pour cette catégorie d'inhibiteurs, l'utilisation de composés contenant des substituents aromatiques : une enthalpie d'activation d'environ 6 kcal/mol a été en effet calculée pour la réaction entre la triphénylphosphine et le radical **ROO·** de l'éther diéthylique.

Pour les deux différentes classes d'inhibiteurs, l'utilisation des espèces antioxydantes en traces est justifiée par le fait qu'elles interagissent avec des radicaux (**ROO·**) ou des espèces moléculaires (**ROOH**) qui ne sont pas produites dans des grandes quantités au sein de la solution. Cela est surtout vrai dans le cas de solutions stabilisées à l'aide d'antioxydants : leur présence, en effet a comme objectif principal l'interruption de la chaîne de réactions radicalaires menant à la production de ces espèces dangereuses ou potentiellement dangereuses.

Références

- [1] D.E. Clark, Chem. Health Saf. 8 (2001) 12.
- [2] R.J. Kelly, Chem. Health Saf. 3 (1997) 28.
- [3] J. Lemarquand, J. Triolet, Cahier de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail 186 (2002) 17.
- [4] E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Taylor & F, Boca Raton, FL, 2005.
- [5] S. Zabarnick, D.K. Phelps, Energy Fuels 20 (2006) 488.
- [6] S. Di Tommaso, P. Rotureau, O. Crescenzi, C. Adamo, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 14636.
- [7] S. Gernigon, Étude de la stabilité à l'oxydation des carburants liquides hydrocarbonés. Influence et comportement des antioxydants., Thèse de l'Université Paris Diderot, 2010.
- [8] A.C. Hamstead, L.S. VanDelinder, J. Chem. Eng. Data 5 (1960) 383.
- [9] D.J. Waddington, Proc. R. Soc. London, Ser. A 265 (1962) 436.
- [10] S. Zabarnick, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1012.
- [11] S. Zabarnick, Energy Fuels 12 (1998) 547.
- [12] N.J. Kuprowicz, S. Zabarnick, Z.J. West, J.S. Ervin, Energy Fuels 21 (2007) 530.
- [13] R.D. Bach, O. Dmitrenko, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 12851.
- [14] A. Lemay, C. Ouellet, Can. J. Chem. 35 (1957) 124.
- [15] <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/products.html?TablePage=102878568> [septembre 2011].

CONCLUSION GÉNÉRALE

La tendance à former des espèces potentiellement instables, tels que les peroxydes de certains composés est désormais reconnue comme une source de danger dans les laboratoires et dans le domaine industriel. Le processus de peroxydation reste néanmoins mal connu. Seulement des solutions empiriques sont apportées aujourd'hui à ce problème : les utilisateurs de produits peroxydables et les industriels limitent le temps de stockage ou ajoutent d'inhibiteurs chimiques dans des quantités conseillées par les retours d'expérience et par les bonnes pratiques de laboratoire.

Bien qu'une meilleure connaissance de ce phénomène soit nécessaire pour maîtriser le risque accidentel lié à l'utilisation d'espèces aisément peroxydables, aucune étude mécanistique détaillée essayant de répondre à des questions concrètes telles que les concentrations seuil des espèces dangereuses, le temps limite réel de stockage ou la concentration d'antioxydants nécessaire pour la stabilisation de ces composés n'a été recensée dans la littérature.

Le présent travail de thèse, réalisé dans le cadre du projet de recherche RIPER (pour « étude des Risques liés à la PERoxydation ») de l'INERIS, s'insère dans ce contexte scientifique en se proposant d'étudier, par modélisation moléculaire (DFT) et cinétique, le processus d'autoxydation des éthers aliphatiques dans des conditions comparables à celles du stockage.

L'espèce étudiée en détail comme molécule modèle de la famille des éthers aliphatiques a été l'éther diéthylique (DEE), composé reconnu comme responsable de nombreux accidents de laboratoire. Au niveau mécanistique, l'étude DFT conduite sur toutes les chemins réactionnels envisageables pour l'oxydation du DEE ainsi que l'analyse du modèle microcinétique élaboré pour les étapes en compétition, ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- Parmi les initiateurs testés pour la chaîne radicalaire, le radical hydroxyle est le plus efficace et, au cours du processus, il agit comme porteur de chaîne.
- Deux scénarios de réactivité sont possibles pour la suite du processus selon la concentration d'oxygène dissous dans le solvant. Dans la pratique, lors du stockage, une fois le radical alkyle ($R\cdot$) formé pendant l'étape d'initiation, l'oxydation du DEE se déroule dans un premier temps (quand l'oxygène est présent dans le récipient de stockage) préférentiellement selon un mécanisme d'isomérisation des radicaux peroxyde ($ROO\cdot$) formés. En moindre mesure, ces radicaux peroxyde peuvent aussi réagir avec d'autres

molécules de solvant pour former l'hydroperoxyde (**ROOH**). Quand l'oxygène est consommé dans le récipient de stockage, la décomposition des radicaux alkyle devient le chemin de réaction prépondérant. Notons alors que la concentration d'oxygène est renouvelée lors de chaque ouverture du récipient.

Concernant le danger lié au processus, l'accidentologie de l'éther diéthylique suggère que le danger d'explosion soit dû à l'accumulation ou à la concentration (lors de la distillation, par exemple) des espèces peroxydées produites pendant le stockage. Plusieurs hydroperoxydes ont été en effet identifiés lors de l'étude mécanistique réalisée. En particulier, le 1-ethoxyéthyle hydroperoxyde ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$, **aOOH**) est produit dans une des voies principales de propagation de chaîne de l'oxydation de l'éther. Les calculs relatifs aux voies de décomposition étudiées pour cet hydroperoxyde démontrent que les barrières à franchir sont très élevées aux températures habituelles de stockage, aussi une accumulation de cette espèce lors du processus d'oxydation du DEE est possible. Bien que le taux de production de l'hydroperoxyde ne soit pas très important, son accumulation peut donc être la cause majeure du risque accidentel lié au DEE.

Les simulations cinétiques réalisées pour le développement et la validation du modèle cinétique détaillé du processus dans la phase gazeuse, confirment, au niveau mécanistique, les résultats obtenus grâce à l'étude de modélisation moléculaire. De plus, cette deuxième approche, a permis d'ajouter à ces résultats des informations de type quantitatif (par exemple, le rapport en pour cent entre les voies de réaction en compétition).

Dans le but d'obtenir un modèle décrivant l'oxydation de l'éther dans des conditions simulant celles du stockage, le modèle cinétique élaboré en phase gazeuse a été utilisé pour une extrapolation à basse température et à haute pression (phase liquide) afin de vérifier l'évolution des produits et déterminer les causes principales de danger. Les résultats obtenus démontrent le caractère explosif du mélange DEE/O₂, dû à l'accumulation d'hydroperoxydes (**aOOH** et acide peracétique) pour des temps longs (environ 53 mois pour une température de 310 K) et dans des mélanges très pauvres en oxygène. Il a aussi été vérifié que le temps nécessaire à l'occurrence de cette explosion diminue lorsque la température augmente.

Bien que ce phénomène d'explosion soit qualitativement bien décrit par le modèle cinétique développé, le décalage déjà observé lors du développement et de la validation en phase gazeuse entre la réactivité enregistrée expérimentalement et celle issue du modèle, ne nous permet pas d'affirmer que le phénomène soit aussi bien reproduit d'un point de vue quantitatif, surtout en ce qui concerne l'échelle des temps.

Différentes voies d'amélioration peuvent être envisagées pour ce modèle cinétique.

- Le modèle a été développé et validé à partir de données expérimentales anciennes et présentant diverses incertitudes sur des paramètres très importants, tels que la température effective à l'intérieur du réacteur. Ces incertitudes ont sûrement engendré dans le modèle des erreurs qu'il n'est pas possible d'évaluer à l'état actuel. L'amélioration du modèle nécessite donc la comparaison avec des données expérimentales fiables, données sur lesquelles travaille actuellement l'équipe chargée du développement de protocoles de caractérisation expérimentale du processus de peroxydation du DEE dans le cadre du projet RIPER.
- Du point de vue de la modélisation moléculaire, il est possible d'envisager l'utilisation d'autres fonctionnelles (la fonctionnelle hybride M05-2X [1], par exemple) ou de méthodes alternatives à la DFT (ex. la méthode hybride CBS [2]) pour une évaluation plus précise des barrières d'activation des réactions impliquées dans le processus.

Le modèle cinétique ainsi amélioré pourrait devenir prédictif et donner des réponses fiables à des questions concrètes comme la concentration seuil des espèces potentiellement dangereuses ou les temps limites de stockage pour le DEE. Une telle prédictivité serait aussi très utile pour le choix des concentrations d'antioxydants à utiliser pour la stabilisation de l'éther. L'étude DFT réalisée sur l'inhibition du DEE a en effet démontré que les antioxydants réagissent de préférence avec les radicaux peroxydes (**ROO·**) ou les hydroperoxydes (**ROOH**) présents en solution. Les résultats obtenus indiquent aussi que les inhibiteurs les plus efficaces sont ceux qui réagissent avec les radicaux peroxyde en donnant un atome d'hydrogène (**AH**), tels que les phénols et les amines primaires et secondaires. En particulier, le BHT (hydroxytoluène butylé) est l'antioxydant le plus efficace parmi les 12 considérés, ce qui explique le fait que cette espèce soit déjà la plus utilisée par les fournisseurs de DEE pour sa stabilisation.

Malgré la connaissance du mode d'action des espèces antioxydantes et le modèle cinétique développé pour le processus d'oxydation du DEE, les incertitudes qui affectent ce modèle ne permettent pas, à l'état actuel de prévoir la quantité d'antioxydant nécessaire pour la stabilisation de l'éther. Les améliorations envisagées auparavant pour le modèle cinétique pourraient cependant aider à répondre à cette question : en effet, étant donné que les inhibiteurs réagissent avec des espèces bien identifiées présentes dans le solvant (ex. le radical **ROO·** pour le BHT), la connaissance de la concentration de ces espèces à un temps donné signifierait la connaissance également de la quantité exacte d'antioxydant à utiliser (ce qui serait un gain en termes de coût industriel).

Le développement d'un nouveau modèle cinétique de l'oxydation du DEE en présence d'un antioxydant est aussi envisageable afin de vérifier les différences pouvant être rencontrées concernant l'évolution des concentrations des espèces produites ainsi que les temps nécessaires pour que le processus se déclenche en présence d'antioxydants.

Le mécanisme obtenu lors de l'étude de l'oxydation du DEE a été ensuite utilisé comme prototype du comportement chimique de la classe chimique des éthers aliphatiques. Il est nécessaire de souligner qu'une étude mécanistique détaillée d'un processus radicalaire en chaîne, tel que la peroxydation, n'est pas un problème trivial pour la modélisation moléculaire : la coexistence de plusieurs voies réactionnelles et la nécessité de caractériser de nombreux états de transition et intermédiaires de réaction rendent une telle démarche très coûteuse du point de vue des temps de calculs. Aussi la généralisation mécanistique à partir de l'étude détaillée d'une seule molécule modèle présente un grand intérêt. Les résultats obtenus montrent, pour les 13 éthers aliphatiques considérés, un comportement analogue au DEE lors de leur oxydation. De plus, une relation linéaire a été mise en évidence entre les enthalpies d'activation et de réaction obtenues pour la réaction d'isomérisation des radicaux peroxyde des éthers étudiés. Ces résultats démontrent donc l'intérêt des études conduites « par analogie » : en effet, l'analyse de seulement trois voies réactionnelles en compétition lors de l'oxydation du DEE, a permis d'avoir une idée précise sur les énergies impliquées dans les étapes clés du processus d'oxydation des éthers aliphatiques, sans nécessiter une étude détaillée pour chacune des molécules considérées. De plus, des prévisions qualitatives sont aussi possibles sur les principaux produits de l'oxydation des éthers étudiés.

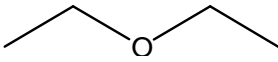
Les résultats obtenus lors de ce travail de thèse encouragent l'utilisation de la modélisation moléculaire et cinétique pour répondre à des questions pratiques concernant le risque accidentel lié à des procédés mettant en jeu des substances chimiques. D'autre part, ils mettent aussi en évidence la nécessité de données expérimentales fiables sur lesquelles développer et valider les modèles cinétiques pour qu'ils décrivent correctement le processus et puissent être utilisés en termes de prédiction.

Références

- [1] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 364.
- [2] G.A. Petersson, T.G. Tensfeldt, J. Montgomery, J. A., *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6091.

ANNEXE I

Caractéristiques physico-chimiques du DEE et identification réglementaire des dangers

DESIGNATIONS			
Formules Brutes :	C ₆ H ₁₄ O (C 70.5%, H 13,8%, O 15.7%)		
Famille chimique :	(CH ₃) ₂ -CH-O-CH-(CH ₃) ₂ Ethers		
Formule semi développé plane :			
Synonymes :	éther diéthylique, éthoxyéthane, oxyde de diéthyle, éther sulfurique		
Dénomination anglaise :	diethyl ether		
Numéro CAS :	60-29-7		
Numéro CS EINECS :	200-467-2		
Numéro Index :	603-022-00-4		
Apparence :	liquide incolore à température ambiante, s'évapore très rapidement		
Odeur :	douceuse - aromatique		
PROPRIETES THERMODYNAMIQUES			
	Notations	Données	Unités
Masse molaire	<i>M</i>	74,14	g/mol
Masse volumique	<i>ρ</i>	0,714	g.cm-3
Viscosité dynamique (20°C)	<i>μ</i>	0.2448	mPa.s
Capacité calorifique			
Chaleur massique de vaporisation	<i>?H_v</i>	382	kJ/kg
Chaleur massique de combustion	<i>?H_c</i>	34,2	MJ/kg
Densité des vapeurs (air=1)		2,56	
Tension de vapeur	<i>T_v</i>	38,9 58,9 86,6	kPa à 10 °C kPa à 20 °C kPa à 30 °C
Température de fusion	<i>T_f</i>	- 116,3	°C
Température d'ébullition	<i>T_é</i>	34,6	°C
Point d'éclair (coupelle fermée)	<i>T_{pé}</i>	- 45	°C
Température d'auto-inflammation	<i>T_{AI}</i>	160 à 180	°C
Solubilité dans l'eau		69	g/l à 20°C
LIMITE D'EXPLOSIVITE DANS L'AIR (en volume %)			
Limite inférieure	1,7 à 1,9 %		
Limite supérieure	36 à 48 %		

2 Identification des dangers

- Classification de la substance ou du mélange
- Classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008
- Flam. Liq. 1 H224 Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.
- Acute Tox. 4 H302 Nocif en cas d'ingestion.
- STOT SE 3 H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges.

- Classification selon la directive 67/548/CEE ou directive 1999/45/CE

Xn; Nocif

R22: Nocif en cas d'ingestion.

F+; Extrêmement inflammable

R12: Extrêmement inflammable.

R19-66-67: Peut former des peroxydes explosifs. L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau. L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.

- Éléments d'étiquetage

- Etiquetage selon le règlement (CE) n° 1272/2008 La substance est classifiée et étiquetée selon le règlement CLP.

- Pictogrammes de danger



GHS02 GHS07

- Mention d'avertissement Danger

- Mentions de danger

H224+EUH019 Liquide et vapeurs extrêmement inflammables. Peut former des peroxydes explosifs.

H302 Nocif en cas d'ingestion.

H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges.

EUH066 L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

- Conseils de prudence

P210 Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. - Ne pas fumer.









P240 Mise à la terre/liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception.

P403+P235 Stocker dans un endroit bien ventilé. Tenir au frais.

FR

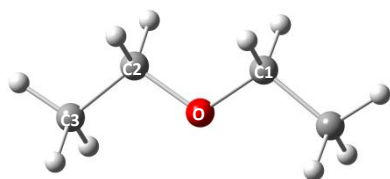
Sources : Fiche de données de sécurité de l'INRS, MSDS diverses

Pictogrammes et classes de danger associées dans le règlement CLP [1]

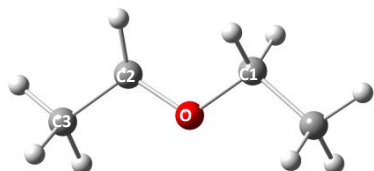
PICTOGRAMMES	CLASSES DE DANGER
SGH01 	<ul style="list-style-type: none"> · Explosibles · Substances et mélanges autoréactifs · Peroxydes organiques
SGH02 	<ul style="list-style-type: none"> · Gaz inflammables · Aérosol inflammables · Liquides inflammables · Matières solides inflammables · Substances et mélanges autoréactifs · Liquides pyrophoriques · Matières solides pyrophoriques · Substances et mélanges auto-échauffants · Substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables · Peroxydes organiques
SGH03 	<ul style="list-style-type: none"> · Gaz comburants · Liquides comburants · Matières solides comburantes
SGH04 	<ul style="list-style-type: none"> · Gaz sous pression
SGH05 	<ul style="list-style-type: none"> · Substances et mélanges corrosifs pour les métaux · Corrosion/irritation cutanée · Lésions oculaires graves/irritation oculaire
SGH06 	<ul style="list-style-type: none"> · Toxicité aiguë
SGH07 	<ul style="list-style-type: none"> · Toxicité aiguë · Corrosion/irritation cutanée · Lésions oculaires graves/irritation oculaire · Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique
SGH08 	<ul style="list-style-type: none"> · Sensibilisation respiratoire · Mutagénicité sur les cellules germinales · Cancérogénicité · Toxicité pour la reproduction · Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique · Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée · Danger par aspiration
SGH09 	<ul style="list-style-type: none"> · Danger pour le milieu aquatique

ANNEXE II

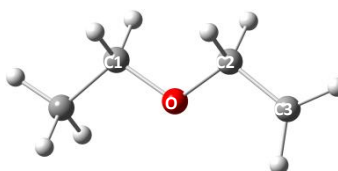
Structures optimisées des minima impliqués dans l'oxydation du DEE.



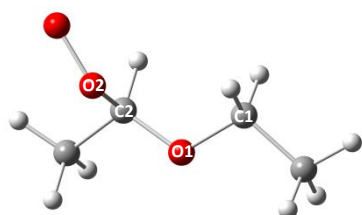
1
 O-C1=1,421Å
 O-C2=1,421Å
 C1-C2-O-C3=179,99°



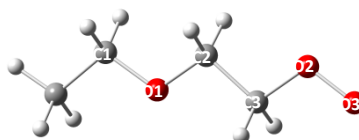
2a
 O-C1=1,432Å
 O-C2=1,367Å
 C1-C2-O-C3=178,68°



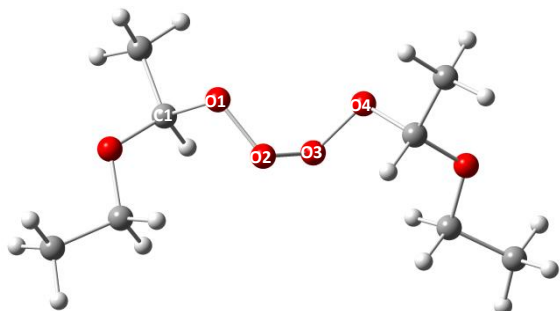
2b
 O-C1=1,422Å
 O-C2=1,419Å
 C1-O-C2-C3=178,60°



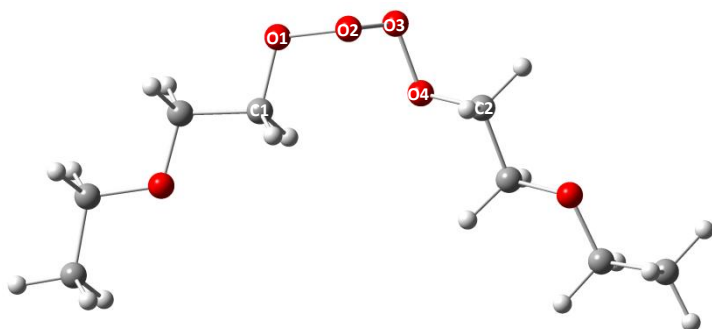
3a
 O1-C1=1,442Å
 O1-C2=1,375Å
 C2-O2=1,503 Å
 O1-C2-O2-O3=155,10°



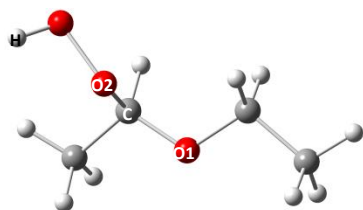
3b
 O1-C1=1,427Å
 O1-C2=1,414Å
 C3-O2=1,458 Å
 O1-C2-C3-O2=180,00°



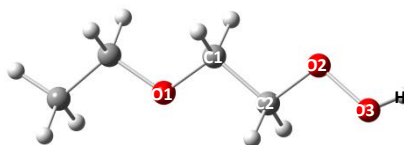
4a
 C1-O1=1,449Å
 O1-O2=1,438Å
 O3-O4=1,425 Å
 O3-O4=1,438 Å
 O4-C2=1,449Å
 C1-O1-O2-O3=85,74°
 O2-O3-O4-C2=85,73°



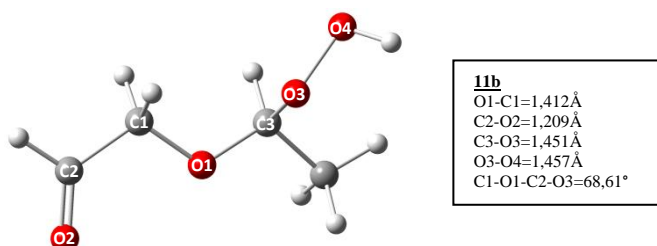
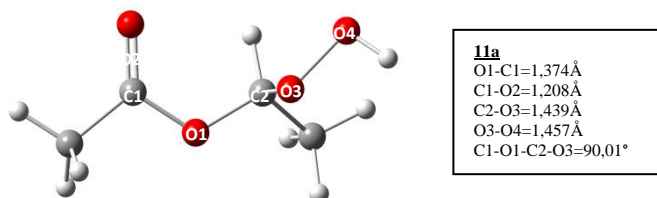
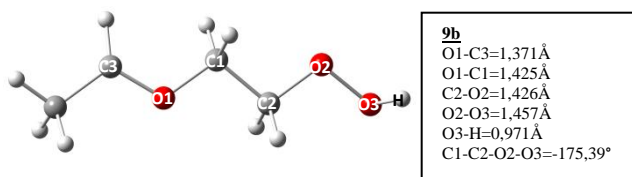
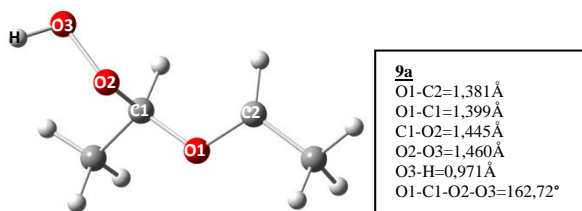
4b
 C1-O1=1,440Å
 O1-O2=1,435Å
 O2-O3=1,414 Å
 O3-O4=1,445 Å
 O4-C2=1,437Å
 C1-O1-O2-O3=95,35°
 O2-O3-O4-C2=-87,14°



aOOH
 O1-C=1,388Å
 C-O2=1,454Å
 O2-O3= 1,458Å
 O3-H= 0,971Å
 O1-C-O2-O3=159,27°

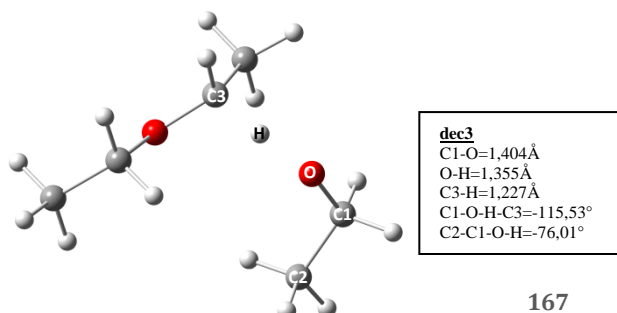
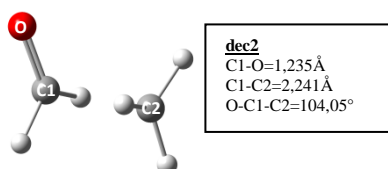
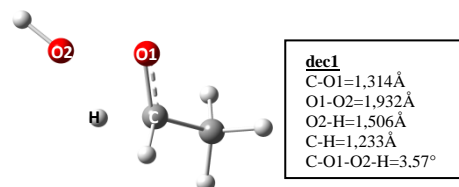
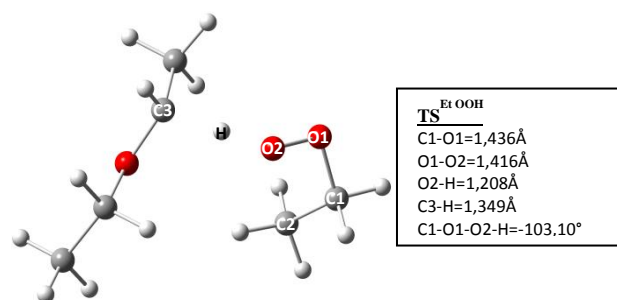
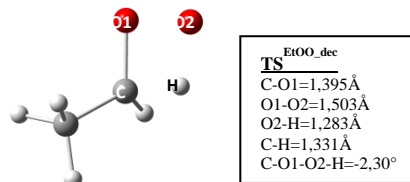
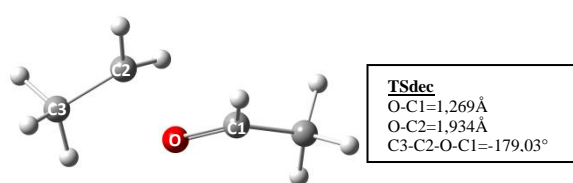


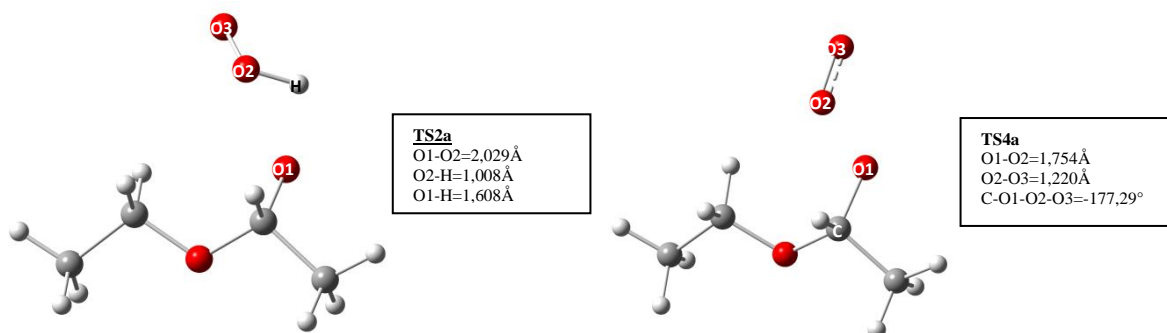
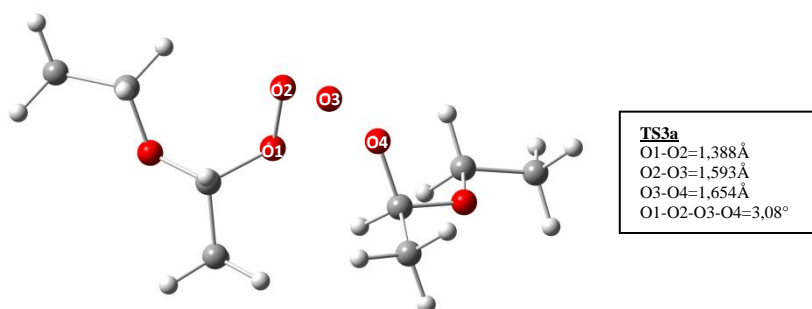
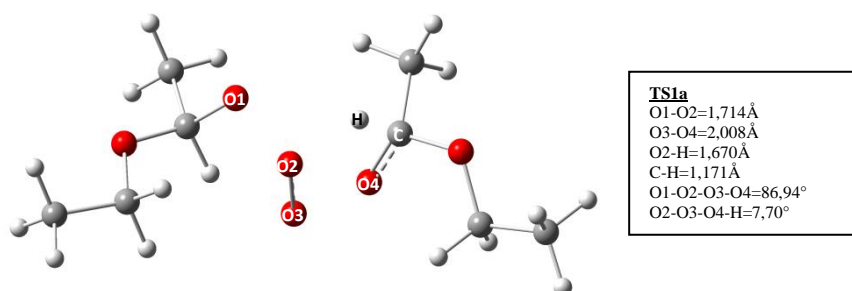
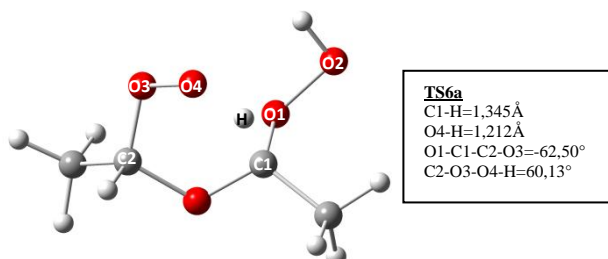
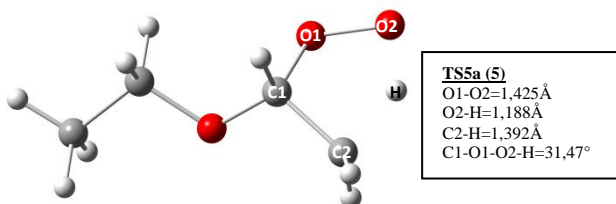
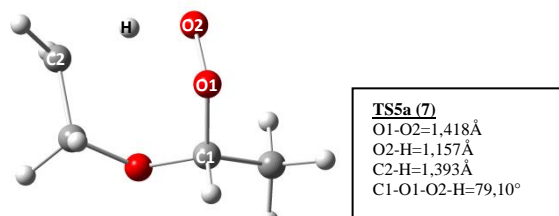
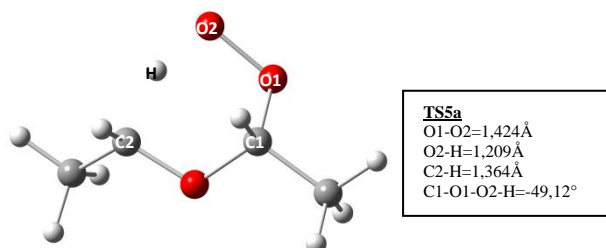
bOOH
 O1-C1=1,416Å
 C2-O2=1,427Å
 O2-O3=1,457Å
 O3-H=0,971Å
 C1-C2-O2-O3=175,26°

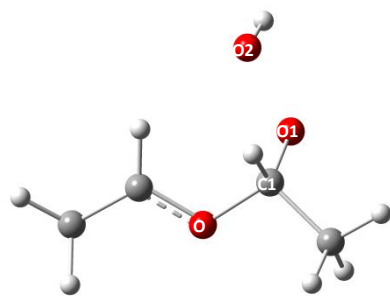


Structures optimisées des états de transition impliqués dans l'oxydation du DEE : voie a.

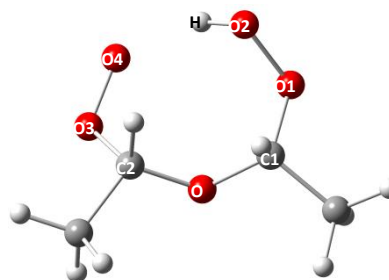
Décomposition du radical 2a



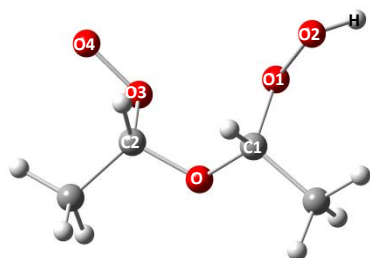
Dimérisation du radical 3a**Isomérisation du radical 3a : états de transition et minima**



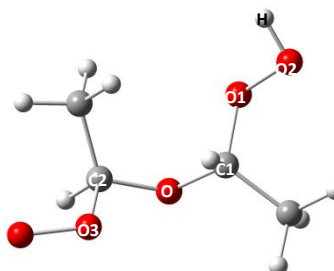
TS7a
 O1-O2=1,734Å
 O-C1=1,490Å
 O-C1-O1=94,52°



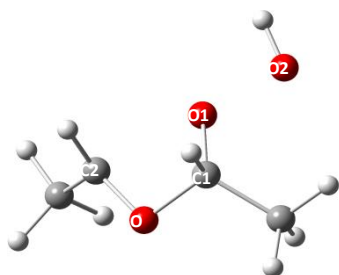
10a(a)
 C1-O1=1,404Å
 C2-O3=1,499Å
 O2-H=0,982Å
 O4-H=1,877Å
 O1-C1-C2-O3=29,72°



10a(b)
 C1-O1=1,438Å
 C2-O3=1,487Å
 O2-H=0,971Å
 O1-C1-C2-O3=21,04°

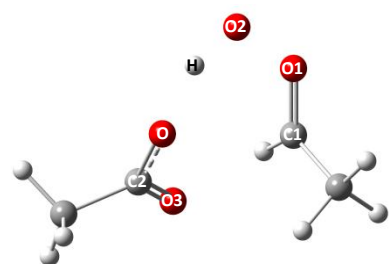


10a(c)
 C1-O1=1,445Å
 C2-O3=1,494Å
 O2-H=0,971Å
 O1-C1-C2-O3=149,95°

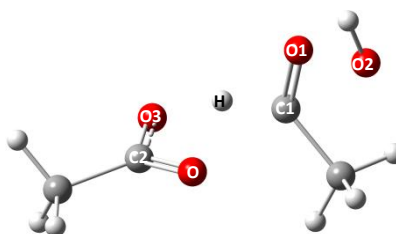


TS9c
 O1-O2= 1,701Å
 C2-O1=2,096Å
 O-C1-O1=99,61°

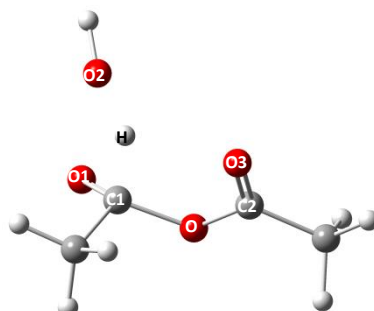
Décomposition de 11a : états de transition et minima



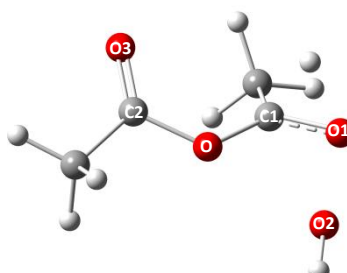
TS9a
 O1-O2=1,440Å
 O2-H=1,064Å
 O-H= 1,457Å
 O-C1-O1-O2=-48,79°



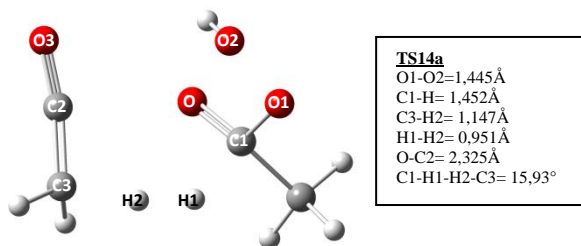
TS10a
 O1-O2=1,623Å
 C1-O= 2,128Å
 O-H= 1,457Å
 O3-H= 1,256Å
 C1-H= 1,342Å
 O1-C1-H-O3=-105,47°



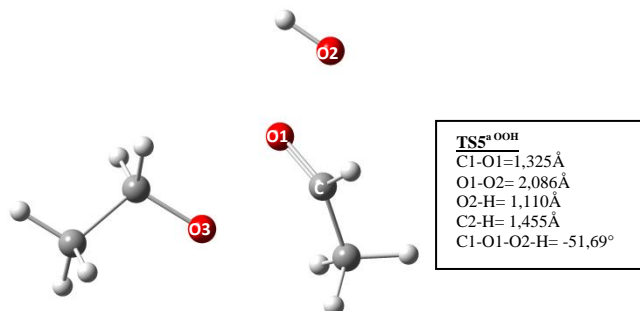
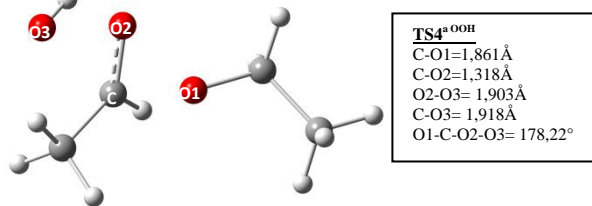
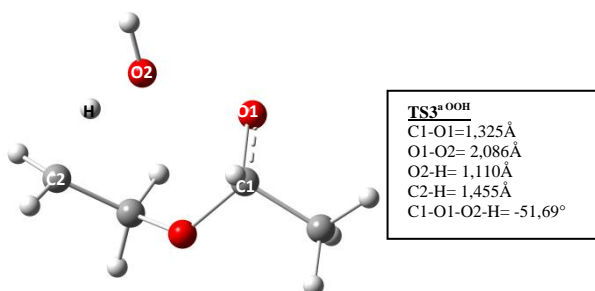
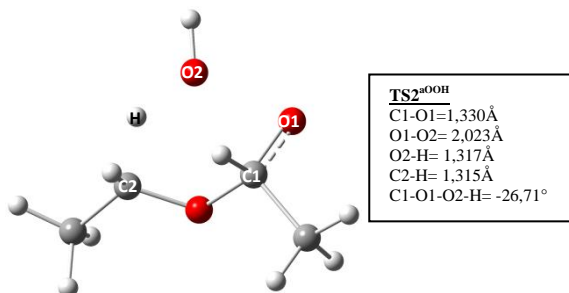
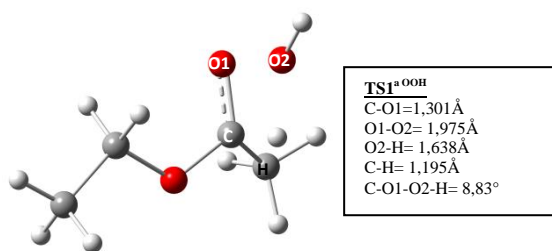
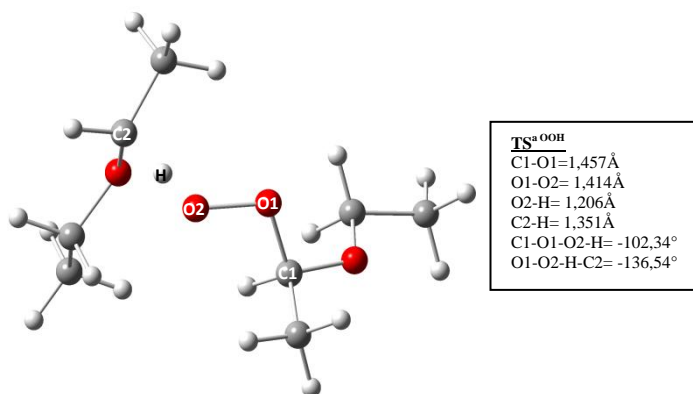
TS11a
 O1-O2=1,951Å
 C1-H= 1,227Å
 O2-H= 1,551Å
 O1-C1-H-O2=-6,50°



TS13a
 O1-O2=1,930Å
 C1-O1= 1,324Å
 C1-O2= 2,144Å
 O-H= 1,457Å
 C1-H-O1= 57,35°
 O1-C1-O-C2= 153,07°

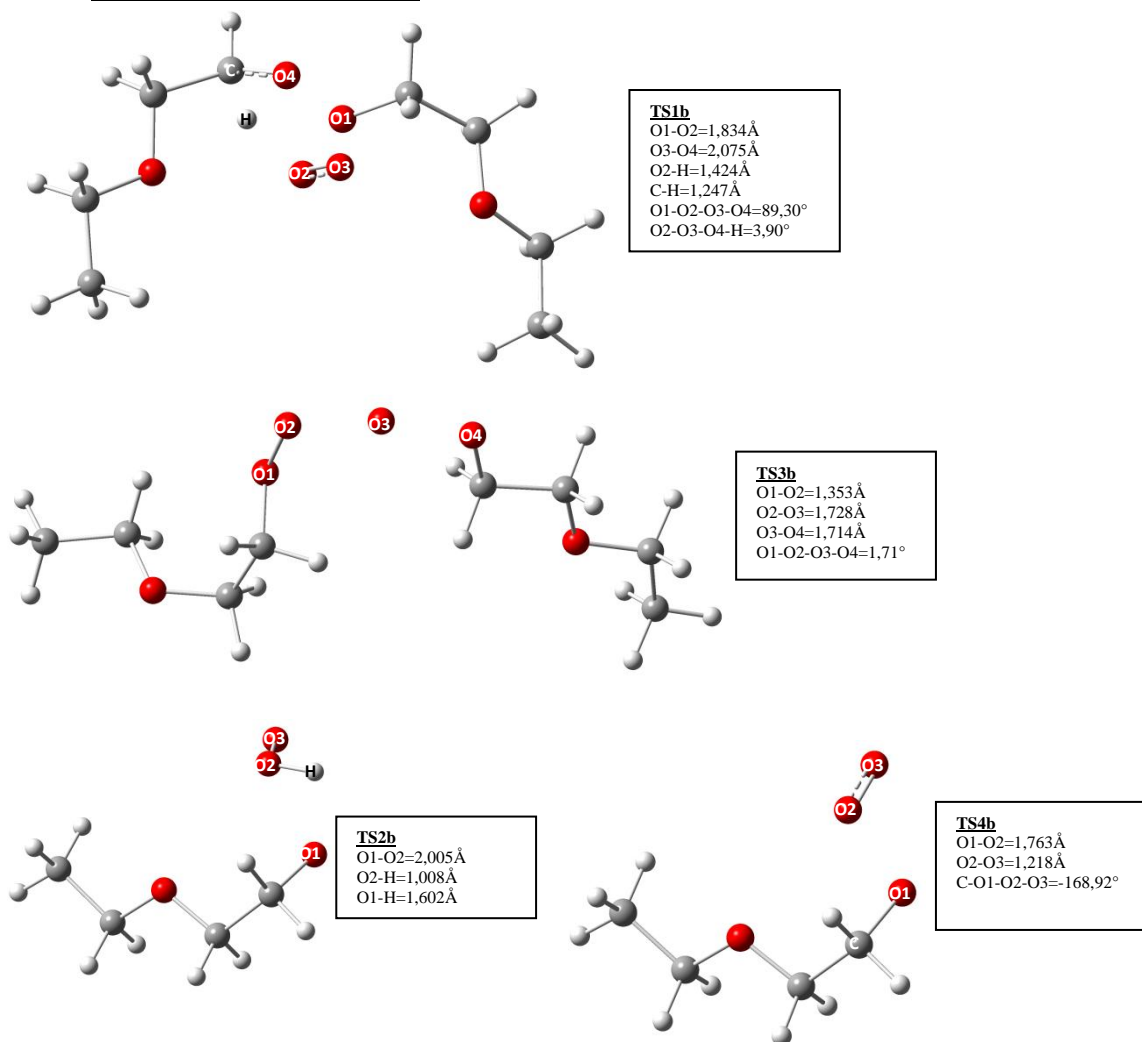


Décomposition de aOOH : états de transition et minima

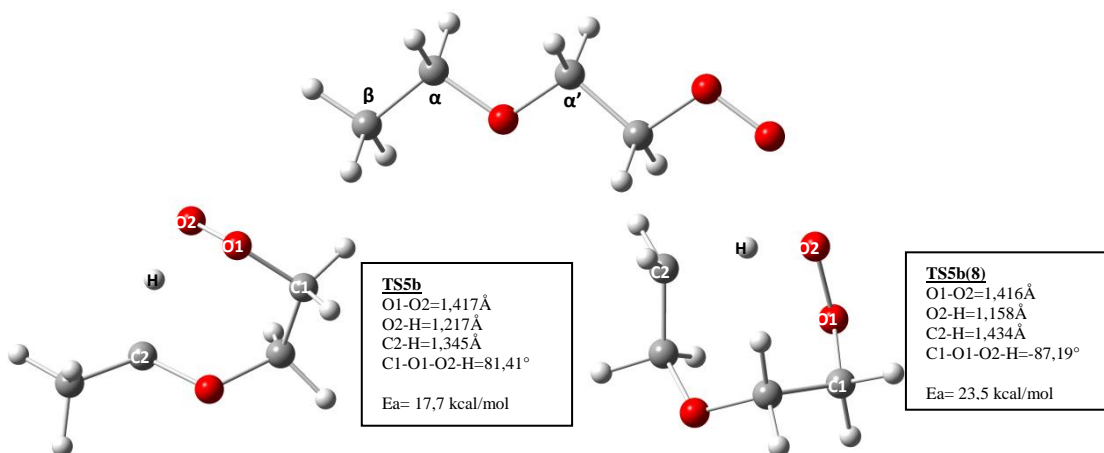


Structures optimisées des états de transition impliqués dans l'oxydation du DEE : voie b.

Dimérisation du radical 3b



Isomérisation du radical 3b : états de transition et minima



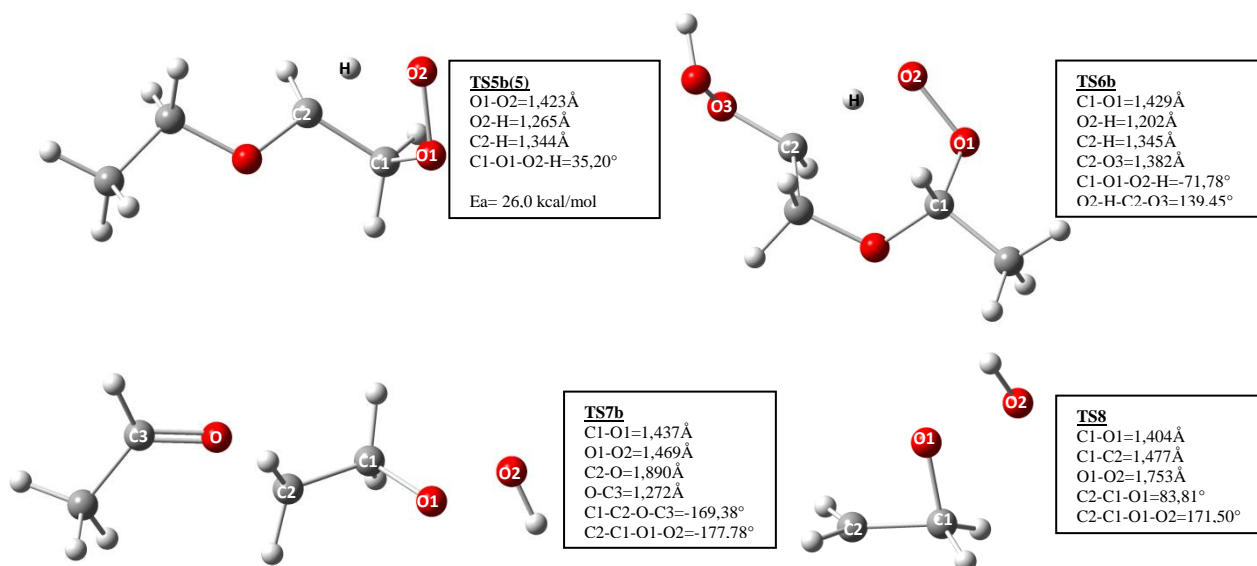
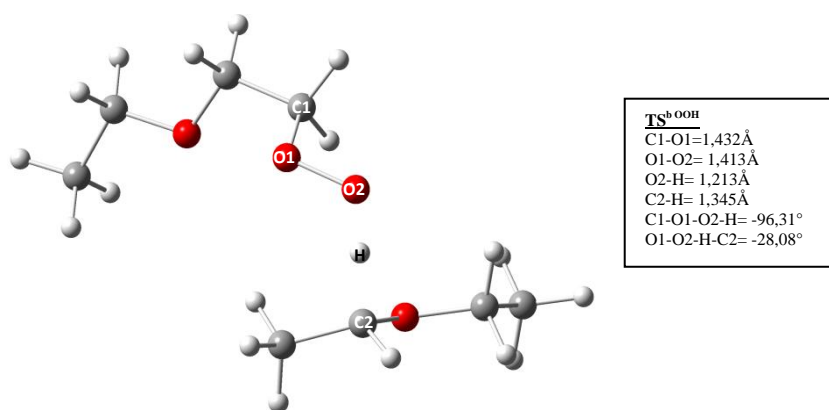
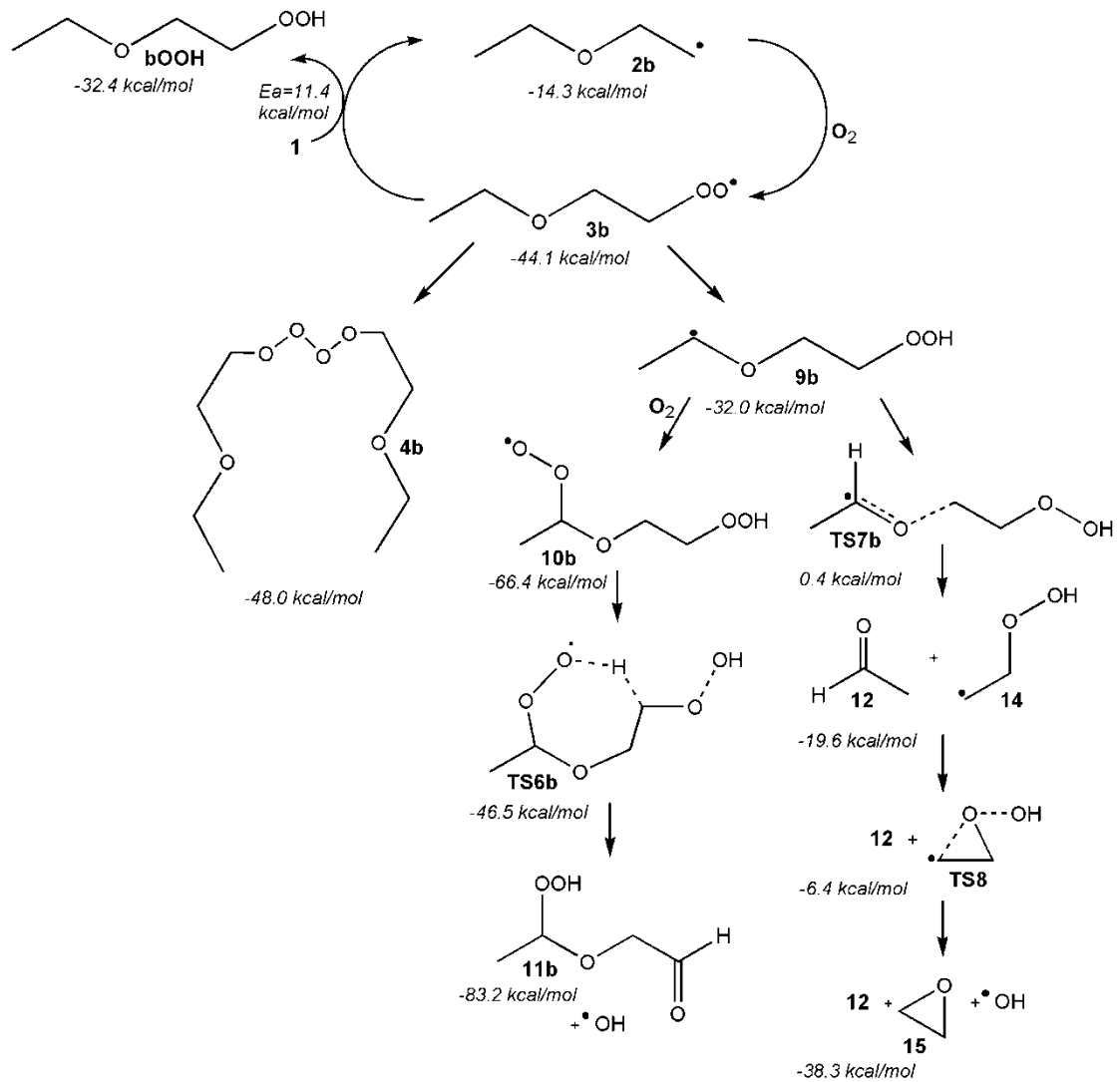
**Décomposition de bOOH**

Schéma du mécanisme d'oxydation du DEE : voie b.

Les enthalpies (en kcal/mol) sont relatives à l'étape d'initiation du processus.



ANNEXE III

Base de données CHEMKIN II et polynômes NASA

CHEMKIN II [2] contient initialement sa propre base de données thermodynamiques. Les données thermodynamiques des espèces (chaleur spécifique à pression constante, enthalpie et entropie) proviennent le plus souvent des estimations polynomiales des tables thermochimiques de JANAF [3]. Le formalisme utilisé est celui de la NASA [4]. Dans le cadre de l'approximation des gaz parfaits, la chaleur spécifique à pression constante et l'enthalpie ne dépendent pas de la pression et une approximation dépendant de la température est suffisante.

La *chaleur spécifique* à pression constante d'une espèce k est définie par un polynôme de degré quatre en fonction de la température T et sur deux intervalles de température :

$$\frac{C_{P_k}^0}{R} = a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4$$

où l'exposant 0 indique l'état standard à la pression atmosphérique.

L'*enthalpie* est donnée par la relation

$$H_k^0 = \int_0^T C_{P_k}^0 dT$$

soit en termes de coefficients polynomiaux :

$$\frac{H_k^0}{RT} = \sum_{n=1}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{n} + \frac{a_{(n+1),k}}{T}$$

où la constante d'intégration $R \cdot a_{(n+1),k}$ est l'enthalpie standard de formation de l'espèce k à 0 K.

En explicitant la relation précédente, on arrive à :

$$\frac{H_k^0}{RT} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T + \frac{a_{3k}}{3}T^2 + \frac{a_{4k}}{4}T^3 + \frac{a_{5k}}{5}T^4 + \frac{a_{6k}}{T}$$

L'*entropie* s'obtient par la relation :

$$S_k^0 = \int_0^T \frac{C_{P_k}^0}{T} dT$$

qui, en termes de coefficients polynomiaux, devient :

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T + \sum_{n=2}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{(n-1)} + a_{(n+2),k}$$

où la constante d'intégration $R \cdot a_{(n+2),k}$ représente l'entropie standard de formation de l'espèce k à 0 K. En explicitant cette dernière relation, on obtient :

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T + a_{2k}T + \frac{a_{3k}}{2}T^2 + \frac{a_{4k}}{3}T^3 + \frac{a_{5k}}{4}T^4 + a_{7k}$$

Les autres propriétés thermodynamiques se calculent facilement en termes de C_p^0 , de H^0 et de S^0 . La chaleur spécifique à volume constant se calcule par la relation $C_v = C_p - R$. L'énergie interne U^0 est donnée par $U^0 = H^0 - RT$. L'enthalpie libre standard de Gibbs, G^0 s'obtient comme $G^0 = H^0 - TS$ et ainsi de suite.

Les données thermodynamiques d'une espèce peuvent toutes être définies à partir des 14 coefficients a_{ik} (avec $i = 1$ à 14), avec 7 coefficients calculés pour un domaine de basses températures et 7 autres obtenus pour un domaine de hautes températures.

SENKIN

Les données expérimentales utilisées pour développer et valider le modèle cinétique en phase gazeuse ont été toutes obtenues dans des réacteurs pouvant être assimilés à un réacteur fermé. Pour simuler ce type de réacteur, le programme SENKIN de la bibliothèque CHEMKIN II a été utilisé.

Dans SENKIN, le mélange de réactifs est traité comme un système fermé. La masse totale du mélange

$$m = \sum_{k=1}^K m_k$$

est constante et $dm/dt = 0$. Dans l'équation précédente, m_k est la masse de l'espèce k et K est le nombre total d'espèces présentes dans le mélange. Chaque espèce est produite ou détruite suivant l'équation :

$$\frac{dm_k}{dt} = V \dot{\omega}_k W_k$$

où t représente le temps, $\dot{\omega}_k$ la vitesse de production molaire de l'espèce k due aux réactions élémentaires, W_k représente le masse moléculaire de l'espèce k et V est le volume du système. Puisque la masse totale est constante, le bilan de matière de l'espèce k peut être écrit sous la forme de fraction massique :

$$\frac{dY_k}{dt} = v \dot{\omega}_k W_k$$

avec $Y_k = m_k/m$, la fraction massique de l'espèce k et $v = V/m$ le volume spécifique.

Mécanisme d'oxydation du DEE

Les constantes de vitesse ont été calculées selon de la loi d'Arrhenius à trois paramètres

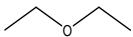



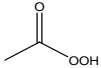

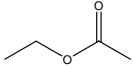
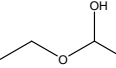
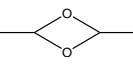
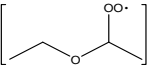
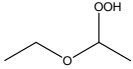
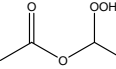
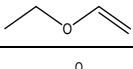


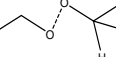
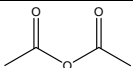
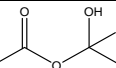
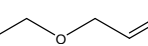
$$k = AT^n e^{-\frac{E}{RT}}$$









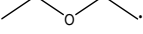
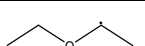
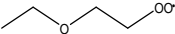
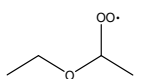
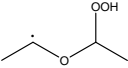
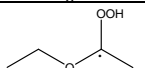
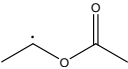
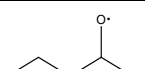
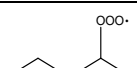
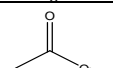
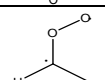
Les détails des réactions les plus importantes du *mécanisme primaire* entrant en jeu dans le modèle cinétique développé, ainsi que les réactions ajoutées au mécanisme généré par le logiciel EXGAS ou modifiées par rapport à la génération automatique sont reportés par la suite.

Les espèces impliquées dans les voies réactionnelles seront ensuite définies avec les structures bidimensionnelles correspondantes.

RÉACTIONS	A	n	E(cal)
C4H1000-1+O2=>R300H+R26C4H90E	4.2E+0013	0.000	53033.1
C4H1000-1+O2=>R300H+R27C4H90E	2.81E-22	3.20	47438
R27C4H90E+O2=R31C4H903EU	9.0E+0018	-2.500	0.0
R41C4H903EP+O2=R54C4H905EUP	9.0E+0018	-2.500	0.0
R31C4H903EU=R41C4H903EP	5.9E+06	1.882	14342.1
R27C4H90E=>R11C2H5+CH3CHO	2.0E+0013	0.000	24000.0
R56C4H903EP=>R11C2H5+CH3COOOH	2.0E+0013	0.000	24000.0
R56C4H903EP=>R2OH+C4H8O2S	1.0E+0009	0.000	0.0
R41C4H903EP=>R2OH+CH3CHO+CH3CHO	2.0E+0013	0.000	24000.0
R41C4H903EP=>R2OH+C4H8O2E2#4	9.2E+0010	0.000	16600.0
C4H1000-1+R2OH=>H2O+R26C4H90E	5.4E+0006	2.000	450.0
C4H1000-1+R2OH=>H2O+R27C4H90E	5.2E+0006	2.000	-765.0
C4H1000-1+R300H=>H2O2+R27C4H90E	6.61E+24	0.79	15570
C4H1000-1+R30C4H903EU=>C4H1003EP+R27C4H90E	6.0E+0012	0.000	17500.0
C4H1000-1+R31C4H903EU=>C4H1003EP+R27C4H90E	3.9E-27	4.57	11042
AJOUTÉES			
C4H1000-1+O2=C4H8O2E+H2O2	2.17E-25	3.86	41586
C4H1003EP=R62C4H902E+R2OH	3.00E+15	0.000	43000
C4H1003EP=C4H8O2S+H2O	283863.792	2.378	40657.7
C4H1003EP=CH3CHO+CH3CHO+H2O	0.01369	4.332	45788.6
C4H1003EP=C2H4O2E#3+CH3CHO+H2O	517154.13	2.274	58949.4
C4H1003EP=C4H1003UL	1.87E+10	1.002	61529.1
C4H1003UL=C2H5OH+CH3COOH	3.70E+08	1.531	36737.9
C4H1003EP=R15C2H5O+CH3CHO+R2OH	3.15E+10	1.402	73747.9
C4H804EKP=R61C4H7O3EK+R2OH	3.00E+15	0.000	43000
C4H804EKP=CH3COOH+c2o2h4	4.51E+12	0.090	27238.8
C4H804EKP=CH3COOH+R14CH3CO+R2OH	7.28E+04	2.843	27298.4
C4H804EKP=C4H6O3E2K+H2O	0.7390	4.106	38392.6
C4H6O3E2K=CH3COOH+CH2COZ	5.24E+04	2.423	29000.4
C4H804EKP=C4H8O4E2L	0.01083	4.726	54748.8
C4H804EKP=CH3COOOH+H2+CH2COZ	1.75E+08	1.617	73546.4
R31C4H903EU+R31C4H903EU=C8H18O62E	5.00E+12	0.000	0.000
C8H18O62E=C4H8O2S+R62C4H902E+R300H	1.36E+12	0.17	32732
R62C4H902E+R300H=C4H1002EL+O2	1.24E-22	2.55	19985
C8H18O62E=R63C4H904E+R62C4H902E	1.01E+12	0.618	44254.6
R63C4H904E=R62C4H902E+O2	4.03E+12	0.202	2725.63
R17C2H5O=CH3CHO+R2OH	1.51E-07	5.995	33506.6
R17C2H5O+C4H1000-1=C2H5OOH+R27C4H90E	3.60E-31	5.71	8051.8
C2H5OOH=CH3CHO+H2O	6353.1630	9.980	42438.4
R15C2H5O+C4H1000-1=C2H5OH+R27C4H90E	3.65E-25	3.84	-112.58
R62C4H902E=CH3CHO+R15C2H5O	1.15E+12	0.425	16420
C4H802EA=CH2COZ+C2H5OH	7.24E+08	1.51	88840
B1O+C4H1003EP=>R2OH+C4H8O2S+R2OH	5.2E+0013	0.000	5200.0
C4H1003EP+R1H=>H2+C4H8O2S+R2OH	4.36E-39	1.95	-751.0
C4H1003EP+R2OH=>H2O+C4H8O2S+R2OH	5.2E+0006	2.000	-765.0

C4H1003EP+R300H=>H2O2+R56C4H903EP	4.47E-57	3.86	8679
C4H1003EP+R4CH3=>CH4+C4H8O2S+R2OH	5.88E-53	3.18	6624.2
C4H1003EP+R5CHO=>HCHO+C4H8O2S+R2OH	1.55E-53	3.67	11533
C4H1003EP+R6CH2OH=>CH3OH+C4H8O2S+R2OH	4.37E-55	3.29	8536.9
C4H1003EP+R7CH3O=>CH3OH+C4H8O2S+R2OH	1.12E-54	3.50	486.18
C4H1003EP+R8CH3OO=>CH3OOH+C4H8O2S+R2OH	1.6E-57	3.83	12075
C4H1003EP+R11C2H5=>C2H6+C4H8O2S+R2OH	5.75E-58	3.83	1232
C4H1003EP+R31C4H9O3EU=>C4H1003EP+R56C4H903EP	3.9E-27	4.57	11042
C4H1003EP+R15C2H5O=>C2H5OH+C4H8O2S+R2OH	1E-54	3.36	1774.6
C4H1003EP+R18CH3COOO=>CH3COOOH+C4H8O2S+R2OH	8.71E-26	2.13	3469.95
C4H8O2S=CH2COZ+C2H5OH	7.41E-06	5.43	63040
R15C2H5O+HCHO=C2H5OH+R5CHO	2.4E+11	0.0	1800
R15C2H5O+R15C2H5O=C2H5OH+CH3CHO	6.0E13	0.0	0.0
CH3CHO+R15C2H5O=R14CH3CO+C2H5OH	2.4E11	0.0	1.8E3
C4H1002EL=C2H5OH+CH3CHO	109.55	3.19	31135.2
R18CH3COOO+HCHO=CH3COOOH+R5CHO	1.0E12	0.	11700
R18CH3COOO+CH3CHO=CH3COOOH+R14CH3CO	1.0E12	0.	11700
C4H1000-1+R18CH3COOO=>CH3COOOH+R27C4H9OE	5.75E-58	3.83	1232.0
C4H1000-1+R62C4H9O2E=>C4H1002EL+R27C4H9OE	7.2E+10	0.0	2500
R18CH3COOO+R300H=CH3COOOH+O2	2.0E+0011	0.000	-1300.0
CH3CHO+O2=CH3COOOH	3.31E-0023	2.82	68650
R14CH3CO=B2CO+R4CH3	2.0E+13	0.0	21860
CH3COOOH=R64CH3COO+R2OH	5.01E+14	0.0	40140
R64CH3COO=R4CH3+CO2	2.2E+11	0.29	4580
R64CH3COO+C4H1000-1=CH3COOH+R27C4H9OE	7.2E+10	0.0	4500
R64CH3COO+C4H1003EP=CH3COOH+C4H8O2S+R2OH	2.3E+10	0.0	2900
R64CH3COO+CH3CHO=CH3COOH+R14CH3CO	2.4E+11	0.0	1800

MOLECULES			
C4H1000-1		C2H5OH	
CH3CHO		HCHO	
CH3COOOH		CH3COOH	
C4H8O2S		C4H1002EL	
C4H8O2E2#4		C8H18O62E	
C4H1003EP		C4H8O4EKP	
C4H8OEZ		C2H5OOH	
C2H4OE#3		C4H1003UL	
C4H6O3E2K		C4H8O4E2L	
CH2COZ	COCH ₂	C4H8O2EA	

RADICAUX			
R2OH	$\cdot\text{OH}$	R3OOH	$\cdot\text{OOH}$
R4CH3	$\cdot\text{CH}_3$	R5CHO	$\cdot\text{CHO}$
R6CH2OH		R7CH3O	
R8CH3OO		R11C2H5	
R14CH3CO		R15C2H5O	
R17C2H5OO		R18CH3COOO	
R26C4H9OE		R27C4H9OE	
R30C4H9O3EU		R31C4H9O3EU	
R41C4H9O3EP		R56C4H9O3EP	
R61C4H7O3EK		R62C4H9O2E	
R63C4H9O4E		R64CH3COO	
c2o2h4			

Références

- [1] *Règlement CLP*. Règlement (CE) N° 1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE, 2008.
- [2] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, *CHEMKIN II. A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of a Gas-phase Chemical Kinetics*, Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B, 1993.
- [3] D.R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables, Second Edition* - NSRDS-NBS 37, Office of Standard Reference Data National Bureau of Standards, Washington, DC, 1971.
- [4] S. Gordon, B.J. McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations* - NASA SP-273, 1971.

RÉSUMÉ

Modélisation moléculaire et cinétique du processus de peroxydation de composés chimiques : le cas des éthers aliphatiques

De nombreux produits chimiques organiques usuels sont susceptibles de devenir instables lorsqu'ils sont stockés de manière inadéquate ou durant de longues périodes au contact de l'air. Ils peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire, y compris à température ambiante, par un processus d'autoxydation (peroxydation), qui se déroule selon un mécanisme radicalaire de réactions en chaîne. Ce processus mène à la formation d'espèces chimiques peroxydées, thermodynamiquement instables et reconnus responsables de nombreux accidents de laboratoire. La présence d'espèces radicalaires, de plusieurs chemins réactionnels et le fait que les produits de réaction soient souvent des mélanges de composés, rendent la caractérisation expérimentale du processus de peroxydation très difficile.

L'objectif de cette thèse, qui s'intègre dans le cadre du programme de recherche RIPER (étude des Risques liés à la PEROxydation des produits chimiques) de l'INERIS, a été l'étude, par des méthodes de modélisation moléculaire, du processus d'autoxydation d'une famille d'espèces facilement peroxydables, les éthers, afin d'identifier les risques accidentels liés à leur utilisation, notamment dans des conditions normales de stockage. Dans ce but, une étude mécanistique détaillée a été menée sur l'oxydation de l'éther diéthylique (DEE) en utilisant une double approche de modélisation moléculaire (DFT) et cinétique. Le mécanisme réactionnel identifié pour le processus ainsi que le modèle cinétique détaillé développé, démontrent que, la compétition entre la voie réactionnelle de décomposition du radical alkyle issu de l'étape d'initiation et celle d'isomérisation des radicaux peroxyde est au cœur du processus d'oxydation du DEE et que, la prépondérance d'un chemin par rapport à l'autre, dépend de la concentration d'oxygène dissous dans le solvant. Ces deux approches complémentaires indiquent aussi que le risque accidentel lié à cet éther est dû à l'accumulation de certaines espèces peroxydées produites (hydroperoxydes notamment).

Les voies réactionnelles principales caractérisées pour le processus d'oxydation du DEE ont ensuite été étudiées pour treize autres éthers aliphatiques. Les résultats ont mis en évidence un comportement commun des éthers vis-à-vis de leur oxydation et cela a permis d'évaluer les énergies en jeu dans les étapes clés du processus pour toutes les espèces considérées en s'affranchissant d'une étude détaillée.

Enfin, le mécanisme d'inhibition de l'oxydation du DEE par ajout d'espèces chimiques antioxydantes a également été examiné par modélisation moléculaire. Les résultats préliminaires démontrent que les antioxydants phénoliques sont les plus efficaces pour l'inhibition du processus et confirment que le BHT (hydroxytoluène butylé), qui est déjà l'antioxydant le plus utilisé pour la stabilisation du DEE, est l'inhibiteur le plus performant parmi les 12 étudiés.

ABSTRACT

Molecular and kinetic modeling of peroxidation process of organic compounds: the case of aliphatic ethers

A great number of organic compounds, commonly used, could become instable if stored under poor conditions or for over-long periods in contact with air. Indeed, they can react with molecular oxygen, also at room temperature, in a process of autoxidation (peroxidation), which is self-propagating and based on free radical reactions. The products of this process are peroxidized compounds (hydroperoxide or alkyl peroxides), thermodynamically instable and well-known to be the cause of many laboratory accidents. A full characterization of such a process is very difficult at experimental level, due also to the presence of short-living radicals and many possible reaction pathways.

The aim of this thesis, carried out within the RIPER (for “study of RIsk linked to the PERoxidation of chemical products”) research project of INERIS, is the mechanistic study of the autoxidation of ethers, using a molecular modeling approach, in order to share some lights on the principal causes of accidental risks arising from the used of ethers, notably from storage in standard (normal) conditions.

Firstly a detailed mechanistic study on diethyl ether (DEE) oxidation has been carried out, using both molecular (DFT) and kinetic modeling. The identified reaction mechanism and the developed kinetic model show that accidental risk of the process of oxidation is directly linked to the accumulation of some peroxidized compounds produced during the process (hydroperoxides in particular). The main reactions identified and characterized for the DEE oxidation process have been then studied (always at DFT level) for 13 aliphatic ethers and a common behavior in the oxidation mechanism has been found. This mechanistic generalization relieves of a detailed study of whole oxidation process for each single molecule, allowing for the energy evaluations only of the identified key steps.

Finally, the inhibition mechanism of DEE oxidation has also been investigated by a DFT study considering the effect of 12 potential effective antioxidants. Preliminary results show that phenolic antioxidants are the best performing ones for the process of inhibition and, in particular, the efficacy of butylated hydroxytoluene (BHT), an additive already commonly used in DEE storage.