

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMCCEN



Faculté des Sciences
Département de Chimie
Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire

Thèse

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Chimie Physique

(Option: *Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire*)

**ÉTUDE THÉORIQUE DES RÉACTIONS
ATMOSPHÉRIQUES**

Présentée par :

Mr. MESSAOUDI Boulanouar

Soutenu publiquement le : 24 /10 /2013 devant le jury d'examen composé de :

M ^{elle} Latifa NEGADI	Professeur	U. A. Belkaïd-Tlemcen	Président
Mr. Madjid NAIT-ACHOUR	Professeur	USTHB-Alger	Examineur
Mr. Meziane BRAHIMI	Professeur	USTHB-Alger	Examineur
Mr. Boufeldja TABTI	Professeur	U. A. Belkaïd-Tlemcen	Examineur
Mr. Sidi Mohamed MEKELLECHE	Professeur	U. A. Belkaïd-Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{elle} Nelaine MORA-DIEZ	Professeur	U. Thompson Rivers-Canada	Co- Directeur de thèse

A la mémoire du défunt BENHABIB Réda

A mes très chers parents

A mes frères et à mes sœurs

A mes oncles et à mes tantes

A mes collègues de laboratoire

A mes amies

A tous ceux qui me sont chers

◦◦◦ REMERCIEMENTS ◦◦◦

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de « Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire » (Département de Chimie Faculté des Sciences, Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen) dirigé par Mademoiselle Latifa NEGADI Professeur à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur Professeur S.M. MEKELLECHE de l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente et m'avoir fait bénéficier de ses connaissances en chimie quantique.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à mon co-encadreur Professeur N. MORA-DIEZ de l'Université Thompson Rivers, Kamloops, Canada, pour m'avoir co-dirigé dans la mise en œuvre de cette thèse et pour l'intérêt qu'elle a donné à ce travail. Une partie importante des calculs a été réalisée durant mon stage effectué dans cette université.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Mademoiselle L. NEGADI, Professeur à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Monsieur M. NAIT ACHOUR et à Monsieur M. BRAHIMI, Professeurs à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail et de faire le déplacement à Tlemcen pour participer au jury. Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur B. TABTI, Professeur à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter de juger notre travail.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les collègues de l'équipe « Réactivité et modélisation moléculaire » du laboratoire de recherche « Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire » et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

All our thinking about nature must necessarily move in circles or spirals; for we can only understand nature if we think about her, and we can only think because our brain is built in accordance with nature's laws.

-Timothy Ferris, "GALAXIES"

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Références.....	7
 CHAPITRE I : IMPORTANCE ET IMPACT DES REACTIONS ATMOSPHERIQUES	
Introduction	9
I.1 Les couches de l'atmosphère.....	10
I.2 Les composés organiques volatils	12
I.2.1 Effet sur la flore	13
I.2.2 Effet sur le climat	13
I.3 Formation de l'ozone troposphérique.....	14
I.3.1 Ozone stratosphérique et ozone troposphérique	15
II. Sources des alcènes	15
III. Sources des atomes d'oxygènes triplets	17
IV. Réactions des alcènes avec les atomes d'oxygène triplet.....	17
 Références du chapitre I	 19
 CHAPITRE II : METHODES DE CALCULS QUANTO-CHIMIQUES	
Introduction	21
II.1. Méthode de Hartree-Fock-oothaan	22
II.1.1. Approximation du champ moyen de Hartree	22
II.1.2. Méthode de Hartree-Fock	23
II.1.3. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan	23
II.2. Méthodes Post-SCF	24
II.2.1. Méthode d'interaction de configuration (CI)	24
II.2.2. Méthode de Möller-Plesset MP2	25
II.2.2.1 Détermination de la fonction d'onde à l'ordre k.....	28
II.2.2.2 Correction à l'ordre 1.....	29
II.2.2.3 Correction à l'ordre 2.....	29
II.3 Méthodes projetées et contamination de spin	30
II.3.1 Contamination de spin.....	30
II.3.2 Effet de la contamination de spin	31
II.3.3 Projection de Spin / Annihilation	32
II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	36
II.4.1. Fondements de la théorie DFT	36
II.4.2. Méthode de Kohn et Sham	37
II.4.3. Approximation de la densité locale LDA.....	39
II.4.4. Méthode $X\alpha$	40

II.4.5. Approximation de la densité de spin locale LSDA	41
II.4.6. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	41
II.4.7. Fonctionnelle hybride B3LYP.....	42
II.4.8. Processus SCF de résolution des équations de Kohn et Sham.....	43
II.5. Bases d'orbitales atomiques	44
II.6 Ensemble de base complète	47
Introduction	47
II.6.1 Fondement théorique	49
II.6.1.1 Méthode CBS-Q	49
II.6.1.2 Méthode CBS-QB3	51
Références du chapitre II	56

CHAPITRE III : APPROCHES THEORIQUES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE

Introduction	60
III.1. Surface d'énergie potentielle SEP.....	61
III.1.1. Cinétique chimique.....	61
III.1.1.1 Vitesse d'une réaction chimique.....	61
III.1.1.2 Loi empirique d'Arrhenius	63
III.1.1.3 Réactions avec des énergies d'activation négatives.....	64
III.1.2. Surface d'énergie potentielle associée a une réaction chimique.....	66
III.1.2.1 Coordonnées internes.....	67
III.1.2.2 Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle.....	68
III.1.2.3 Exemple d'un SEP de butane.....	68
III.1.2.4 Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction.....	69
III.1.2.5 Etat de transition.....	70
III.1.3. Théorie de l'état de transition.....	71
III.1.3.1 Introduction.....	71
III.1.3.2 Prédiction de la vitesse de réaction par la TST.....	72
III.1.3.3 Interprétation de l'équation d'Arrhenius sur la base de la TST.....	74
III.1.4. Exploration de la surface d'énergie potentielle.....	76
III.1.4.1 Identification des points stationnaires	76
III.1.4.2 Calcul des fréquences	76
III.1.4.3 Réaction de coordonnées intrinsèques.....	81
III.2. Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO	82
III.2.1 Principe de la théorie FMO	82
III.2.2 Approximations de la théorie FMO.....	84
III.3. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle.....	84
III.3.1. Indices globaux dérivant de la DFT.....	84
a) Potentiel chimique électronique.....	86
b) Dureté globale et mollesse globale.....	86

c) Indice d'électrophilie globale.....	87
d) Indice de nucléophilie globale.....	87
II.3.2. Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle	88
a) Indices de Fukui.....	89
b) Mollesse locale.....	90
c) Electrophilie locale.....	90
d) Nucléophilie locale.....	90
II.3.3. Modèle polaire.....	91
IV. Analyse de population de Mulliken	91
IV.1 Densité de spin de Mulliken.....	94
Références du chapitre III.....	96

CHAPITRE IV : THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

Introduction	99
IV.1 Définition de la fonction de partition	99
IV.2 Expression de l'énergie	101
IV.3 Expression de la capacité calorifique.....	102
IV.4 Expression de l'entropie	102
IV.5 Contribution des différents mouvements à la fonction de partition.....	104
IV.5.1 Contribution du mouvement de translation.....	104
IV.5.2 Contribution du mouvement électronique.....	108
IV.5.3 Contribution du mouvement de rotation	109
IV.5.4 Contribution du mouvement de la rotation interne.....	116
IV.5.5 Contribution du mouvement de vibration.....	117
IV.6 La fonction de partition totale.....	122
Références du chapitre IV.....	124

CHAPITRE V : APPLICATIONS, RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. APPLICATION I: Etude théorique de la régiosélectivité de l'addition de l'atome d'oxygène triplet O(³P) sur les alcènes substitués

1. Introduction	128
2. Méthodologie des calculs	130
3. Résultats et discussions	131
4. Conclusion.....	137
Références de l'application I.....	138

V.2. APPLICATION II: Etude théorique de la réaction du trans-but-2-ène avec l'oxygène triplet O(³P)

1. Introduction.....	142
2. Méthodologie des calculs.....	145
3. Résultats et discussions.....	146
3.1 Addition de O(³ P) sur le trans-but-2-ène	151
3.2 H-abstraction du trans-but-2-ène	154
4. Conclusion.....	155
Références de l'application II.....	156

V.3. APPLICATION III: Etude théorique de la réaction du cis-but-2-ène avec l'oxygène triplet O(³P)

1. Introduction.....	159
2. Méthodologie des calculs.....	162
3. Résultats et discussion.....	162
3.1. Les réactions d'O-addition	165
3.2. Les réactions d'H-abstraction	168
3.3. Énergies d'activation négatives et le complexe réactif d'addition	169
4. Conclusions.....	173
Références de l'application III.....	174

V.4. APPLICATION IV: Etude théorique de la réaction multi-chemins (additions/abstractions) de l'oxygène atomique triplet O(³P) avec le but-1-ène

1. Introduction.....	178
2. Méthodologie des calculs.....	180
3. Résultats et discussion.....	181
3.1. Sélectivité de l'addition du O(³ P) sur le but-1-ène	187
3.2. Chemin réactionnel à l'état triplet	188
3.3.1 Addition de l'atome d'oxygène O(³ P) sur l'atome de carbone C1	188
3.2.2 Addition de l'atome d'oxygène O(³ P) sur l'atome de carbone C2	191
3.2.3 H-abstraction	192
4. Conclusions.....	194
Références de l'application IV.....	196
CONCLUSION GENERALE.....	199

LISTE DES ABREVIATIONS

B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
BO	Bond Order
CBS	Complete Basis Set
CGTO	Contracted Gaussian Type Orbital
CI	Configuration interaction
CLOA	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques
CT	Charge Transfer
DFT	Density Functional Theory
FMO	Frontier Molecular Orbital
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HP	half-path
IM	Intermediate
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
KS	Kohn et Sham
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MC	Molecular complex
MP2	Moller-Plesset order 2
MWC	Mass-weighted Cartesian coordinates
NBO	Natural Bond Orbitals
NIST	National Institute of Standards and Technology
NPA	Natural Population Analysis
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
PMP2	Projected Moller-Plesset order 2
SCF	Self Consistent Field
STO	Slater Type Orbital
SEP	Surface d'énergie potentielle
TS	Transition State
TST	Transition State Theory
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
UMP2	Unrestricted Moller-Plesset order 2

INTRODUCTION GENERALE

Les composés insaturés possédant une liaison carbone-carbone double réagissent avec divers espèces actives dans l'atmosphère, tels que les radicaux OH et NO_3 , les molécules O_3 , et les atomes Cl et O [1-4]. Les réactions de $\text{O}(^3\text{P})$ avec les oléfines, en particulier, sont d'une grande importance dans une variété de domaines tels que la chimie de l'atmosphère et l'activation métabolique des hydrocarbures cancérogènes [5] et elles jouent un rôle important dans la compréhension des processus de combustion et des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures [6-10].

Au cours de ces dernières années, ces réactions ($\text{O} + \text{oléfines}$) ont été largement étudiées, expérimentalement [11-24] et théoriquement [25-27]. L'interaction d'un atome d'oxygène à l'état fondamental, $\text{O}(^3\text{P})$, avec une molécule d'hydrocarbure insaturé peut conduire à l'une des deux réactions chimiques suivantes:

- i) addition de l'atome O sur la double liaison carbone-carbone de l'hydrocarbure,
- ii) abstraction d'un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure par l'atome O.

Les travaux de Cvetanović et al. [21] ont montré que l'addition de l'atome $\text{O}(^3\text{P})$ sur la double liaison oléfinique $\text{C}=\text{C}$ est prédominante et peut être souvent le processus initial exclusif de ce type de réaction.

A une température pas trop élevée, les atomes $\text{O}(^3\text{P})$ ne sont pas excités cinétiquement et l'abstraction ne peut pas s'effectuer efficacement avec l'addition rapide du $\text{O}(^3\text{P})$ sur la double liaison. Pour cette réaction, l'étape initiale est l'addition de l'oxygène atomique sur la double liaison qui se produit principalement sur l'atome de carbone le moins substitué de la double liaison, formant un biradical triplet, qui subit, des réactions de décomposition ultérieure.

Il existe plusieurs études expérimentales sur l'addition de $\text{O}(^3\text{P})$ sur les alcènes, qui se suit par des réarrangements moléculaires pour former d'autres

produits [11-22, 28]. Hirokami et al. [28] estiment que les produits d'addition du $O(^3P)$ sur les alcènes simples peuvent être expliqués par le mécanisme suivant:

1) $O(^3P)$ favorise l'addition sur le carbone le moins substitué de la double liaison.

2) Le produit initial d'addition (un biradical triplet) se réarrange en produits finaux par :

i) fermeture de cycle (pour former un époxyde).

ii) migration d'un atome d'hydrogène ou d'un groupe alkyle de l'atome de carbone C1 auquel $O(^3P)$ se fixe à l'autre atome de carbone C2 de la double liaison (pour former des composés carbonylés).

Hirokami et al. [28] ont aussi réalisé l'étude cinétique des réactions de $O(^3P)$ avec le propène, le 1-butène et l'iso-butène à des températures cryogéniques (très basses) dans de l'azote et ils ont trouvé que ces réactions sont contrôlées par la diffusion; c'est à dire qu'il n'y a pas (ou qu'il y a une valeur très petite) de barrière énergétique pour la formation des produits de l'O-addition. On note que les constantes de vitesse de ces réactions semblent avoir une corrélation inverse avec le potentiel d'ionisation de l'alcène et toutes les réactions se produisent facilement [29].

Initialement, le biradical est formé et donne lieu par la suite à une variété de radicaux très réactifs [29]. Les courbes d'Arrhenius de la réaction de $O(^3P)$ avec l'iso-butène, cis- et trans-but-2-ène se comportent de la même manière (énergie d'activation négative) ; tandis que celle du but-1-ène est différente (énergie d'activation positive) [30]. Cela s'explique par la faible densité électronique sur la double liaison C=C du but-1-ène (faible effet inductif du groupement éthyle sur C=C). Cette étude montre qu'à part le but-1-ène, en général il y a une faible dépendance entre la constante de vitesse et la température.

Oguchi et al. [24] ont étudié expérimentalement le mécanisme de la réaction de $O(^3P)$ avec trois isomères du butène (trans-but-2-ène, iso-butène, et le but-1-ène) et ont mesuré les rendements des produits radicalaires CH_3 et C_2H_5 en utilisant la spectrométrie de masse de photoionisation. Pour le but-1-ène, les fractions de produits CH_3 et C_2H_5 ne sont que de $0,05 \pm 0,01$ et $0,29 \pm 0,05$, respectivement. Pour le

trans-but-2-ène, ces valeurs sont $0,52 \pm 0,10$ et $0,29 \pm 0,05$, respectivement. Pour l'iso-butène, la fraction du CH_3 est de $0,24 \pm 0,08$.

Tableau 1 : Rendements de produits des réactions : Butènes + $\text{O}(^3\text{P})$

	CH_3	C_2H_5	Références
Trans-but-2-ène	$0,52 \pm 0,10$	$0,29 \pm 0,05$	15
Iso-butène	$0,24 \pm 0,08$	-	15
but-1-ène	$0,05 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,05$	15
Ethylène	$0,53 \pm 0,04$	-	20

En raison de la nature rapide de la réaction de $\text{O}(^3\text{P})$ avec les alcènes, il est logique d'appliquer des méthodes quantiques de calcul afin de mieux comprendre les interactions des réactifs. La capacité générale des méthodes de calcul de modéliser les espèces hautement réactives ou transitoires, aussi bien que la modélisation des espèces stables de plus longues durées de vie, leur donne un avantage sur les méthodes expérimentales utilisées dans le passé (sources d'erreur,.. etc.).

El-Nahas et al. [31] ont réalisé une étude de l'addition des radicaux OH et $\text{O}(^3\text{P})$ sur une série d'éthylènes halogénés et ils ont examiné les possibilités de l'attaque des radicaux sur les atomes de carbone substitués et non substitués de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ et les énergies de chaque coordonnée de réaction déterminée au niveau PMP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,p). Dans cette étude, les méthodes restreinte (RMP2) et non restreinte (UMP2) ont été utilisées pour le traitement des couches fermées et ouvertes, respectivement. Ces auteurs ont constaté que les états de transition ont une contamination de spin plus grande que toute autre coordonnée de réaction, mais après l'annihilation de spin, toutes les valeurs de S^2 sont inférieures à 0,76 (un électron individuel) et 2,01 (un doublet). L'objectif principal de l'étude de ces auteurs était d'analyser la réactivité et la régiosélectivité des réactions. Ils ont constaté que les réactions du radical OH sont les plus exothermiques (de 30 à 46 kcal/mol) par rapport aux réactions de $\text{O}(^3\text{P})$ (17-32 kcal/mol). Ils ont également trouvé que les états de transition du radical OH sont plus réactifs que ceux de $\text{O}(^3\text{P})$.

Cela confirme que les réactions du OH sont plus rapides et plus exothermiques que celles de O(³P) [22].

Zhang et al. [32] ont effectué une étude théorique sur les réactions du O(³P) avec le propène en utilisant les méthodes UMP2 et QCISD(T) avec la base 6-311++G (3df, 2p). Ils ont trouvé que l'étape initiale de la réaction entre O(³P) et le propène implique l'addition électrophile de O(³P) sur l'un ou l'autre des deux carbones de la double liaison et le produit majoritaire correspond à la formation de CH₃ + CH₂C(O)H à partir de l'intermédiaire IM2, alors que le produit CH₃COCH₂ + H obtenu à partir de IM2 et CH₃CHC(O)H + H obtenu à partir de l'intermédiaire IM1 sont minoritaires. Les résultats cinétiques obtenus théoriquement sont en excellent accord avec les données expérimentales disponibles et l'étape déterminante de la vitesse de la réaction est l'étape 1 correspondant à l'addition de O(³P) sur la double liaison.

Zhao et al. [25] ont étudié le mécanisme réactionnel de l'attaque de O(³P) sur l'iso-butène en utilisant les méthodes MP2 et CBS-4M et ont prédit les principaux produits : CH₂C(O)CH₃ + CH₃, cis/trans-CH₃CHCHO + CH₃, (CH₃)₂CCO + H₂, et CH₃C(CH₂)₂ + OH, avec (CH₃)₂CCO + H₂ étant le chemin le plus favorable énergétiquement. Les chemins conduisant à la formation de H + (CH₃)₂CCHO, HCO + (CH₃)₂CH, (CH₃)₂C + H₂CO, H + (CH₃)₂-CHCO, CO + (CH₃)₂CH₂, et (CH₃)₂CO + CH₂ sont minoritaires. Très récemment, Zhao et al. [26] ont aussi étudié les chemins de la réaction de O(³P) avec le but-1-ène en utilisant les méthodes théoriques MP2 et G3. Leur résultats de calcul indiquent que la sélectivité de l'addition de O(³P) sur chaque atome de carbone de la double liaison du but-1-ène n'est pas significative bien que la densité électronique est légèrement asymétrique due à l'effet de substituants. Le calcul des enthalpies de réaction au niveau G3 pour les différentes chaînes de produits est en bon accord avec les données expérimentales.

L'objectif de ce travail est une contribution à l'étude des mécanismes réactionnels **complexes** de la dégradation des alcènes substitués par les atomes d'oxygène à l'état triplet dans le but de comprendre la cinétique et la thermodynamique de ces réactions et de prédire les chemins réactionnels les plus probables conduisant à la formation des divers (plus d'une dizaine) produits majoritaires et minoritaires. Les énergies de réaction et d'activation sont calculées avec des niveaux de calcul de haute précision et sont comparées aux données expérimentales disponibles sur la base de données NIST [33]. La régiosélectivité de l'addition de l'atome O(³P) sur la double liaison C=C de l'alcène substitué est également élucidée.

Le manuscrit de cette thèse est présenté en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre nous avons présenté l'origine, l'importance, l'impact et la réactivité des composés organique volatils (COV) dans l'atmosphère.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des méthodes de la chimie quantique (méthode SCF de Hartree-Fock-Roothaan, méthodes post SCF de type CI et MP2, PMP2, méthodes DFT et CBS. Une description succincte des bases d'orbitales atomiques est présentée dans le même chapitre.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différentes théories utilisées pour l'étude de la réactivité et la sélectivité, à savoir, la théorie de l'état de transition TST, la théorie FMO et la théorie de la DFT conceptuelle. Le traitement théorique de l'analyse de population de MULLIKEN et la densité de spin sont également présentés dans ce même chapitre.
- Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté les fondements théoriques de la thermodynamique statistique basée sur la fonction de partition, ainsi que les différentes fonctions d'état (ΔU , ΔH , ΔS et ΔG) qui en découlent tout en détaillant toutes les contributions de mouvements.

- Dans le cinquième chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus pour les quatre applications concernant l'étude théorique des réactions atmosphériques.

APPLICATION 1: B. MESSAOUDI, S. M. MEKELLECHE, M. D. NELAINE, **"Theoretical Study of the Regioselectivity of the Addition of the Triplet Oxygen Atom to Unsymmetrical Substituted Alkenes"**, JOURNAL OF THEORETICAL AND COMPUTATIONAL CHEMISTRY: JTCC 11 (2012) 1-9.

DOI: 10.1142/S0219633612500320

APPLICATION 2: B. MESSAOUDI, S. M. MEKELLECHE, M. D. NELAINE, A. I. J. RAUL, **"Theoretical Study of the Complex Reaction of O(³P) with Trans-2-butene"**, THEORETICAL CHEMISTRY ACCOUNTS : TCA 132 (2013) 1366.

DOI: 10.1007/s00214-013-1366-4

APPLICATION 3: B. MESSAOUDI, S. M. MEKELLECHE, M. D. NELAINE, **"Theoretical Study of the Complex Reaction of O(³P) with Cis-2-butene"**, THEORETICAL CHEMISTRY ACCOUNTS: TCA 132 (2013) 1394.

DOI 10.1007/s00214-013-1394-0

APPLICATION 4: B. MESSAOUDI, S. M. MEKELLECHE, M. D. NELAINE, **"Theoretical Study of Adiabatic Multichannel Reactions of the Triplet Oxygen Atoms with 1-Butene"**, à soumettre.

Le manuscrit de ce travail est bouclé par les conclusions les plus importantes.

Références :

- [1] R. Atkinson, *J. Atmos. Env.* **24A**, 1 (1990).
- [2] R. Atkinson, J. Arey, *Chem. Rev.* **103**, 4605 (2003).
- [3] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 3rd Edition, Oxford University Press, Oxford (2000).
- [4] B. J. Finlayson-Pitts, Jr. J.N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press (2000).
- [5] S. Roszak, R. J. Buenker, P. C. Hariharan, J. Kaufman, *J. Chem. Phys.* **147**, 13 (1990).
- [6] C. A. Taatjes, N. Hansen, A. McIlroy, J. A. Miller, J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein, F. Qi, L. Sheng, Y. Zhang, T. A. Cool, J. Wang, P. R. Westmoreland, M. E. Law, T. Kasper, K. Kohse-Hoeinghaus, *Science*. **308**, 1887 (2005).
- [7] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **25**, 376 (1956).
- [8] O. K. Abou-Zied, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **109**, 1293 (1998).
- [9] T. L. Nguyen, L. Vereecken, X. J. Hou, M. T. Nguyen, J. Peeters, *J. Phys. Chem. A*. **109**, 7489 (2005).
- [10] M. Zhiyuan, W. Teh-Hwa, S. Hongmei, B. Richard, *J. Phys. Chem. A*. **104**, 9941 (2000).
- [11] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **23**, 1375 (1955).
- [12] R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **36**, 623 (1958).
- [13] S. Sato, R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **36**, 1668 (1958).
- [14] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **30**, 19 (1959).
- [15] J. M. S. Jarvie, R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **37**, 529 (1959).
- [16] R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **38**, 1678 (1960).
- [17] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **33**, 1063 (1960).
- [18] R. J. Cvetanovic', L. C. Doyle, *Can. J. Chem.* **38**, 2187 (1960).
- [19] H. W. Ford, N. Endow, *J. Chem. Phys.* **27**, 1277 (1957).
- [20] L. Elias, H. I. Schiff, *Can. J. Chem.* **38**, 1657 (1960).
- [21] R. J. Cvetanovic', L. Singleton, *Rev. Chem. Intermed.* **5**, 183 (1984).
- [22] R. Quandt, Z. Min, X. Wang, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A*. **102**, 60 (1998).
- [23] Z. Min, T. H. Wong, R. Quandt, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A*. **103**, 10451 (1999).

- [24] T. Oguchi, A. Ishizaki, Y. Kakuta, H. Matsui, A. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A* **108**, 1409 (2004).
- [25] H. Zhao, W. Bian, K. Liu, *J. Phys. Chem. A* **110**, 7858 (2006)
- [26] H. Zhao, L. Pan, W. Bian, *Int. J. Quant. Chem.* **112**, 858 (2012).
- [27] B. Messaoudi, S. M. Mekelleche, N. J. Mora-Diez, *J. Theor. Comput. Chem.* **11**, 1 (2012).
- [28] S. Hirokami, R. J. Cvetanović, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3738 (1974).
- [29] R. E. Huie, J. T. Herron, *Prog. React. Kinet.* **8**, 1 (1975).
- [30] G. Y. Adusei, A. Fontijn *J. Phys. Chem.* **98**, 3132 (1994).
- [31] A. M. El-Nahas, T. Uchimaru, M. Sugie, K. Tokuhashi, A. Sekiya, *Journ. Molc. Structure: THEOCHEM* **770**, 59 (2006).
- [32] W. Zhang, B. Du, C. Feng, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* **806**, 121 (2007).
- [33] The NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database, U. S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 17-2Q98.

CHAPITRE I

IMPORTANCE ET IMPACT DES
REACTIONS ATMOSPHERIQUES

Introduction :

L'atmosphère est une immense couche de gaz et de poussières qui enveloppe le globe terrestre. Elle est indispensable à la vie humaine, animale et végétale sur Terre car elle nous protège en absorbant les rayonnements solaires ultraviolets, en réchauffant la surface par la rétention de chaleur (effet de serre) et en réduisant les écarts de température entre le jour et la nuit. L'atmosphère intervient également dans le cycle de l'eau qu'elle permet de recycler. Elle se compose de 78% d'azote, 21% d'oxygène et des traces d'autres gaz. Cette enveloppe est un fluide en mouvement permanent essentiellement dû à la différence de température et de pression entre les différentes régions de notre Terre.

Les particules liquides et solides en quantité les plus importantes sont les gouttelettes d'eau et les cristaux de glace qui constituent les nuages, le brouillard, la brume et les précipitations. D'autres éléments d'origines naturelles sont aussi présents dans l'atmosphère dont les poussières, pollens, cristaux salins, aérosols, ... provenant de la surface de la Terre. L'atmosphère est le siège d'une chimie complexe non seulement en phase homogène gazeuse mais aussi en phase hétérogène due à la présence de ces composés à l'état liquide et solide. Ces particules en suspension dans l'air de diverses origines : biogénique (produit naturellement par le sol ou les végétaux) ou anthropique (produits par l'activité humaine) peuvent être des polluants atmosphériques.

La pollution atmosphérique est définie comme [1] : « Constitue une pollution atmosphérique l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives. »

Un des exemples connus de la pollution atmosphérique est le brouillard photochimique plus connu sous le nom de « *smog photochimique* » [2], ainsi appelé à cause de la nécessité de la présence de lumière pour amorcer quelques-unes des réactions qui y ont lieu.

La pollution atmosphérique est aujourd'hui caractérisée par des phénomènes de « pollution photooxydante », survenant les jours de fort ensoleillement, en cas de forts trafics routiers et d'activités industrielles intenses. En effet, la présence des oxydes d'azotes issus de processus de combustion (moyens de transport par exemple) et la présence des composés organiques volatils (COV) issus des activités humaines (industrie) avec une importante irradiation solaire, mène à la formation d'ozone et d'autres gaz nocifs (formaldéhyde, ...) et des particules. En présence de vent, ces polluants peuvent par la suite être transportés loin des sources d'émission vers des zones reculées autour des agglomérations (i.e., zones rurales). Ce transfert de la pollution contribue à des concentrations d'ozone encore plus élevées que celles aux niveaux des sources. Ainsi, la présence de ces oxydants va permettre la dégradation d'un certain nombre d'espèces chimiques, principalement émises par la végétation ou par les écosystèmes forestiers, appelés Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB). Cette pollution d'origine anthropique affecte de manière importante la composition troposphérique des zones éloignées générant la production d'espèces nouvelles. Elle résulte d'un ensemble complexe mêlant les phénomènes de transport des espèces et les processus de transformation des composés issus des sources d'émissions d'origines anthropique et biogénique.

I.1 Les couches de l'atmosphère :

L'atmosphère constitue un système dynamique très complexe, de ce fait on la divise en plusieurs couches d'importance variable : leurs limites ont été fixées selon les discontinuités dans les variations de la température, en fonction de l'altitude. Dans la *figure 1* [3], on remarque que contrairement à la température qui varie de façon irrégulière avec l'altitude, la pression diminue très régulièrement. Trois grandes zones constituent l'atmosphère : l'homosphère (0-80 km), l'hétérosphère (80 - 300 km) et l'exosphère (> 300 km) [4].

L'homosphère est constituée de diverses régions (0-80 km) (**Figure 1**) : la troposphère, la stratosphère, et la mésosphère. La troposphère est la partie la plus basse de l'atmosphère ou, autrement dit, la région la plus proche de la surface de la

Terre (lieu où nous vivons) et elle se situe entre le sol et 10-15 kilomètres d'altitude [4], cette limite dépendant de la latitude.

Elle concentre les 90% de la masse gazeuse totale de l'atmosphère. On observe un gradient négatif de température dans cette zone et une grande instabilité verticale des masses d'air, donc un brassage permanent des constituants. Dans cette région, on trouve la quasi-totalité de l'eau atmosphérique. De ce fait, la troposphère est le siège des phénomènes météorologiques. Enfin, elle contient également une fraction importante des autres gaz à effet de serre, essentiellement le dioxyde de carbone CO_2 et le méthane CH_4 . Ces gaz jouent, avec l'eau sous toutes ses formes, un rôle primordial dans l'équilibre thermique de la Terre. Les réactions chimiques qui ont lieu dans la troposphère sont fortement influencées par les activités humaines. En effet, des millions de tonnes de gaz et de particules sont libérés dans cette couche à cause des activités industrielles [2].

La stratosphère se situe entre la limite supérieure de la troposphère (tropopause) et une altitude d'environ 45 kilomètres. Cette région est caractérisée par un gradient positif de température (dû à l'absorption des rayons ultraviolets par la couche d'ozone) qui tend à bloquer les échanges verticaux. Contrairement à la troposphère, la stratosphère est donc une zone "calme".

La mésosphère se situe entre la limite supérieure de la stratosphère (stratopause) et une altitude d'environ 80 kilomètres (mésopause). Dans cette couche, les chocs sont encore suffisants pour maintenir une composition homogène, mais ne permettent plus un échauffement local par effet de serre (d'où, de nouveau, un gradient négatif de température). Au-dessus de la mésosphère se situe la thermosphère, chauffée par l'ultraviolet solaire lointain ($< 200 \text{ nm}$), qui représente le début de l'hétérosphère (la deuxième zone de l'atmosphère).

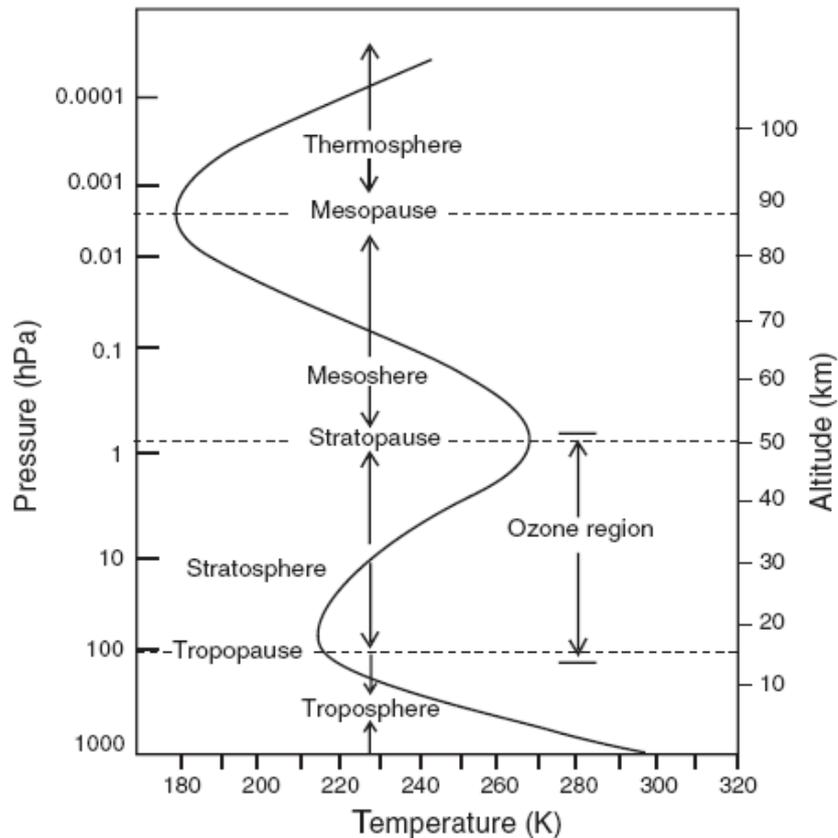


Figure 1 : Structure thermique verticale de l'atmosphère de la terre jusqu'à 120 Km
(Adapté de G. Brasseur et S. Solomon 1984)

Au-dessus de l'atmosphère dite "neutre", on trouve l'ionosphère (80-600 km) qui est constituée de gaz raréfiés, ionisés par les rayons solaires ultraviolets de très courtes longueurs d'onde (les gaz de l'ionosphère absorbent ces courtes longueurs d'onde, qui sont mortelles pour l'homme, et empêchent leur passage vers la mésosphère et les couches atmosphériques situées en dessous).

Enfin, au-delà, on trouve la magnétosphère, zone d'influence du champ magnétique terrestre qui canalise et détourne le flux solaire de protons et d'électrons.

I.2 Les composés organiques volatils :

Un composé organique volatil est [1] : « Tout composé organique, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulière ».

Cette définition permet de considérer comme des COV les familles de composés suivantes : les alcanes, les alcènes, les alcynes, les composés aromatiques, les alcools, les cétones, les aldéhydes et autres composés carbonylés, etc....

Les COV ne sont présents qu'à l'état de traces dans l'atmosphère, mais ils apparaissent comme des composés d'intérêts atmosphériques du fait de la toxicité de certains d'entre eux et de leur contribution à la formation d'ozone et d'autres composés photo-oxydants. Leur oxydation dans l'atmosphère se réalise :

- soit par des radicaux libres, tels que les radicaux OH et NO₃
- soit par des molécules, telles que l'ozone,
- soit par réaction photolytique sous l'action du rayonnement solaire,

et conduit à la formation d'autres molécules, elles-mêmes « polluantes » comme les COV oxygénés. Ces dernières années, si les COV en général et quelques COV oxygénés ont fait l'objet d'études physico-chimiques, de nombreux paramètres (constante de vitesse, coefficient d'absorption...) les concernant et leur impact environnemental restent mal connus. Il est donc nécessaire de réaliser des études de réactivité de COV oxygénés dans l'atmosphère, afin de connaître leur durée de vie, leur produit de dégradation, leur contribution dans la formation de l'ozone troposphérique et d'autres polluants secondaires.

Ces COV sont des espèces volatiles se retrouvant sous forme gazeuse, ou diluées dans les gouttes d'eau atmosphériques. Les effets toxiques des COV peuvent se décomposer en deux effets distincts :

- Un effet toxicologique primaire dû à la toxicité même du produit peut entraîner des dysfonctionnements organiques (gêne respiratoire, cancer...).
- Un effet toxicologique secondaire dû à la toxicité des produits de dégradation.

En exemple, la dégradation du benzène par les radicaux OH produit du phénol [5]. Le phénol est un composé toxique qui peut avoir des effets caustiques sur la peau. Lors d'intoxication chronique, il induit une perte de poids, des céphalées, des vertiges, une hyper salivation.

I.2.1 Effet sur la flore :

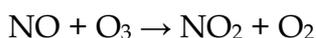
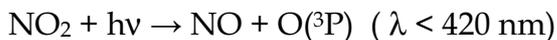
Les COV agissent indirectement sur la flore en formant du CO₂, de l'ozone, du NPA (nitrate de peroxyacétyle). L'ozone provoque de nombreux effets sur la flore comme une accélération des phénomènes de vieillissement (apparition de taches nécrotiques sur les feuilles [6]) et une réduction de la durée du cycle végétatif et de l'activité de photosynthèse [7]. D'autre part, la dégradation de plusieurs COV dont l'acétone aboutit à la formation du NPA. Cette molécule se dépose sur les feuilles, forme un vernissage de la surface intérieure des feuilles. Ce vernissage diminue la pénétration des gaz dans la feuille et empêche ainsi la plante de respirer, ce qui conduit à son dépérissement [8].

I.2.2 Effet sur le climat :

Les COV en se dégradant forment *in fine* des produits comme le dioxyde de carbone, l'eau, le formaldéhyde, le méthane et l'ozone qui sont des gaz à effet de serre. L'excès de ces composés va favoriser l'augmentation de la température globale de la terre au niveau de la troposphère et la diminution de la température stratosphérique [9]. Ils interviennent dans le processus de formation de l'ozone dans la troposphère.

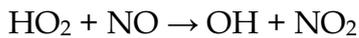
I.3 Formation de l'ozone troposphérique :

L'ozone troposphérique est formé par deux réactions successives. La photolyse de NO₂ dans l'air produit un atome d'oxygène dans son état fondamental O(³P) qui réagit ensuite avec O₂ pour former l'ozone [4] :



Il s'établit un état stationnaire, entre NO, NO₂ et O₃, où une molécule d'ozone est créée et une molécule d'ozone est détruite.

Dans une atmosphère polluée, la dégradation des COV engendre des intermédiaires (RO_2 et HO_2) qui vont eux-mêmes réagir avec NO. Cette dernière réaction (RO_2 , HO_2) + NO entrera en compétition avec la réaction $O_3 + NO$ en produisant une molécule de NO_2 source de O_3 , ce qui implique une accumulation et augmentation de la concentration d'ozone [1,10].



Où HO_2 et RO_2 sont des radicaux peroxytes provenant des composés organiques volatils.

I.3.1 Ozone stratosphérique et ozone troposphérique :

L'ozone atmosphérique, formant la couche d'ozone, se trouve dans la stratosphère (90%) et le reste se trouve dans la troposphère (**Figure 1**). L'ozone stratosphérique est le seul constituant atmosphérique capable de filtrer le rayonnement ultraviolet entre 240 et 300 nanomètres de longueur d'onde. De ce fait, cette couche d'ozone nous protège du rayonnement nocif émis par le soleil. Quant à l'ozone troposphérique, un excès peut être généré par les polluants primaires, et on parle alors de l'ozone comme un polluant secondaire.

II. Sources d'alcènes :

Les alcènes proviennent à la fois des sources anthropiques et biogéniques [4]. Les plus petits alcènes considérés dans le cadre de cette étude (éthylène, propène, cis-but-2-ène, but-1-ène...) sont tous des COV. Ils sont émis lors de la combustion des produits pétroliers, ou en tant que composés volatiles. Les émissions des véhicules apportent une grande contribution à la masse d'équilibre des COV dans l'atmosphère, et donc à des niveaux des alcènes anthropiques [4]. L'éthylène, qui est généralement obtenu par la pyrolyse du pétrole, est largement utilisé dans l'industrie pour la production de polyéthylène et de nombreux produits chimiques industriels [11].

Les sources biogéniques sont végétales, qui émettent les petites molécules d'alcène tels que l'isoprène (le principal COVB émis par la végétation à l'échelle globale), les monoterpènes et sesquiterpènes- $C_{15}H_{24}$; tous ces composés sont émis par la végétation dans le cadre normal de sa fonction métabolique [11,12]. Ces composés peuvent avoir une influence importante sur la composition de la troposphère et le climat [12,13]. A l'échelle globale, les COV présents dans l'atmosphère sont d'origines anthropique (environ 10% du total) et naturelle (environ 90%). Les plantes terrestres constituent la plus grande source de COVB [12]. L'émission de ces composés dépend de la température, de l'intensité du rayonnement solaire, de l'humidité et d'autres paramètres physiques et météorologiques [14].

Une étude a été menée par Rappengluck et al. [15], à Santiago au Chili, pour déterminer les niveaux et la composition des COV dans les régions métropolitaines. Il a été constaté qu'il y avait des niveaux importants d'alcènes anthropiques présents pendant la matinée, et durant la journée l'isoprène biogénique devient plus important - une indication que les deux sources sont des contributeurs importants d'alcène au niveau globale dans l'atmosphère.

Il est estimé que les alcènes simples représentent généralement 7-8% des émissions anthropiques des COV non méthaniques [16]. Ces émissions sont considérées comme des polluants anthropiques primaires, c'est-à-dire l'homme produit des polluants directement émis comme résultats de ses activités. Une fois émis dans la troposphère, les alcènes continueront de réagir, résultant en une variété de polluants secondaires. Un polluant secondaire de considération est l'ozone, qui à des niveaux troposphériques (**Figure 1**) aura des impacts néfastes sur la santé humaine et l'environnement [16]. Les faibles proportions d'alcènes dans les émissions totales des COV ne doivent pas être sous-estimées, car ils sont très réactifs selon une étude des potentiels de création d'ozone photochimique menée par Derwant et al. [17].

III. Sources des atomes d'oxygène triplets :

L'atome d'oxygène à l'état fondamental, ou $O(^3P)$, se trouve souvent être le sous-produit de nombreuses réactions de photosynthèse dans l'atmosphère. L'atome est constitué de deux électrons non appariés (état triplet). Une situation particulière qui génère $O(^3P)$ commence par la photolyse de l'ozone, montrée dans la *figure 2*.

- 1) $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$
- 2) 2a) $O(^1D) + O_2 + N_2 \rightarrow N_2O + O_2$
- 3) 2b) $\rightarrow O(^3P) + O_2 + N_2$
- 4) $O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$
- 5) $O(^3P) + \text{oléfine} \rightarrow \text{produits}$

Figure 2 : *La photolyse de l'ozone et la production du $O(^3P)$.*

Une méthode pour générer $O(^3P)$ dans le laboratoire implique la photolyse de l'ozone en utilisant une lampe de mercure 253,7 nm à faible pression, qui génère les atomes d'oxygène excité $O(^1D)$, qui sont par la suite (et rapidement) désactivés dans leur état fondamental $O(^3P)$ [18]. D'autres méthodes impliquent la photolyse des précurseurs d'atomes d'oxygène comme les processus de NO_2 ou SO_2 , qui se produisent également dans l'atmosphère [4].

IV. Réactions des alcènes avec les atomes d'oxygène triplet:

Il a été observé expérimentalement, depuis plusieurs décennies, que les réactions entre les alcènes et $O(^3P)$ se produisent. Une application importante de l'étude des réactions d'alcène/ $O(^3P)$ est de comprendre le processus de combustion des hydrocarbures [19, 20]. La chimie atmosphérique est également préoccupée par ces réactions (Figure 3).

Les alcènes eux-mêmes contribuent à la pollution de l'environnement, cependant, leur contribution à la pollution peut aller plus loin que d'être simplement des polluants primaires. Une fois dans l'air, les alcènes peuvent réagir avec des molécules telles que les radicaux OH, les radicaux NO_3 , l'ozone, et $O(^3P)$, formant des polluants secondaires. Cvetanovic' et al. [20] ont démontré que l'étape initiale de la réaction alcène/ $O(^3P)$ implique l'addition du $O(^3P)$ électrophile sur l'atome de

carbone le moins substitué de la double liaison, formant un biradical. Après un certain temps ce biradical se décomposera en une variété de produits (**Figure 2**), dénommés polluants secondaires, polluants formés à cause de la présence des substances chimiques anthropiques. Abstraction d'hydrogène est une voie mineure de la réaction du radical OH/O(³P) avec les alcènes. Ces réactions contribueront à la formation de l'ozone en milieu urbain, régional et global de la troposphère, des dépôts acides et la formation de particules secondaires [17].

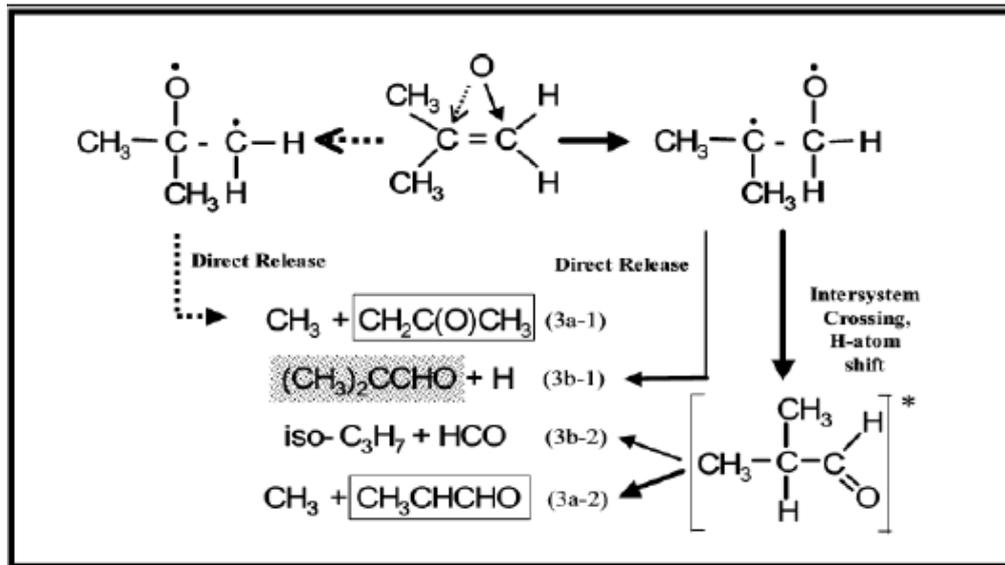


Figure 3 : Plusieurs chemins réactionnels après l'addition du O(³P) sur les alcènes terminaux [20].

Un groupe a mené une étude sur la dégradation des alcènes en utilisant les données d'une chambre de simulation environnementale et a constaté que la réaction avec O(³P) constitue une voie réactionnelle importante d'alcènes [16]. Ils ont remarqué que ces réactions étaient importantes dans les conditions de chambre utilisée, mais probablement pas très importantes dans les conditions atmosphériques. Dans les réactions atmosphériques la réaction la plus importante impliquant la liaison double carbone-carbone est celle de l'addition du radical OH. Cependant, il a été observé que, pour modéliser avec précision la formation précoce du brouillard, les réactions du O(³P) doivent être prises en considération [21].

Références du chapitre I :

- [1] E. Turpin, Thèse de Doctorat intitulé « *Cinétique et mécanisme de dégradation atmosphérique de trois composés organiques volatils : l'acétone, le phénol et le catéchol*, Université des sciences et technologies de Lille, (2004).
- [2] S. S. Zumdahl, *Chimie générale*, D. C. Heath and Company, (1988).
- [3] K. Mohanakumar, *Stratosphere Troposphere Interactions. An Introduction*, Springer, (2008).
- [4] R. Atkinson, *Atmos. Env.* **34**, 2063-2101 (2000).
- [5] B. Bohn, C. Zetzsch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5097-5107 (1999).
- [6] S. V. Krupa, M. Nosal, A. H. Legge, *Environmental Pollution*, **83**, 269-276 (1994).
- [7] G. Mégie, J. Bonte, P. Carlier, J. Chavaudra, P. Dizengremel, A. Feugier, C. Granier, D. Hauglustaine, M. Kanakidou, G. Le bras, A. Marenco, G. Mouvier, B. Tissot, G. Toupance, R. Truhau, *Revue de l'institut français du pétrole*, **49**, 83-104 (1994).
- [8] E. J. Sun, M. H. Huang, *Atmos. Environ.* **29**, 2899 (1995).
- [9] J. F. Royer, D. Cariolle, F. Chauvin, M. Deque, H. Douville, R. M. Hu, S. Planton, A. Rascol, J. L. Ricard, D. Salas y Melia, F. Sevault, P. Simon, S. Somot, S. Tyteca, L. Terray, S. Valcke, *CR Géoscience*, **334**, 147-154 (2002).
- [10] P. A. Leighton, *Photochemistry of air pollution*, in *Physical Chemistry: A series of Monographs*, Ed. Eric Hutchinson and P. van Rysselberghe Vol. IX, New York, Academic Press, (1961).
- [11] B. J. Finlayson-Pitts, Jr. J. N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press. (2000).
- [12] A. Guenther, C. Nicholas Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. Mckay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman, *J. Geophys. Res.* **100 (D5)**, 8873 (1995).
- [13] J. Kesselmeier, M. Staudt, *J. Atmos. Chem.* **33**, 23 (1999).
- [14] A. Fuente, J. H. Black, J. Martín-Pintado, A. Rodríguez-Franco, S. García-Burillo, P. Planesas, J. Lindholm, *A. p. J.* **545**, L113-L116 (2000).
- [15] B. Rappengluck, R. Schmitz, M. Bauerfeind, F. Cereceda-Balic, D. Von Baer, H. Jorquera, Y. Silva, P. Oyola, *Atmospheric Environment*. **39**, 2913 (2005).
- [16] P. G. Pinho, C. A. Pio, W. P. L. Carter, M. E. Jenkin, *J. Atm. Chem.* **55**, 55-79 (2006).

- [17] R. G. Derwent, M. E. Jenkin, S. M. Saunders, M. J. Pilling, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **51**, 699 (2001).
- [18] S. Hirokami, R. J. Cvetanović, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3738 (1974).
- [19] R. Quandt, Z. Min, X. Wang, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 60 (1998).
- [20] T. Oguchi, A. Ishizaki, Y. Kakuta, H. Matsui, *J. Phys. Chem. A.* **108**, 1409 (2004).
- [21] A. M. El-Nahas, T. Uchimaru, M. Sugie, K. Tokuhashi, A. Sekiya, *Journ. Molc. Structure: THEOCHEM* **770**, 59 (2006).

CHAPITRE II

METHODES DE CALCULS
QUANTO-CHIMIQUES

Introduction :

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant l'équation de Schrödinger. La forme indépendante du temps de cette équation s'écrit [1] :

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

ψ : sont les fonctions propres de H

E : sont les valeurs propres de H

L'hamiltonien H total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

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

Born et Oppenheimer [2] ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette approximation (et en se plaçant dans le cadre non relativiste), l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante :

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

La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- Structures et énergies moléculaires
- Energies et structures des états de transition
- Fréquences de vibration
- Spectres IR et Raman
- Propriétés thermochimiques
- Energies de liaison
- Chemins réactionnels
- Orbitales moléculaires
- Charges atomiques
- Moments multipolaires
- Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- Polarisabilités et hyperpolarisabilités
- Potentiels électrostatiques et densités électroniques
- etc.

II.1 Méthode de Hartree-Fock-Roothaan :

II.1.1 Approximation du champ moyen de Hartree :

L'approximation du champ moyen, proposée par Hartree [3] en 1927, consiste à remplacer l'interaction d'un électron avec les autres électrons par l'interaction de celui-ci avec un champ moyen créé par la totalité des autres électrons ; ce qui permet de remplacer le potentiel biélectronique $\sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ qui exprime la répulsion instantanée entre l'électron i et les autres électrons $j \neq i$ par un potentiel monoélectronique moyen de l'électron i de la forme $U(i)$. Par conséquent et en se basant sur le théorème des électrons indépendants, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \dots \Phi_n(n) \quad (4)$$

II.1.2 Méthode de Hartree-Fock :

La fonction d'onde polyélectronique de Hartree (Eq. 4) ne vérifie ni le principe d'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Pour tenir-compte de ces deux principes, Fock [4] a proposé d'écrire la fonction d'onde totale Ψ sous forme d'un déterminant, appelée déterminant de Slater [5], dont la forme abrégée pour un système à couches fermées est:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{(n!)^{1/2}} \left| \Phi_1(1) \bar{\Phi}_1(2) \dots \Phi_m(2m-1) \bar{\Phi}_m(2m) \right| \quad (5)$$

$$\text{avec : } \Phi_1(1) = \Phi_1(1)\alpha(1) \quad (6)$$

$$\bar{\Phi}_1(2) = \Phi_1(2)\beta(2) \quad (7)$$

Φ est une orbitale moléculaire monoélectronique. α et β et sont les fonctions de spin.

II.1.3 Méthode de Hartree-Fock-Roothaan :

Les expressions analytiques des orbitales moléculaires Φ_i n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan [6] qui a utilisé la technique OM-CLOA pour construire les OM. Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire Φ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques φ_μ :

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \varphi_\mu \quad (8)$$

$C_{i\mu}$ sont les coefficients à faire varier. N étant le nombre d'OA combinées.

Les meilleurs coefficients sont ceux qui minimisent l'énergie. En procédant par la méthode des variations et après certaines manipulations algébriques, on aboutit aux équations de Roothaan définies par le système séculaire suivant [6] :

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

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

Où r, s, p et q symbolisent les OA. P_{pq} est l'élément de la matrice densité. Les termes $\langle rs | pq \rangle$ et $\langle rq | ps \rangle$ représentent les intégrales biélectroniques coulombiennes et d'échange respectivement. S_{rs} est une intégrale de recouvrement.

II.2 Méthodes Post-SCF :

La méthode Hartree-Fock-Roothaan présente l'inconvénient majeur de ne pas tenir compte de la corrélation électronique qui existe entre le mouvement des électrons. Ceci rend cette méthode relativement restreinte dans le calcul quantitative des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie d'activation, l'énergie de Gibbs de réactions, énergies de dissociation,...

Ces propriétés peuvent être calculées d'une manière efficace par les méthodes Post-SCF en tenant compte de la corrélation électronique. Les deux familles importantes de méthodes qui ont été développées sont celles d'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations Moller-Plesset d'ordre n (MP n) et les méthodes DFT.

II.2.1 Méthode d'interaction de configuration (CI) :

La méthode CI [7,8], utilise une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire l'état fondamental. Cette combinaison représente les différentes excitations de un ou plusieurs électrons des orbitales moléculaires occupées vers les orbitales moléculaires vides.

$$\Psi = \sum_k^A C_k \Phi_k \quad (11)$$

Où les déterminants Φ_k , $k = 1, 2, 3, \dots$, décrivent respectivement l'état fondamental et les états mono, bi et triexcités, ..., etc. A est le nombre de configurations prises en considération. Pour obtenir un résultat satisfaisant, il est nécessaire d'avoir

une combinaison très étendue des déterminants. Une valeur exacte de l'énergie demandera, à priori, une infinité de déterminants.

Remarque :

L'état correspondant à $k = 0$ ou état fondamental dans les méthodes CI, représente en fait le niveau HF. L'énergie du système et les coefficients sont obtenus par la méthode variationnelle.

$$\sum_k^A C_k (H_{kl} - e S_{kl}) = 0 \quad (12)$$

II.2.2 Méthode de Möller-Plesset d'ordre 2 (MP2) :

Cette approche, proposée par Moller-Plesset [9], tient compte de la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'hamiltonien polyélectronique s'écrit :

$$H = H^0 + \lambda P \quad \text{avec } \lambda \text{ petit} \quad (13)$$

Lorsque λ est nul, nous avons le système non perturbé. Quand λ augmente, la perturbation augmente, et pour $\lambda = 1$, la perturbation est maximale. Nous avons introduit λ comme une commodité, en rattachant les fonctions propres perturbées et non perturbées, et finalement nous allons poser $\lambda = 1$, ce qui l'élimine.

On développe en série de Taylor de λ les valeurs propres et les fonctions propres correspondantes E_n et Ψ_n [10,11] :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (14)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots \quad (15)$$

Où E_0^1 , E_0^2 et E_0^3 sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second et troisième ordre. On appelle $E_n^{(i)}$ l'énergie d'ordre i . La correction énergétique

d'ordre « n » s'obtient en appliquant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Celle d'ordre 1 et qui correspond à l'énergie Hartree-Fock est donnée par [11,12] :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (16)$$

Le problème à résoudre consiste à exprimer ces quantités (équations 14 et 15) en fonction des énergies d'ordre zéro et des éléments de matrice de la perturbation P entre les fonctions d'onde non perturbées $\langle i|P|j\rangle$. Prenons les fonctions d'onde H_0 normalisées ($\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle = 1$) puis on choisit la normalisation de $|\Psi_n^i\rangle$ tel que $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^i \rangle = 1$. Ce choix est appelé la normalisation intermédiaire et ne peut être effectué que si $|\Psi_n^0\rangle$ et $|\Psi_n^i\rangle$ sont orthogonales. Par conséquent, en multipliant équation (15) par $|\Psi_n^{(0)}\rangle$, on aura

$$\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^{(i)} \rangle = \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle + \lambda \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^{(2)} \rangle + \dots = 1 \quad (17)$$

L'équation ci-dessus est valable pour toutes les valeurs de λ . Par conséquent, les coefficients de λ dans les deux côtés doivent être égaux, et donc

$$\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^{(i)} \rangle = 0, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (18)$$

On suppose tout d'abord, que tous les états Ψ_n sont non dégénérés. En reportant (14) et (15) dans (1), on aura :

$$(H^0 + \lambda P)(\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots) \quad (19)$$

Si on rassemble les termes de même puissance λ , on aura [12,13] :

$$\begin{aligned} H^0\Psi_n^0 + \lambda(P\Psi_n^0 + H^0\Psi_n^1) + \lambda^2(H^0\Psi_n^2 + P\Psi_n^1) + \dots \\ = E_n^0\Psi_n^0 + \lambda(E_n^1\Psi_n^0 + E_n^0\Psi_n^1) + \lambda^2(E_n^2\Psi_n^0 + E_n^1\Psi_n^1 + E_n^0\Psi_n^2) + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

Cette équation est satisfaite si les termes de même puissance de λ sont égaux dans les deux membres [12,13] :

- $\lambda^0 : H^0\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0$
- $\lambda^1 : H^0\Psi_n^1 + P\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^1 + E_n^1\Psi_n^0$
- $\lambda^2 : H^0\Psi_n^2 + P\Psi_n^1 = E_n^0\Psi_n^2 + E_n^1\Psi_n^1 + E_n^2\Psi_n^0 \dots$
- $\lambda^n : H^0\Psi_n^k + P\Psi_n^{k-1} = E_n^0\Psi_n^k + E_n^1\Psi_n^{k-1} + E_n^2\Psi_n^{k-2} + \dots + E_n^k\Psi_n^0$

(21)

On suppose que les états propres de H^0 sont normalisés et orthogonaux à tous les états des différents ordres de perturbations [12] :

$$\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle = 1 ; \langle \Psi_n^i | \Psi_n^i \rangle = 1 ; \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^i \rangle = 0 \quad \forall i \quad (22)$$

En multipliant à gauche par Ψ_n^{0*} chacune des équations précédentes et en intégrant, on aura :

$$E_n^0 = \langle \Psi_n^0 | H^0 | \Psi_n^0 \rangle \quad \text{énergie non perturbée} \quad (23)$$

$$E_n^1 = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle \quad \text{énergie de perturbation d'ordre 1} \quad (24)$$

$$E_n^2 = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^1 \rangle \quad \text{énergie de perturbation d'ordre 2} \quad (25)$$

...

$$E_n^k = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle \quad \text{énergie de perturbation d'ordre k} \quad (26)$$

On voit que la correction d'ordre k de l'énergie s'obtient par la simple connaissance de la correction de l'ordre k-1 de la fonction d'onde.

En sommant la série (14), l'énergie vraie s'écrit :

$$\begin{aligned}
E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \\
&= E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^1 \rangle + \dots \\
&= E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle + \lambda \langle \Psi_n^1 | P | \Psi_n^0 \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_n^2 | P | \Psi_n^0 \rangle + \dots \\
&= E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle
\end{aligned} \tag{27}$$

En incluant le paramètre λ dans P , on aura:

$$E_n = E_n^0 + \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle = \langle \Psi_n^0 | H | \Psi_n^0 \rangle \tag{28}$$

C'est une expression purement formelle car l'état vrai Ψ_n n'est pas connu.

II.2.2.1 Détermination de la fonction d'onde à l'ordre k :

Multiplions à gauche par Ψ_m^{0*} chacune des équations de (17) et intégrons :

$$\langle \Psi_m^0 | H_0 | \Psi_n^k \rangle + \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle = E_n^0 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle + E_n^1 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^{k-1} \rangle + \dots + E_n^{k-1} \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle$$

Car $E_n^k \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^0 \rangle = 0$ du fait que Ψ_m^0 et Ψ_n^0 sont orthogonales.

On note que : $\langle \Psi_m^0 | H_0 | \Psi_n^k \rangle = E_m^0 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^0 \rangle$ ce qui entraîne:

$$\langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle = 1/(E_n^0 - E_m^0) \left[\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle - E_n^1 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^{k-1} \rangle + \dots + E_n^{k-1} \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle \right] \tag{29}$$

Or on peut écrire:

$$\Psi_n^k = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^{\infty} c_m | \Psi_m^0 \rangle \quad \text{Avec : } c_m = \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^k \rangle$$

$m \neq n$ par hypothèse car : $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^k \rangle = 0$

$\forall k$, ce qui donne avec l'équation (20), l'état perturbé d'ordre k :

$$\Psi_n^k = \sum_{m \neq n} \left\{ 1/(E_n^0 - E_m^0) \left[\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^{k-1} \rangle \Psi_m^0 - E_n^1 \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^{k-1} \rangle \Psi_m^0 + \dots + E_n^{k-1} \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle \Psi_m^0 \right] \right\} \tag{30}$$

II.2.2.2 Correction à l'ordre 1 :

L'équation (27) donne [11] :

$$E_n = E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle \quad (31)$$

Et l'équation (30) conduit à :

$$\Psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \Psi_m^0 \quad (32)$$

Et donc :

$$\Psi_n^1 = \Psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \Psi_m^0 \quad (33)$$

II.2.2.3 Correction à l'ordre 2 :

L'équation (27) donne :

$$E_n^2 = \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^1 \rangle$$

Soit en tenant compte de (32) [11,14,15] :

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^0 | P | \Psi_m^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

Et donc :

$$E_n = E_n^0 + \lambda \langle \Psi_n^0 | P | \Psi_n^0 \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^0 | P | \Psi_m^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

La fonction d'onde à l'ordre 2 est :

$$\Psi_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \left[\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^1 \rangle \langle \Psi_m^0 | \Psi_m^0 \rangle - E_n^1 \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle \langle \Psi_m^0 | \Psi_m^0 \rangle \right]$$

En remplaçant Ψ_n^1 par sa valeur on obtient :

$$\Psi_n^2 = \sum_{m \neq n} \left[\sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | P | \Psi_n^1 \rangle \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^1 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)^2} \right] \langle \Psi_m^0 | \Psi_m^0 \rangle$$

Et donc :

$$\Psi_n^2 = \Psi_n^0 + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | P | \Psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)} \Psi_m^0 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} [\dots] \Psi_m^0 \quad (34)$$

II.3 Méthodes projetées et contamination de spin :

II.3.1 Contamination de spin :

Il est souhaitable que la fonction d'onde approchée soit une fonction propre de \hat{S}^2 . Les valeurs propres de \hat{S}^2 sont $S(S+1)$ où S peut prendre les valeurs 0 (état singulet), 1/2 (état doublet), 1 (état triplet), 3/2 (état quadruplet), et ainsi de suite.

Comme les spinorbitales $\varphi_i^{(\alpha)}$ et $\varphi_i^{(\beta)}$ sont optimisés indépendamment, elles peuvent être légèrement différentes. Le déterminant n'est plus fonction propre de l'opérateur de spin total \hat{S}^2 , mais une combinaison d'états de multiplicités différentes. Si la valeur moyenne $\langle \hat{S}^2 \rangle$ est trop différente de la valeur propre attendue, le calcul n'a plus aucun sens et peu, par la suite, introduire des erreurs de calculs. Cette erreur est dite : *la contamination de spin*.

La valeur moyenne de \hat{S}^2 pour un déterminant sans contrainte est toujours trop grande, parce que les contaminants ont des valeurs plus élevées de S . En particulier, il peut être démontré que [16] :

$$\langle S^2 \rangle_{UHF} = \langle S^2 \rangle_{exact} + N_\beta - \sum_i^N \sum_j^N |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2 \quad (35)$$

Où pour $N_\alpha \geq N_\beta$, on a :

$$\langle S^2 \rangle_{exact} = \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} \right) \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1 \right) \quad (36)$$

On peut estimer l'importance de la contamination de spin grâce au calcul de la valeur moyenne de S^2 , qui s'écarte de la valeur théorique donnée par $S(S+1)\hbar^2$. Un écart faible est en général toléré, mais la crédibilité du résultat est assez vite mise en doute si l'écart dépasse les 10%.

II.3.2 Effet de la contamination de spin :

La contamination de spin donne des fonctions d'onde qui semblent avoir l'état de spin souhaité, mais contiennent un peu d'autres états de spin. Il en résulte parfois un abaissement de l'énergie totale calculée mais le plus souvent, ceci résulte en une augmentation de l'énergie totale depuis un état d'énergie supérieur est mélangé avec cette dernière. Toutefois, ce changement est un artefact d'une fonction d'onde incorrecte. Comme ce n'est pas une erreur systématique, la différence d'énergie entre les états sera affectée. Une contamination de spin élevée peut affecter la géométrie, l'analyse de la population et la densité de spin d'une manière significative.

Dans la région de l'état de transition, les calculs Hartree-Fock sans contrainte (UHF) souffrent de graves problèmes de contamination de spin, quand $\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle \neq s(s+1)$ [17,18]. La contamination de spin pose aussi beaucoup de problèmes de convergence pour les méthodes de perturbations Møller-Plesset dans le calcul des potentiels de dissociation de liaison [19,20]. Sosa et al. [21,22], ont trouvé des barrières d'énergie très grandes en utilisant la méthode de perturbations Møller-Plesset à cause de la contamination de spin. Lorsque les contaminations de spin sont annihilées, les barrières d'énergie et les courbes d'énergie potentielle sont beaucoup améliorées et corrigées. Il est toujours possible de réduire la contamination de spin par l'emploi des opérateurs de projection [23].

II.3.3 Projection de Spin/Annihilation :

Dans les méthodes de perturbations Møller-Plesset, les corrections de corrélation sont incluses, ainsi, \hat{S}^2 peut être calculé comme : $\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 + \Psi_1 \rangle$, $\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 + \Psi_1 + \Psi_2 \rangle$ etc., où Ψ_1 , Ψ_2 , etc., sont les corrections du premier, deuxième, et d'ordre supérieur de la fonction d'onde. Cependant, les corrections de corrélation obtenues par cette théorie n'améliorent pas significativement le problème de la contamination de spin [20]. La fonction d'onde contaminée peut être améliorée en supprimant les états indésirables de spin supérieur à travers un processus connu sous le nom de projection ou annihilation [23, 24]. Considérons le cas où la fonction d'onde UHF pour l'état désiré s , ${}^s\psi$ est contaminée par l'état suivant de spin plus élevé ${}^{(s+1)}\psi$ soit :

$${}^{UHF}\psi = c_s {}^s\psi + c_{(s+1)} {}^{(s+1)}\psi \quad (37)$$

où chaque fonction d'onde de spin pur est normalisée et la somme des carrés des coefficients « c » est 1 pour la normalisation des ${}^{UHF}\psi$. Considérons l'opérateur d'annihilation A_{s+1} :

$$A_{s+1} = \frac{S^2 - \{(s+1)[(s+1)+1]\}}{[s(s+1)] - \{(s+1)[(s+1)+1]\}} \quad (38)$$

Lorsque cet opérateur est appliqué à la fonction d'onde de spin-contaminé, nous aurons :

$$\begin{aligned} A_{s+1} {}^{UHF}\psi &= c_s \frac{S^2 - \{(s+1)[(s+1)+1]\}}{[s(s+1)] - \{(s+1)[(s+1)+1]\}} {}^s\psi + c_{(s+1)} \frac{S^2 - \{(s+1)[(s+1)+1]\}}{[s(s+1)] - \{(s+1)[(s+1)+1]\}} {}^{(s+1)}\psi \\ &= c_s \frac{[s(s+1)] - \{(s+1)[(s+1)+1]\}}{[s(s+1)] - \{(s+1)[(s+1)+1]\}} {}^s\psi + c_{(s+1)} \frac{\{(s+1)[(s+1)+1]\} - \{(s+1)[(s+1)+1]\}}{[s(s+1)] - \{(s+1)[(s+1)+1]\}} {}^{(s+1)}\psi \\ &= c_s \cdot 1 \cdot {}^s\psi + c_{(s+1)} \cdot 0 \cdot {}^{(s+1)}\psi \\ &= c_s {}^s\psi \end{aligned} \quad (39)$$

Ainsi, l'opérateur d'annihilation supprime complètement l'état de spin supérieur et fournit une fonction d'onde qui est un état de spin s pur. De façon générale, on peut écrire :

$$\begin{aligned} A_{s+1}^{UHF} \psi &=^{UHF} \psi + \sum_i \frac{\langle \psi_i | \hat{S}^2 |^{UHF} \psi \rangle \psi_i}{s(s+1) - (s+1)[(s+1)+1]} \\ &=^{UHF} \psi + \tilde{\psi}_1 \end{aligned} \quad (40)$$

Où $\tilde{\psi}_1$ contient toutes les contributions des excitations simples et doubles.

Cependant, cette fonction d'onde n'est pas normalisée, depuis $c_s < 1$. La normalisation est simple dans ce cas, puisque nous avons :

$$\begin{aligned} \langle ^{UHF} \psi | A_{s+1} | ^{UHF} \psi \rangle &= \langle c_s^s \psi + c_{(s+1)}^{(s+1)} \psi | c_s^s \psi \rangle \\ &= \langle c_s^s \psi | c_s^s \psi \rangle + \langle c_{(s+1)}^{(s+1)} \psi | c_s^s \psi \rangle \\ &= c_s^2 \langle ^s \psi | ^s \psi \rangle + c_s c_{(s+1)} \langle ^{(s+1)} \psi | ^s \psi \rangle \\ &= c_s^2 \end{aligned} \quad (41)$$

Avec la fonction d'onde anéantie, n'importe quelle propriété peut être calculée de la manière habituelle comme une valeur moyenne de l'opérateur approprié.

L'opérateur hamiltonien est un opérateur particulièrement simple à utiliser parce que nous pouvons utiliser la fonction d'onde UHF originale dans l'évaluation de la valeur moyenne. Ainsi,

$$\begin{aligned} E_{PUHF} &= \frac{\langle ^{UHF} \psi | H A_{s+1} | ^{UHF} \psi \rangle}{\langle ^{UHF} \psi | A_{s+1} | ^{UHF} \psi \rangle} \\ &= \frac{\langle c_s^s \psi + c_{(s+1)}^{(s+1)} \psi | H | c_s^s \psi \rangle}{\langle ^{UHF} \psi | A_{s+1} | ^{UHF} \psi \rangle} \\ &= \frac{\langle c_s^s \psi | H | c_s^s \psi \rangle + \langle c_{(s+1)}^{(s+1)} \psi | H | c_s^s \psi \rangle}{\langle ^{UHF} \psi | A_{s+1} | ^{UHF} \psi \rangle} \\ &= \frac{\langle c_s^s \psi | H | c_s^s \psi \rangle}{\langle ^{UHF} \psi | A_{s+1} | ^{UHF} \psi \rangle} \\ &= \langle ^s \psi | H | ^s \psi \rangle \end{aligned} \quad (42)$$

où la dernière ligne est le résultat souhaité. Pour résoudre l'énergie UHF projetée (PUHF), on utilise la relation suivante [24] :

$$E_{PUHF} = \frac{\sum_i^{\text{états}} \langle {}^{UHF}\psi | H | \psi^i \rangle \langle \psi^i | A_{s+1} | {}^{UHF}\psi \rangle}{\langle {}^{UHF}\psi | A_{s+1} | {}^{UHF}\psi \rangle} \quad (43)$$

$$= \langle {}^{UHF}\psi | H | {}^{UHF}\psi \rangle + \frac{\sum_i^{\text{états excités}} \langle {}^{UHF}\psi | H | \psi^i \rangle \langle \psi^i | A_{s+1} | {}^{UHF}\psi \rangle}{\langle {}^{UHF}\psi | A_{s+1} | {}^{UHF}\psi \rangle}$$

$$E_{PUHF} = E_{HF} + \Delta E_{PUHF} \quad (44)$$

Le premier terme de la dernière égalité de l'équation (43) est simplement l'énergie de la fonction d'onde de spin-contaminé, le deuxième terme peut être considéré comme la «correction» associée à l'anéantissement de spin. Les seuls éléments de la matrice hamiltonienne non nulle sont les états excités différent de l'état fondamental par des excitations doubles (les singles sont nuls par le théorème de Brillouin et les triples et plus sont nuls parce que l'hamiltonien est un opérateur à deux électrons). Les éléments de la matrice hamiltonienne nécessaires pour calculer le terme de correction sont exactement ceux nécessaire pour un calcul MP2, donc l'effort de calcul requis pour un calcul PUHF est essentiellement celui d'un calcul MP2.

Afin de tenir compte des électrons de corrélation, les méthodes d'opérateur de projection dans la théorie des perturbations MPn ont également été décrites [25]. Ces méthodes PMPn peuvent être utiles pour évaluer la convergence des énergies des états de spin pur projetés, mais il faut se rappeler que la théorie des perturbations est plus efficace lorsque la fonction d'onde réelle diffère du déterminant HF par seulement une petite quantité.

Pour les méthodes de perturbation, l'énergie totale de la fonction d'onde non projetée est écrite [24] :

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 + \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 \dots \rangle \quad (45)$$

$$= E_{HF} + E_2 + E_3 + E_4 \dots$$

Donc, l'énergie après l'annihilation de spin est donnée par:

$$E_{proj} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 + \Psi_1 + \tilde{\Psi}_1 + \Psi_2 + \tilde{\Psi}_2 + \Psi_3 \dots \rangle \quad (46)$$

Vue la difficulté du calcul direct des énergies de corrélation électronique avec la projection de spin, deux approximations sont considérées: (1) seulement les excitations simples et doubles sont prises en considération pour les corrections de projection de spin à Ψ_0 , et (2) les corrections de projection de spin, $\tilde{\Psi}_1$, sont réduites par la quantité déjà contenue dans les corrections de corrélation, Ψ_1 , Ψ_2 , etc. Ces approximations ont été utilisées avec succès dans des calculs antérieurs [19,21,22] où seul le contaminant de spin le plus grand a été annihilé. L'énergie projetée approximative MP2 utilisée dans les calculs est [20] :

$$E_{PMP2} = E_{MP2} + \Delta E_{PUHF} \left\{ 1 - \frac{\langle \psi_1 | \tilde{\psi}_1 \rangle}{\langle \tilde{\psi}_1 | \tilde{\psi}_1 \rangle} \right\} \quad (47)$$

Où $\tilde{\Psi}_1$ contient les excitations simples et doubles résultant de l'annihilation de tous les contaminants de spin qui contribuent à l'énergie par plus que 10^{-6} u.a.

Remarque :

Dans les méthodes décrites précédemment (HF, CI et MP2), un système à n électrons est décrit par une fonction d'onde qui dépend de $4n$ variables ($3n$ variables d'espace et n variables de spin). De plus, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et en mémoire CPU, en particulier pour des systèmes de grandes tailles. L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de réduire le nombre de variables en remplaçant la fonction d'onde par une fonctionnelle qui est 'la densité électronique' $\rho(x,y,z)$ qui ne dépend que de 3 variables seulement.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

II.4.1 Fondement de la théorie DFT :

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissants. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [26]. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [27] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn :

Enoncé : « L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(x,y,z)$ » [27].

Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(r_i) \quad (48)$$

avec
$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (49)$$

$v(r_i)$: potentiel externe de l'électron i :

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

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

$$\int \rho_0(r) dr = n \quad (50)$$

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

$$E_0[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (51)$$

$$\text{Avec : } V_{ne} [\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (52)$$

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

$$E_0 [\rho] = \int \rho_0(r) v(r) dr + F [\rho_0] \quad (53)$$

$$\text{avec } F [\rho_0] = T [\rho_0] + V_{ee} [\rho_0] \quad (54)$$

La fonctionnelle $F[\rho_0]$ est inconnue

2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn :

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

l'inégalité suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (55)$$

Ce théorème est l'équivalent du principe variationnel.

II.4.2 Méthode de Kohn et Sham :

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 , ni comment déterminer ρ_0 sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de ρ_0 [28]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissants.

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

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (56)$$

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

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n [-1/2\nabla_i^2 + v_s(r_i)] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (57)$$

$$\text{avec } h_i^{KS} = -1/2\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (58)$$

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

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (59)$$

θ_i^{KS} : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i .

Terme d'échange-corrélation :

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissants) et le système fictif (électrons non-interagissants)

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (60)$$

donc

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (61)$$

Δv est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (62)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (63)$$

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (64)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange- corrélation E_{xc} .

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique ρ_0 à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (65)$$

Les orbitales de KS permettent également de calculer le cinétique du système de référence T_s . De cette manière, l'énergie E_0 peut s'écrire :

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - 1/2 \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \\ 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (66)$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme :

$$\left[-1/2 \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (67)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique :

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (68)$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

II.4.3 Approximation de la densité locale LDA :

Hohenberg et Khon ont montré que si ρ varie extrêmement lentement avec la position, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_s]$ peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (69)$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (70)$$

avec
$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (71)$$

donc
$$E_x^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (72)$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [29]. Cette formule assez compliquée est donnée dans la référence [30].

Fonctionnelles E_x et E_c :

La fonctionnelle E_{xc} peut s'écrire comme la somme de deux fonctionnelles d'échange E_x et de corrélation E_c :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (73)$$

E_x est défini par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock en remplaçant les orbitales de Hartree Fock par les orbitales de Kohn et Sham.

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle \quad (74)$$

L'énergie de corrélation est calculée comme la différence entre E_{xc} et E_x .

$$E_c = E_{xc} - E_x \quad (75)$$

1.4.4 Méthode X_α :

Dans cette méthode, développée par Slater en 1951 [31], E_{xc} est exprimée par la seule contribution de l'échange. Cette méthode néglige donc la contribution de la corrélation.

$$E_{xc} \approx E_x^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (76)$$

α est un paramètre ajustable, compris entre 2/3 et 1.

II.4.5 Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules près de leur état de dissociation, l'approximation LSDA donne des résultats meilleurs que l'approximation LDA. Dans LDA, les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS spatiales. En revanche, LSDA distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés ($\theta_{i\alpha}^{\text{KS}}$ pour les e- de spin α et $\theta_{i\beta}^{\text{KS}}$ pour les e- de spin β). Par conséquent, on aura :

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (77)$$

C'est l'équivalent de la méthode UHF (Unrestricted Hartree-Fock) pour les chaînes ouvertes.

II.4.6 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Les approximations LDA et LSDA sont basées sur le modèle du gaz électronique uniforme dans lequel la densité électronique ρ varie très lentement avec la position. La correction de cette approximation, plus au moins grossière, nécessite l'inclusion des gradients des densités des spin ρ^α et ρ^β . L'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized-gradient approximation), s'écrit alors:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (78)$$

où f est une fonction des densités de spin et de leurs gradients.

E_{xc}^{GGA} est divisé en deux contributions : échange et corrélation

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = E_x^{\text{GGA}} + E_c^{\text{GGA}} \quad (79)$$

Terme d'échange :

En 1988, Becke [32] a utilisé le terme d'échange pour apporter une correction de l'approximation LSDA :

$$E_x^{\text{B88}} = E_x^{\text{LSDA}} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} dr \quad (80)$$

$$\chi_{\sigma} = |\nabla \rho^{\sigma}| / (\rho^{\sigma})^{4/3}$$

avec

$$\sinh^{-1} x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}] \quad (81)$$

et

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^{\alpha})^{4/3} + (\rho^{\beta})^{4/3}] dr \quad (82)$$

Terme de corrélation :

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$, corrigé à l'aide de l'approximation GGA, est exprimée à l'aide de la formule de Lee-Yang-Parr [33] :

$$E_c^{GGA} = E_c^{LYP} \quad (83)$$

Cette formule assez compliquée est donnée également dans Réf. [30].

Remarque :

Il est fort intéressant de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode. Par exemple, la notation BLYP/6-31G* indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, avec les orbitales de Kohn et Sham (KS) développées sur base gaussienne de type 6-31G*.

II.4.7 Fonctionnelle hybride B3LYP :

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exact} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (84)$$

E_x^{exact} est donnée par l'équation (74).

Les valeurs des 3 paramètres d'ajustement sont [34] :

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

II.4.8 Processus SCF de résolution des équations de Kohn et Sham :

Étape 1 : La densité initiale est prise usuellement comme la superposition de densités électronique des atomes individuels pour une géométrie bien choisie. Cette densité initiale permet d'obtenir le terme d'échange-corrélation et résoudre les équations de Kohn et Sham (eq. 67). On note que les orbitales moléculaires de Kohn et Sham θ_i^{KS} sont généralement exprimées à l'aide d'orbitales atomiques χ_r :

$$\theta_i^{KS} = \sum_{r=1}^b C_{ri} \chi_r \quad (85)$$

En procédant par la méthode de variation, on obtient un système séculaire qui ressemble à celui de Roothaan.

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (h_{rs}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (86)$$

Étape 2 : Les orbitales KS obtenues dans l'étape 1 sont utilisées pour calculer la nouvelle densité ρ donnée par la formule (65).

Les itérations (étapes 1 et 2) seront répétées jusqu'à atteindre la convergence, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention d'un champ auto-cohérent (Self-Consistent Field).

En conclusion, on peut dire que le succès des méthodes de la DFT se justifie par le fait que ces méthodes permettent souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision comparable à celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock comme CI ou MP2. D'autre part, les méthodes DFT combinées avec des méthodes de niveaux inférieurs commencent à être utilisées pour des systèmes de grandes tailles et pour les molécules biologiques. C'est le cas de la méthode ONIOM [35-40]. Par exemple, dans un calcul de type ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):AM1:AMBER), trois méthodes AMBER, AM1 et B3LYP sont combinées lors du traitement de la molécule.

II.5 Bases d'orbitales atomiques :

Les éléments de la matrice de Fock sont des fonctions de variables C_{kr} . C'est pourquoi la solution des équations de Roothan (Eqs.(9-10)) implique une procédure itérative pour laquelle il faut définir les coefficients C_{kr} de départ.

La première étape qui précède le déclenchement de ce processus consiste à calculer toutes les intégrales moléculaires mono et biélectroniques sur une base d'orbitales atomiques (OA). Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases sont les orbitales de type Slater STO [41] qui sont Les meilleures OA analytiques définies par:

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n^*-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (87)$$

où N_n est le facteur de normalisation et ζ est l'exponentielle orbitale (exposant de Slater, déterminant la taille de l'orbitale.), $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

Les fonctions de types Slater (STOs) présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires *ab initio*. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Les programmes *ab initio* de chimie quantique (Gaussian par exemple), utilisent le second type de bases, fonctions gaussiennes (GTOs) proposées par Boys [42].

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^l z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (88)$$

Dans cette équation, α est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme $(n+l+m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

$n+l+m=0$ (OA de type s)

$n+l+m=1$ (OA de type p)

$n+l+m=2$ (OA de type d)

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs *ab initio* [43]. Cela peut être justifié par le fait que « *Le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C* ». Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Si cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$) est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTOs) :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO} \quad (89)$$

d_{λ} étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive g_{λ} . k est le degré de contraction.

La base 3-21G est une *Split Valence-Double Zeta* (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

La base 6-311G est une *Split Valence-Triple Zeta* (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

L'utilisation des bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules reste insatisfaisante, même si les exposants sont réoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de fonctions supplémentaires dans la base atomique, dit de polarisation. L'ajout de ces fonctions est très utile dans le but d'avoir une bonne description des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les moments dipolaires et multipolaires,...etc. Ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2^{ème} et 3^{ème} période, ..., etc. Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des états de transitions. En effet, dans une réaction, des liaisons se coupent, d'autres se créent. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe +, signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par un astérisque (*). Par exemple la base 6-31+G* désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes lourds ; 6-311++G* est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des

orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds. D'autres bases gaussiennes ont été proposées par Dunning et Huzinaga [44,45]. Malgré les divers perfectionnements apportés à la base gaussienne, l'utilisation de ces bases présente plusieurs inconvénients [46]. Pour cette raison, la recherche d'une base plus fiable et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première importance des chimistes théoriciens, et on assiste ces dernières années à un retour, même s'il est un peu timide, vers les orbitales de Slater de qualité supérieure à celle des GTOs [47]. On note également que plusieurs programmes moléculaires utilisant les STOs commencent à faire leur apparition. A titre d'exemple, nous citons les programmes ALCHEMY [46], STOP [48] et ADF (*Amsterdam Functional Theory*) [49].

II.6 Méthode CBS (Complete Basis Set) :

Introduction :

Les méthodes (CBS) ont été développées par George Peterson et ses collaborateurs [50-57]. Son nom reflète l'aspect fondamental qui caractérise ces méthodes: les erreurs thermochimiques de calculs ab initio résultant de la troncature de la base. Comme dans la théorie G2, l'énergie totale est calculée à partir des résultats d'une série de calculs. Les calculs des composants sont définis sur la base des principes et des observations suivantes:

1-Les contributions successives à l'énergie totale diminuent généralement avec l'ordre de la théorie de perturbations, tandis que le temps de calcul augmente rapidement. Par exemple, pour calculer l'énergie de dissociation d'O₂ à 1 millihartree (environ 0,64 kcal/mol), l'énergie SCF doit être correcte à six chiffres, la contribution MP2 doit être correcte à trois chiffres, et les contributions de corrélation d'ordre supérieur doivent être correctes seulement à deux chiffres. Les modèles CBS ont l'avantage de ces tendances complémentaires en utilisant des bases progressivement plus petites au fur et à mesure que le niveau de la théorie augmente.

2-Les modèles CBS utilisent la convergence asymptotique connue des développements d'orbitale naturelle paire pour l'extrapoler à partir des calculs en utilisant une base finie à la limite de CBS estimée. Les modèles CBS incluent

généralement un calcul Hartree-Fock avec un ensemble de base très large, un calcul MP2 avec une base de taille moyenne (et c'est aussi le niveau où l'extrapolation CBS est effectuée), et un ou plusieurs calculs de niveau supérieur avec une base moyenne voire modeste. Le *tableau 1* suivant présente les composantes des modèles chimiques CBS-4 et CBS-Q.

Tableau 1 : Les composantes des modèles chimiques CBS-4 et CBS-Q.

Composantes des méthodes CBS		
Energie	CBS-4	CBS-Q
Optimisation de géometrie	HF/3-21G(d)	MP2/6-31G(d)
ZPE (facteur d'échelle)	HF/3-21G(d) (0,91671)	HF/6-31G* (0,91844)
Energie SCF	HF/6-311+G(3d2f,2df,p)	HF/6-311+G(3d2f,2df,2p)
Corrélation du 2 nd ordre	MP2/6-31+G*	MP2/6-311+G(3d2f,2df,2p)
Extrapolation CBS	≥5 configurations	≥10 configurations
Corrélation d'ordre supérieur	MP4(SDQ)/6-31G	MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),d,f) QCISD(T)/6-31+G*
Corrections empiriques additionnelles	1 and 2 electron higher order corrections (size-consistent), spin contamination	2 electron higher order correction (size-consistent), spin contamination, core correlation of sodium

La CBS-4 est la moins coûteuse de ces deux méthodes. Elle commence par une optimisation de la géométrie et un calcul de l'énergie du point zéro ZPE au niveau HF/3-21G(d). Elle utilise ensuite une base large de calcul SCF comme une énergie de base, et un calcul MP2/6-31+G* avec une extrapolation CBS pour corriger l'énergie du second ordre. Une méthode de calcul MP4(SDQ)/31.06+(d,p) est utilisée pour approcher les contributions d'ordre supérieur. Ce modèle inclut également quelques corrections empiriques supplémentaires. Le modèle CBS-Q commence par une optimisation de la géométrie au niveau de la théorie MP2, et l'énergie du point zéro ZPE est calculée au niveau HF. Il utilise ensuite une base large de calcul MP2 comme une énergie de base, et une extrapolation CBS pour corriger l'énergie du second

ordre. Deux calculs supplémentaires sont utilisés pour approcher les contributions d'ordre supérieur: MP4(SDQ)/6-31+(d,p) (avec fonctions de polarisation supplémentaire sur le soufre, le phosphore et le chlore) pour estimer les effets de la corrélation d'ordre supérieur, et QCISD(T)/6-31+G* pour les effets d'ordre encore plus élevé. Ce modèle a également des corrections empiriques pour la contamination de spin et une dimension logique de correction d'ordre supérieur. Il existe d'autres méthodes CBS, y compris la très précise et coûteuse CBS-APNO, mais nous allons nous concentrer sur la CBS-Q et la CBS-QB3.

II.6.1 Fondement théorique :

La méthode CBS-QB3 englobe le modèle de bases complètes développées à l'origine par Peterson et ses collègues. C'est une modification du modèle CBS-Q qui a augmenté sa fiabilité par des petits changements qui ont touché l'erreur RMS et la rapidité du calcul. Les modèles CBS impliquent des calculs de niveau inférieur (SCF et ZPE) sur des bases étendues, moyennes pour les corrections de second ordre, et petites pour les corrections de haut niveau. Elles comprennent une extrapolation à la base complète pour corriger les énergies Møller-Plesset du second ordre en plus des corrections empiriques et d'interaction spin-orbite [50,51].

II.6.1.1 Méthode CBS-Q :

Pour bien comprendre la CBS-QB3, il faut tout d'abord voir la CBS-Q. La méthode CBS-Q originale [52,59] passe par les calculs suivants:

- i) UHF/6-31G† optimisation de géométrie et calcul de fréquences,
- ii) MP2(FC)/6-31G† single point pour la géométrie précédemment optimisée,
- iii) UMP2/6-311G(3d2 f ,2d f ,2p) énergie et extrapolation CBS,
- iv) MP4(SDQ)/6-311G(d(f),p) énergie,
- v) QCISD(T)/6-311G† énergie.

Les calculs (iii)-(v) sont effectués sur la géométrie obtenue dans l'étape (ii). Noter qu'on a généralisé la base usuelle utilisée pour la rendre faisable pour les différentes bases de polarisation pour différents atomes. Ainsi, 6-311G(3d2f ,2df ,2p) veut dire

3d2 f pour la deuxième période, 2df pour la première période, et 2p pour hydrogène et 6-311G(d(f),p) indique la fonction d pour la première et deuxième périodes, fonction f pour des atomes sélectionnés de la deuxième période, et fonction p pour hydrogène. La base 6-31G† est une modification de la base 6-31G* obtenue en combinant les fonctions 6-31G sp avec la polarisation 6-311G** [52]. L'énergie CBS-Q totale est calculée comme suit:

$$E_{CBS-Q} = E_{ZPE} + E_{UMP2} + \Delta E_{MP4} + \Delta E_{QCI} + \Delta E_{CBS} + \Delta E_{emp} + \Delta E_{spin} \quad (90)$$

Où ΔE_{CBS} est obtenue à partir de l'extrapolation CBS [53,58] :

$$\Delta E_{MP4} = E_{MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),p)} - E_{MP2/6-31+G(d(f),p)} \quad (91)$$

$$\text{et } \Delta E_{QCI} = E_{QCISD(T)/6-31+G(d(f),p)} - E_{MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),p)} \quad (92)$$

L'utilisation de l'extrapolation CBS veut dire, en pratique, que les petites bases sont utilisées pour le deuxième ordre, ce qui rend les calculs considérablement rapide et augmente le domaine d'applicabilité.

La correction de l'énergie du point zéro de vibration, $\Delta E(ZPE)$, est obtenue à partir des fréquences calculées en (i), en utilisant le facteur d'échelle 0.91844. Comme il a été décrit [52], le facteur d'échelle est obtenu par le lissage des résultats calculés pour un ensemble de 24 énergies de point zéro connues avec précision. Le terme empirique, $\Delta E(emp)$ est donné par:

$$\Delta E_{emp} = -0.00533 \sum_{i=1}^{n_{\beta}} \left(\sum_{\mu=1}^{N_{vib}+1} C_{\mu\nu} \right)^2 |S|^2_{ii} \quad (93)$$

Où $|S|_{ii}$ est :

$$|S|_{ii} = \int |\varphi_i^{\alpha} \varphi_i^{\beta}| d\tau \quad (94)$$

C'est l'intégrale du recouvrement absolu entre les orbitales α et β les plus similaires [54], et le facteur d'interférence, $\left[\sum_{\mu} C_{\mu} \right]^2$, est le carré de la trace de la fonction d'onde du premier ordre. Quand la liaison est allongée, le recouvrement interatomique absolu tend légèrement vers zéro à une séparation infinie. Le terme de la contamination de spin, $\Delta E(\text{spin})$, est donné par :

$$\Delta E_{spin} = -0.00920 \left[\langle S^2 \rangle - S_z (S_z + 1) \right] \quad (95)$$

Ce terme ajoute une correction proportionnelle à l'erreur S^2 dans la méthode UHF. Comme il a été décrit précédemment [52], les coefficients numériques apparents dans $\Delta E(\text{emp})$ et $\Delta E(\text{spin})$ sont déterminés à partir des données expérimentales. Le paramètre à deux électrons est obtenu par la minimisation de l'erreur RMS pour 55 énergies de dissociation à partir de l'ensemble de test G2. La valeur optimisée pour cette constante, 25.33 mEh, réduit l'erreur RMS pour les 55 molécules de 3.8 à 1.0 kcal/mol. Les différences d'énergie utilisées pour calculer le terme de la correction de spin sont les énergies de dissociation de C-H du HCN, C₂H₄, et C₂H₂, les potentiels d'ionisation (PI) de CS et CO, et les affinités électroniques (AE) de CN, NO, et PO. Le terme de la correction de spin, $-0.00920 E_h \Delta \langle S^2 \rangle$, réduit l'erreur RMS pour les cas de test de 2.0 à 1.0 kcal/mol. L'erreur RMS pour les 63 PI et AE de l'ensemble de test G2 a été réduite de 1.9 à 1.4 kcal/mol. La combinaison des deux corrections empiriques réduit l'erreur RMS CBS-Q pour les 125 différences d'énergie chimiques pour l'ensemble de test G2 de 2.80 à 1.3 kcal/mol tandis que la réduction de l'erreur maximale de 10.6 kcal/mol (énergie d'atomisation de l'hydrazine) à 3.8 kcal/mol (le potentiel d'ionisation de O₂).

II.6.1.2 Méthode CBS-QB3 :

Plus précisément, la méthode CBS-QB3 comprend les étapes suivantes:

- i. L'optimisation de la géométrie avec B3LYP/6-311G (2d, d, p).
- ii. Calcul des fréquences avec B3LYP/6-311G (2d, d, p) avec un facteur d'échelle de

0.99 pour la ZPE.

iii. Calcul de l'énergie UMP2/6-311+G (3d2f, 2dl, 2p) et de l'extrapolation CBS.

iv. Calcul de l'énergie MP4 (SDQ)/6-31+G (d (f), p).

v. Calcul de l'énergie CCSD (T)/6-31+G †.

Enfin, l'énergie à 0K, l'énergie totale, l'enthalpie, et l'énergie libre sont calculées comme suit:

$$E_{CBS-QB3}(ZeroK) = E_{ZPE} + E_{SCF} + E_{MP2} + \Delta E_{MP4} + \Delta E_{CCSD(T)} + \Delta E_{CBS} + \Delta E_{emp} + \Delta E_{int} \quad (96)$$

$$E_{CBS-QB3} = E_{CBS-QB3}(ZeroK) - E_{ZPE} + E_{ThermalCorrectionE} \quad (97)$$

$$H_{CBS-QB3} = E_{CBS-QB3}(ZeroK) - E_{ZPE} + E_{ThermalCorrectionH} \quad (98)$$

$$G_{CBS-QB3} = E_{CBS-QB3}(ZeroK) - E_{ZPE} + E_{ThermalCorrectionG} \quad (99)$$

où ΔE_{CBS} est le terme de correction de l'erreur de troncature de base dans les énergies de second ordre. Les termes d'énergie ΔE_{MP4} , $\Delta E_{CCSD(T)}$, ΔE_{emp} , et ΔE_{int} sont calculées à partir des équations suivantes:

$$\Delta E_{MP4} = E_{MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),p)} - E_{MP2/6-31+G(d(f),p)} \quad (100)$$

$$\Delta E_{CCSD(T)} = E_{CCSD(T)/6-31+G^+} - E_{MP4(SDQ)/6-31+G^+} \quad (101)$$

$$\Delta E_{emp} = -0.00579 \sum_{i=1}^{n_{\beta}} \left(\sum_{\mu=1}^{N_{virt}+1} C_{\mu\nu} \right)^2 |S|^2_{ii} \quad (102)$$

Pour le coefficient du terme d'interférence de recouvrement de deux électrons.

$$\Delta E_{int} = -0.00954 \left[\langle S^2 \rangle - S_z(S_z + 1) \right] \quad (103)$$

Pour le paramètre de correction de spin.

En modèles chimiques, les calculs d'ordre supérieur et des bases spécifiques sont utilisés non seulement pour déterminer la précision de l'énergie finale calculée, mais aussi pour réduire le coût de calcul et donc même un grand système peut être étudié [60].

Tableau 2 : Précision des méthodes théoriques de calcul.

Méthodes	MAD	Déviati Standard	Erreur Max. Absolue
CBS-Q	1,0	0,8	3,8
G2	1,2	0,9	5,1
G2(MP2)	1,5	1,2	6,2
G1	1,6	1,4	9,2
CBS-4	2,0	1,5	7,0
B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p)// B3LYP/6-31G(d)	2,7	2,6	12,5
B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-311+G(2d,p)	3,1	3,0	19,7
B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	3,2	3,0	20,1
B3LYP/6-311+G(2d,p)// HF/3-21G(d)	3,2	3,0	21,2
BLYP/6-31+G(d,p)// BLYP/6-31+G(d,p)	3,9	3,2	15,2
BLYP/6-311+G(2d,p)// BLYP/6-311+G(2d,p)	3,9	3,2	15,9
B3LYP/6-31+G(d,p)// B3LYP/6-31+G(d,p)	3,9	4,2	33,8
B3LYP/6-31+G(d,p)// B3LYP/6-31+G(d)	4,0	4,2	33,9
B3LYP/6-31G(d)// B3LYP/6-31G(d)	7,9	9,5	54,2
B3LYP/6-31G(d)// HF/3-21G(d)	8,0	9,4	54,2
MP2/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	8,9	7,8	39,2
MP2/6-311+G(2d,p)// MP2/6-311+G(2d,p)	8,9	7,8	39,2
B3LYP/6-31G(d)// AM1	10,5	11,3	54,2
MP2/6-31+G(d,p)// MP2/6-31+G(d,p)	11,4	8,1	44,0
MP2/6-31+G(d,p)// HF/6-31G(d)	11,8	8,2	43,2
PM3//PM3	17,2	14,0	69,9
SVWN5/6-311+G(2d,p)// SVWN5/6-311+G(2d,p)	18,1	19,8	81,0
AM1//AM1	18,8	16,9	95,5
SVWN/6-311+G(2d,p)// SVWN/6-311+G(2d,p)	24,9	19,2	89,3
HF/6-311+G(2d,p)// HF/6-31G(d)	46,1	40,0	173,8
HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	46,6	40,5	174,6
HF/6-31+G(d,p)// HF/6-31G(d)	46,6	40,7	179,9
HF/6-31+G(d,p)// HF/6-31+G(d,p)	46,7	40,6	179,8
HF/6-31+G(d,p)// AM1	49,4	43,1	206,1
HF/6-31G(d)// HF/6-31G(d)	51,0	41,2	184,2
HF/6-31G(d)// AM1	54,2	43,1	207,2
HF/3-21G(d)// HF/3-21G(d)	58,4	50,1	215,2
HF/STO-3G// HF/STO-3G	93,3	66,3	313,9

Le résultat (output) de chaque étape de calcul d'une méthode CBS est donné dans le fichier de sortie (output file). La dernière section du fichier contient un résumé des résultats obtenus de l'ensemble de calcul.

CBS-QB3 Summary Output. Here is the output from a CBS-QB3 calculation on CH₃:

Complete Basis Set (CBS) Extrapolation:

M. R. Nyden and G. A. Petersson, JCP 75, 1843 (1981)

G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, JCP 94, 6081 (1991)

G. A. Petersson, T. Tensfeldt, and J. A. Montgomery, JCP 94, 6091 (1991)

J. A. Montgomery, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, JCP 101, 5900 (1994)

Temperature=	298.150000	Pressure=	1.000000
E(ZPE)=	0.029279	E(Thermal)=	0.032351
E(SCF)=	-39.576433	DE(MP2)=	-0.153698
DE(CBS)=	-0.015811	DE(MP34)=	-0.021303
DE(CCSO)=	-0.003286	DE(Int)=	0.005780
DE(Empirical)=	-0.009324		
CBS-QB3 (0 K)=	-39.744796	CBS- QB3 Energy=	-39.741724
CBS- QB3 Enthalpy=	-39.740780	CBS- QB3 Free Energy=	-39.763556

CBS-4M Summary Output. Here is the output from a CBS-4M calculation on CH₃:

Complete Basis Set (CBS) Extrapolation:

M. R. Nyden and G. A. Petersson, JCP 75, 1843 (1981)

G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, JCP 94, 6081 (1991)

G. A. Petersson, T. Tensfeldt, and J. A. Montgomery, JCP 94, 6091 (1991)

J. A. Montgomery, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, JCP 101, 5900 (1994)

Temperature=	298.150000	Pressure=	1.000000
E(ZPE)=	0.028443	E(Thermal)=	0.031610
E(SCF)=	-39.573785	DE(MP2)=	-0.131249
DE(CBS)=	-0.035266	DE(MP34)=	-0.016012
DE(Int)=	0.010360	DE(Empirical)=	-0.043079
CBS-4 (0 K)=	-39.760589	CBS-4 Energy=	-39.757421
CBS-4 Enthalpy=	-39.756477	CBS-4 Free Energy=	-39.779394

La température et la pression sont données en premier, suivis par les termes des composantes de l'énergie CBS-QB3. La deuxième jusqu'à la dernière ligne donne les valeurs énergétiques CBS-QB3 : à 0 K et à la température spécifiée (298,15 K par défaut). La dernière ligne donne l'enthalpie CBS-QB3 (y compris la correction thermique à la température spécifiée) et l'énergie libre de Gibbs calculée par la méthode CBS-QB3. Toutes les énergies sont en hartree.

Références du chapitre II :

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig*. **76**, 361 (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [3] V. Minkine, B. Simkine, R. Minaev, *Théorie de la structure moléculaire*, Edition Mir, Moscou, (1982).
- [4] V. Fock, *Z. Physik*. **61**, 126 (1930).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929); **38**, 38 (1931).
- [6] C. C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [7] I. Shavitt, *Methods of Electronic Structure Theory*, Ed. H. F. Shaefer III, Plenum Press, New York, 189 (1977).
- [8] A. Jugl, *Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique*, (1978).
- [9] C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [10] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, (2007).
- [11] Recueil de cours, 2^{ème} école de chimie quantique & de modélisation des biomolécules, 21-25 avril, Fès-Maroc (2008).
- [12] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd (2004).
- [13] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey 07458 (2000).
- [14] D. B. Cook, *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Oxford University Press, (1998).
- [15] J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, EDP Sciences, 7, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtaboeuf, 91944 Les Ulis Cedex A. CNRS Editions, 15, rue Malebranche, 75005 Paris (1999).
- [16] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill (1989).
- [17] S. Nagase, C. W. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2544 (1979).
- [18] L. B. Harding, A. F. Wagner, J. M. Bowman, G. C. Schatz, K. Christoffel, *J. Phys. Chem.* **86**, 4312 (1982).

- [19] N .C. Handy, P. J. Knowles, K. Somasundram, *Theor. Chim. Acta.* **68**, 87 (1985);
P. J. Knowles, K. Somasundram, N .C. Handy, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 8
(1985).
- [20] H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **84**, 4530 (1986).
- [21] C. Sosa, H. B. Schlegel, *Int. J. Quantum. Chem.* **29**, 1001 (1986); **30**, 155 (1986).
- [22] C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4193 (1987).
- [23] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1509 (1955).
- [24] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Second
Edition, John Wiley & Sons Ltd (2004).
- [25] H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **92**, 3075 (1988).
- [26] (a) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory*, Oxford University Press,
(1989);
(b) L. J. Bartolotti, K. Flurchick, *Rev. Comput. Chem.*, **7**, 187 (1996);
(c) St-Amant. *Rev. Comput. Chem.* **7**, 217 (1996);
(d) T. Ziegler. *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991);
(e) E. J. Baerends, O. V. Gritsenko. *J. Phys. Chem.* **101**, 5383 (1997).
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B846 (1964).
- [28] W. Khon, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [29] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [30] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, (1999).
- [31] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [32] A. D. Becke, *Phys. Rev. B.* **38**, 3098 (1988).
- [33] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37**, 785 (1988).
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [35] S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, *A New
ONIOM Implementation for the Calculation of Energies, Gradients and Higher
Derivatives Using Mechanical and Electronic Embedding I.*, *Theo. Chem. Act.* (1998).
- [36] I. Komaromi, S. Dapprich, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, *A New
ONIOM Implementation for the Calculation of Energies, Gradients and Higher
Derivatives Using Mechanical and Electronic Embedding II.*, *Theo. Chem. Act.* In
prep. (1998).0

- [37] S. Humbel, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **105**, 1959 (1996).
- [38] F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comp. Chem.* **16**, 1170 (1995).
- [39] T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Quant. Chem.* **60**, 1101 (1996).
- [40] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **100**, 19357 (1996).
- [41] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **36**, 57 (1930).
- [42] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A* **200**, 542 (1950).
- [43] E. Clementi, Ed., *Modern Techniques in Computational Chemistry*, MOTECC-TM 89, (ESCOM, Leiden), (1989).
- [44] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).
- [45] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).
- [46] M. Yoshimine, B. H. Lengsfeld, P. S. Bagus, McLean, and B. Liu, *Alchemy II* (IBM, Inc., 1990) from MOTECC-90.
- [47] S. M. Mekelleche, Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen, (2000).
- [48] A. Bouferguène, M. Fares, P. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.* **57**, (1996) 810.
- [49] E. Van Lenthe, R. Van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, in *New challenges in Computational Quantum Chemistry*, Eds. R. Broer, P. Aerts, P. S. Bagus (Groningen), 93 (1994).
- [50] J. A. Jr. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **110**, 2822 (1999).
- [51] J. A. Jr. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **112**, 6532 (2000).
- [52] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Jr. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **104**, 2598 (1996).
- [53] M. R. Nyden, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **75**, 1843 (1981).
- [54] G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **94**, 6081 (1991).
- [55] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeld, M. A. Al-Laham, W. Shirley, J. Matzaris, *J. Chem. Phys.* **89**, 2193 (1988).
- [56] G. A. Petersson, A. K. Yee, A. Bennett, *J. Chem. Phys.* **83**, 5105 (1983).
- [57] J. A. Jr. Montgomery, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **101**, 5900 (1994).

- [58] G. A. Petersson, A. K. Yee, A. Bennett, *J. Chem. Phys.* **83**, 5105 (1985).
- [59] J. A. Jr. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, K. Raghavachari, V. G. Zakrzewski, *J. Chem. Phys.* **109**, 6505 (1998).
- [60] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Jr. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **104**, 2598 (1996).

CHAPITRE III

APPROCHES THEORIQUES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE

Introduction :

Si la chimie est la science qui traite de la construction, la transformation et des propriétés des molécules, la chimie théorique [1] combine les méthodes mathématiques avec les lois fondamentales de la physique pour étudier les processus d'intérêt chimique. Le comportement d'un atome ou d'une molécule est souvent caractérisé par quelques paramètres, que les chimistes déduisent de leurs expériences et leurs intuitions et les utilisent pour prédire la réactivité chimique [2].

Actuellement, la chimie quantique offre la possibilité d'étudier la réactivité chimique [3,4] à l'aide de plusieurs théories. Les prédictions théoriques sont souvent basées sur :

- Le calcul des charges atomiques
- Le calcul des énergies et des structures des états de transition
- Le calcul des propriétés thermochimiques des réactions
- La prédiction des chemins réactionnels.
- etc.

Les théories quantiques de la réactivité chimique peuvent être divisées en deux catégories :

1-Les méthodes statiques dans lesquelles la réactivité est exprimée par indices caractérisant la molécule à l'état isolé.

2-Les méthodes dynamiques dans lesquelles la réactivité est exprimée par des indices caractérisant la molécule en état d'interaction avec d'autres molécules.

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir :

- La théorie de l'état de transition (TST)
- La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)
- Les concepts chimiques et les indices de réactivité dérivant de la DFT

III.1 Surface d'énergie potentielle SEP :

C'est probablement à René Marcelin [5,6] que l'on doit l'utilisation de surfaces d'énergie potentielle en *cinétique chimique*. Sous cette appellation se cache la surface décrite par l'énergie totale d'un système moléculaire dont les noyaux seraient immobiles, lorsqu'elle est exprimée comme une fonction des positions relatives de ces derniers. Un point de la surface correspond à une géométrie donnée du système. Par conséquent, une réaction chimique se traduit par un déplacement du point représentatif du système au cours de l'évolution de sa géométrie vers celle du ou des produit(s) à partir de celle du ou des réactif(s).

III.1.1 Cinétique chimique :

Parmi les réactions chimiques, il est usuel de distinguer les réactions dites « élémentaires » qui permettent de transformer réactifs en produits sans passage par un intermédiaire réactionnel, des réactions dites « complexes » qui correspondent à la coexistence de plusieurs étapes élémentaires [7,8]. La façon dont ces dernières s'organisent entre elles détermine alors ce que l'on appelle le *mécanisme réactionnel*. La détermination de ce dernier constitue un véritable défi pour les chimistes, qu'ils abordent le problème du point de vue expérimental ou théorique. Ce n'est d'ailleurs souvent qu'en croisant résultats expérimentaux et résultats théoriques qu'il est possible de proposer un modèle acceptable au déroulement d'une réaction chimique.

III.1.1.1 Vitesse d'une réaction chimique :

Toute proposition de mécanisme réactionnel pour une réaction chimique particulière se doit d'être en accord avec les données expérimentales à disposition la concernant, parmi lesquelles sa stœchiométrie, sa stéréochimie ou encore sa cinétique. Ainsi l'étude expérimentale d'un mécanisme réactionnel passe très souvent par une étude de sa cinétique.

a) Loi de vitesse d'une réaction élémentaire :

Les lois de vitesse des réactions élémentaires sont simples. Ce sont des réactions ordonnées, avec un ordre partiel par rapport à chaque réactif égal à son

coefficient stœchiométrique, de sorte que l'ordre global est donné par la moléularité de la réaction. Ceci signifie que pour une réaction chimique élémentaire schématisée par l'équation (1), la vitesse de réaction s'écrit selon l'équation (2) :



$$v = k[A]^{v_A} [B]^{v_B} \quad (2)$$

Le paramètre k , indépendant de la concentration en réactifs, est appelé *constante de vitesse*. Sa dimension varie selon l'ordre de la réaction. Ainsi pour une réaction d'ordre 1, elle est homogène à une fréquence, alors que pour une réaction bimoléculaire, elle est homogène au rapport d'une fréquence et d'une concentration.

b) Une réaction élémentaire équilibrée :

Considérons l'équilibre pour la réaction élémentaire suivante :



La vitesse d'apparition dans le sens direct est exprimée par l'équation (4)

$$v_1 = k_1[A][B] \quad (4)$$

La vitesse d'apparition dans le sens inverse est exprimée par l'équation (5)

$$v_2 = k_2[C][D] \quad (5)$$

A l'équilibre la vitesse nette, $v_1 - v_2$ est nulle, donc on obtient

$$k_1[A][B] = k_2[C][D] \quad (6)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_c \quad (7)$$

K_c est la constante d'équilibre définie par la loi d'action de masse.

En 1887, Van't Hoff [9] à donné une équation qui exprime l'influence de la température sur la constante d'équilibre en utilisant la chaleur de la réaction U à volume constant, on obtient l'isochore Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (8)$$

III.1.1.2 Loi empirique d'Arrhenius :

Dés 1878, J. J. Hood [10,11] remarquait que la constante de vitesse apparente k_{app} des réactions chimiques qu'il étudiait dépendait de la température T selon une loi du type :

$$\ln\left(\frac{k_{app}}{A}\right) = -\frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

où A et E_a sont des constantes, et R la constante des gaz parfaits. Cette loi empirique est aujourd'hui connu sous le nom de loi d'Arrhenius [12], du nom du scientifique suédois qui le premier tenta de donner un sens physique aux constantes A et E_a , en s'inspirant des travaux de J. H. Van't Hoff [9] en thermodynamique chimique. La constante A qui a la même dimension que k_{app} est appelé facteur de fréquence, et E_a qui a la dimension d'une énergie d'activation. Le premier est en quelque sorte une mesure de la vitesse à laquelle les collisions entre les réactifs ont lieu et représente la valeur de k_{app} à température infinie. Le second peut être vu comme l'énergie minimale que doivent posséder les réactifs pour être transformé en produits. Derrière ce second paramètre se cache l'idée que la réaction chimique est un évènement rare, activé thermiquement.

Pour déterminer le mécanisme réactionnel d'une réaction, les chimistes expérimentateurs disposent donc de plusieurs outils: d'une part l'identification par des méthodes spectroscopiques par exemple, des éventuels intermédiaires réactionnels, et d'autre part la détermination des paramètres A et E_a de la loi d'Arrhénius à travers l'étude de l'évolution de la constante de vitesse apparente de la réaction en fonction de la température. Les chimistes théoriciens disposent quant à eux d'un outil complémentaire : la possibilité de construire la «*surface d'énergie potentielle*» associée à la réaction chimique étudiée.

III.1.1.3 Réactions avec des énergies d'activation négatives :

L'énergie d'activation (E_a) est l'énergie minimale nécessaire qu'il faut fournir aux réactifs pour qu'il y ait une réaction chimique [13]. Autrement dit, c'est l'énergie minimale qu'il faut fournir aux molécules de réactifs pour qu'elles produisent des collisions efficaces permettant la formation d'un complexe activé (état de transition) suivi de la formation des produits (Figure 1). L'énergie d'activation E_a est une grandeur macroscopique définie par l'équation d'Arrhenius [12]. La réaction sera endothermique si la différence d'enthalpie entre les réactifs et les produits est positive et exothermique si cette différence est négative.

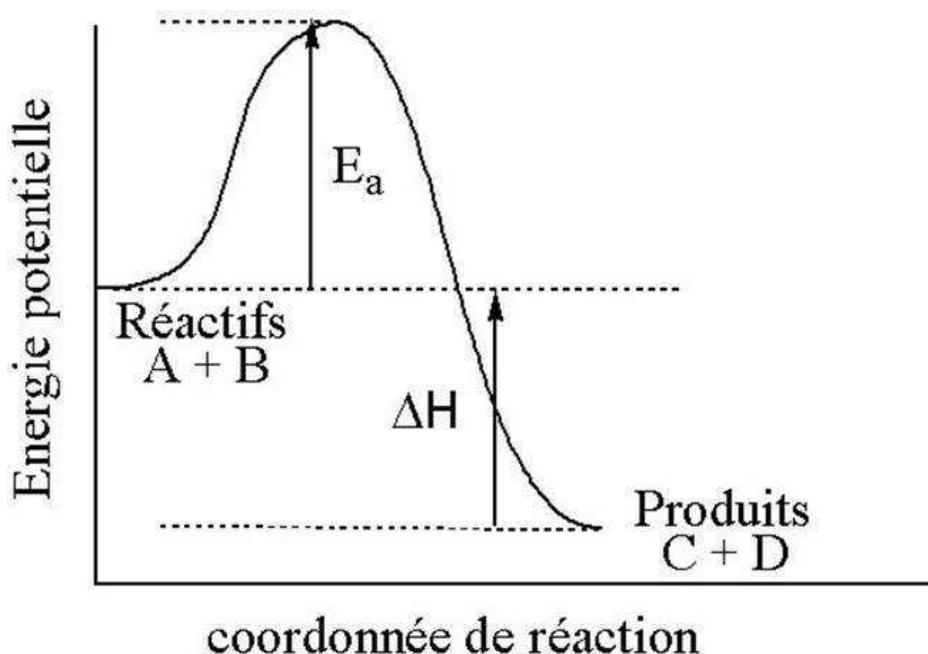


Figure 1 : Énergie potentielle en fonction des coordonnées de la réaction.

Comment se fait-il que cette E_a puisse être négative? Le phénomène des énergies d'activation négatives a été observé expérimentalement avec des réactions entre les radicaux OH et $O(^3P)$ et certains alcènes, entre autres.

La courbe d'Arrhenius ($\ln k = \ln A - E_a/RT$) représentée dans la *figure 2* montre la relation entre la température et les constantes de vitesse pour une réaction avec une énergie d'activation négative. La courbe indique que quand la température augmente, la constante de vitesse k de la réaction diminue (effet anti-Arrhenius) [13].

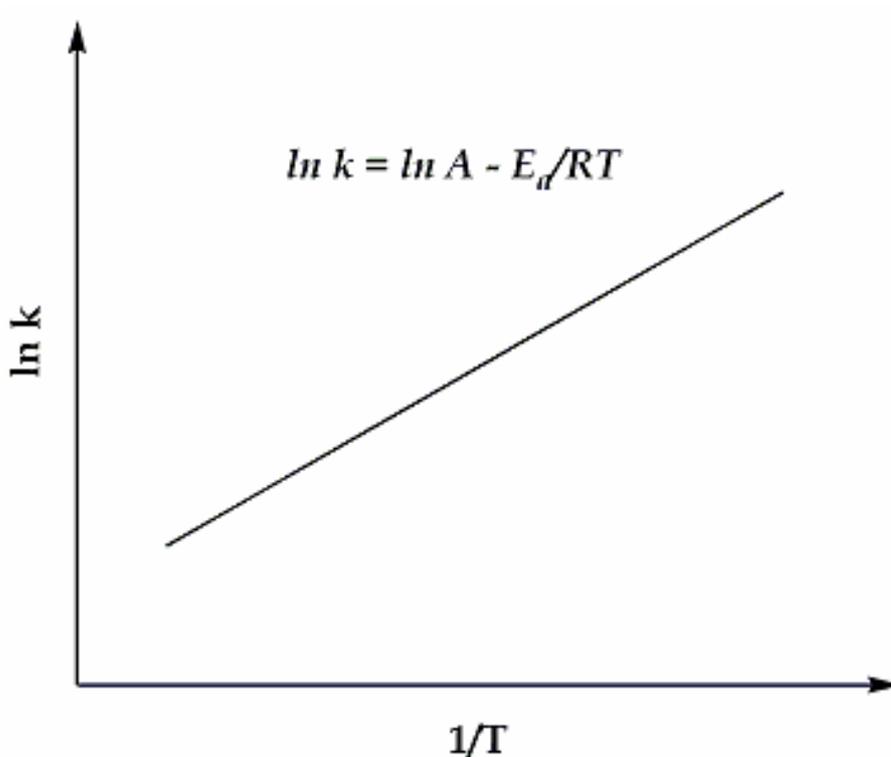


Figure 2 : Courbe d'Arrhenius pour l'énergie d'activation négative.

La pente positive est le résultat de l'énergie d'activation négative. Ce phénomène a été expliqué théoriquement par un mécanisme complexe de la réaction qui implique d'abord la formation d'un complexe réactif stable [14]. Ces complexes réactifs sont fréquents dans la plupart des réactions chimiques impliquant la rupture de liaisons, mais ils sont souvent ignorés parce qu'ils ne sont pas pertinents pour le chemin réactionnel [14]. Les étapes les plus importantes pour la caractérisation de l'énergie d'activation négative sont exprimées dans la *figure 3*.

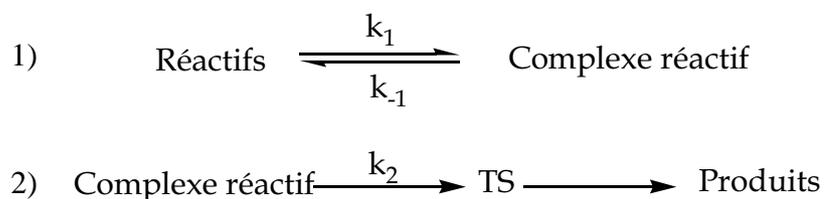


Figure 3 : Mécanisme du complexe réactif.

Comme le montre la *figure 3*, l'énergie d'activation peut être calculée :

$$E_a = E_2 - E_{-1} = (E_{TS} - E_{C-R}) - (E_R - E_{C-R})$$

Si E_2 trouvée dans la deuxième partie de la coordonnée, impliquant le déplacement du complexe réactif à l'état de transition est inférieure à E_{-1} , la somme sera une énergie d'activation négative. La formation du complexe réactif (**Figure 4**) ne devrait avoir aucune ou une énergie d'activation très petite, et être contrôlée par la diffusion. Ces réactions se produisent très rapidement, et impliquent souvent des réactions donnant lieu à la formation des radicaux (systèmes à couches ouvertes).

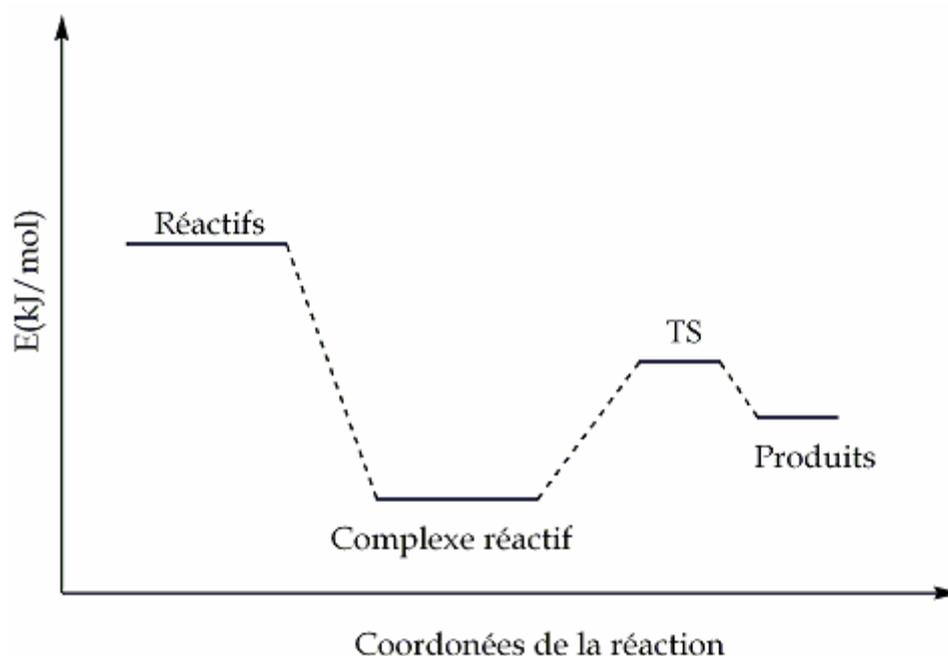


Figure 4 : Les coordonnées de réaction de l'énergie d'activation négative

III.1.2 Surface d'énergie potentielle associée a une réaction chimique :

Les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux. Lorsque les noyaux changent un peu leur configuration, disons de q'_a à q''_a , les électrons s'ajustent immédiatement à la variation, avec un changement de la fonction d'état électronique de $\psi_{el}(q_i; q'_a)$ à $\psi_{el}(q_i; q''_a)$ et un changement de l'énergie électronique de

$U(q'_\alpha)$ à $U(q''_\alpha)$ [15]. Ainsi, pour le mouvement des noyaux, l'énergie électronique varie légèrement en fonction des paramètres définissant la configuration nucléaire, et $U(q_\alpha)$ devient, en effet, une énergie potentielle pour le mouvement nucléaire. Par conséquent l'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire est

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (10)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (11)$$

Les variables dans l'équation de Schrödinger nucléaire sont les coordonnées nucléaire, symbolisées par q_{α} . L'énergie E en équation (10) est l'énergie totale de la molécule, puisque l'hamiltonien, de l'équation (11), inclue les opérateurs pour l'énergie nucléaire et l'énergie électronique. E est simplement un nombre et ne dépend d'aucunes coordonnées.

La fonction U donne ce qu'on appelle **la surface d'énergie potentielle (SEP)** [15] pour la molécule, parce que U est une énergie potentielle dans l'équation de Schrödinger (10).

III.1.2.1 Coordonnées internes :

La géométrie d'une molécule non-linéaire avec N noyaux est définie par $3N-6$ coordonnées nucléaires indépendantes $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$ et son énergie électronique U est une fonction de ces coordonnées [15]. Le nombre 6 est soustrait du nombre total de coordonnées nucléaires, trois degrés de liberté de translation et trois degrés de liberté de rotation ne changent pas l'énergie U . Par exemple, une molécule diatomique a seulement deux degrés de liberté de rotation, les angles θ et ϕ donc l'énergie U est en fonction d'une seule variable, la distance internucléaire R .

Si U dépend de deux variables, donc la courbe $U(q_1, q_2)$ dans trois dimensions donnerait une surface dans l'espace tridimensionnel ordinaire. À cause du grand nombre de variables, U est "une surface" en résumant c'est "un espace" de dimensions $3N-5$. Pour trouver U , nous devons résoudre l'équation électronique de

Schrödinger pour beaucoup de configurations nucléaires, ce qui est difficile pour une grande molécule.

Le calcul de U pour un arrangement particulier des noyaux est appelé un calcul single point (*single-point calculation*), puisqu'il donne un point sur la SEP moléculaire [15]. Une grande molécule peut avoir beaucoup de minimums sur sa SEP.

III.1.2.2 Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle :

Comme toute surface, la surface d'énergie potentielle peut présenter différents types de points critiques au sens topologique du terme :

- minimum local ou global
- maximum local ou global
- point de selle d'ordre 1, 2, 3, ..., ou $3N-7$

Les minima, globaux ou locaux, correspondent à des géométries « stables » du système moléculaire. Typiquement, les points représentatifs des réactifs, des produits et des intermédiaires réactionnels correspondent à des minima de la surface d'énergie potentielle.

III.1.2.3 Exemple d'un SEP de butane :

La *figure 5* illustre la variation d'énergie électronique U pour le butane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, en fonction de l'angle dièdre CCCC [15].

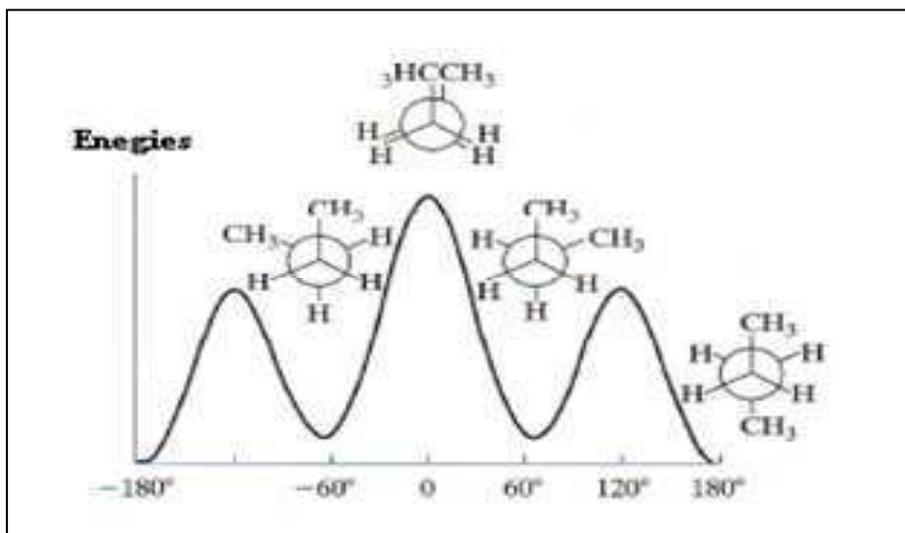


Figure 5 : Énergie électronique (incluant la répulsion nucléaire) pour $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ en fonction de l'angle dièdre CCCC.

À chaque point sur cette courbe, toutes les coordonnées géométriques, sauf l'angle dièdre CCCC, ont été variées pour rendre l'énergie au minimum pour un angle dièdre CCCC fixe. L'angle dièdre 0° représente un maximum d'énergie en ce qui concerne la variation de l'angle dièdre. Cependant, le point 0° correspond à un minimum d'énergie pour $3N-7$ variables restantes, parce que la géométrie a été optimisée pour toutes les variables sauf l'angle dièdre. Le 0° est un point de selle de premier ordre (*first-order saddle point*), signifiant que c'est un maximum d'énergie pour une variable et un minimum d'énergie pour les variables restantes. Le minimum à 180° est le point d'énergie plus basse sur la SEP de butane, le **minimum global**. Le minimum à 60° est un **minimum local**, signifiant que c'est inférieur dans l'énergie comparant à tous les points de SEP dans son voisinage immédiat.

III.1.2.4 Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction :

Il existe une infinité de chemins sur la surface d'énergie potentielle permettant de relier le point représentatif du ou des réactif(s) et le point représentatif du ou des produit(s). Tous sont appelés « **chemins de réaction** » et leurs abscisses curvilignes correspondent à autant de « **coordonnées de réaction** ». Selon les barrières d'énergie à franchir, le fait que le système suive tel ou tel chemin est plus ou moins probable. Bien que dans la réalité toutes les molécules de réactifs se transformant en produits

ne le fassent pas obligatoirement en suivant le même chemin, on recherche les « chemins d'énergie minimum », définis comme ceux le long desquels chaque géométrie correspond à un minimum d'énergie selon toutes les coordonnées autres que la coordonnée de réaction.

Si la plus haute barrière d'énergie d'un chemin d'énergie minimum est en accord avec l'énergie d'activation déterminée expérimentalement, la coordonnée de réaction associée permet de proposer un mécanisme réactionnel acceptable pour la réaction chimique étudiée.

III.1.2.5 Etat de transition :

Les maxima d'énergie potentielle selon les chemins d'énergie minimum correspondent en réalité à des points de selle d'ordre 1 de la surface d'énergie potentielle. Ils correspondent à un maximum d'énergie potentielle selon la coordonnée de réaction, et à un minimum d'énergie selon les $3N-7$ autres coordonnées. On les appelle « **états de transition** ». Ils jouent un rôle particulier au regard d'une théorie qui sera développée plus tard.

Les surfaces d'énergie potentielle peuvent être construites par les méthodes de chimie quantique. On comprend aisément que si l'on est capable de construire complètement la surface d'énergie potentielle associée à une réaction chimique, il sera possible de déterminer le mécanisme réactionnel le plus probable. C'est en quelque sorte ce que proposent les méthodes dites de « dynamique ab initio ». Cependant, ce sont des méthodes très coûteuses en temps de calculs, et dans certains cas, il est possible d'obtenir des informations sur la vitesse d'un mécanisme réactionnel en ne calculant que certains points bien particuliers de la surface d'énergie potentielle. On parle alors de méthodes statiques. Ces dernières sont basées sur la théorie de l'état de transition développée au début du XX^{ème} siècle de façon simultanée par H. Eyring et par M. G. Evans et M. Polanyi [16,17,18].

III.1.3 Théorie de l'état de transition :

III.1.3.1 Introduction :

La théorie de l'état de transition est la plus importante et fructueuse théorie à partir de laquelle on peut fonder une compréhension sur la dynamique de la réaction chimique [16]. Pour les chimistes, elle est connue comme la TST (*transition state theory*), d'autres noms ont été proposés pour cette théorie, comme *la théorie du complexe activé*, la théorie de vitesse absolue et *TST classique* [17,18].

La réaction avance via une « **coordonnée de réaction** », généralement considérée comme étant négatif au réactif, nul au TS et positif au produit [19]. La coordonnée de réaction conduit le réactif au produit le long d'un chemin où l'énergie est aussi faible que possible, et le TS est le point où l'énergie est au maximum. Dans le cas multidimensionnel c'est donc un premier point selle sur la surface d'énergie potentielle, un maximum dans la direction de coordonnée de réaction et un minimum le long de toutes les autres coordonnées (**Figure 6**).

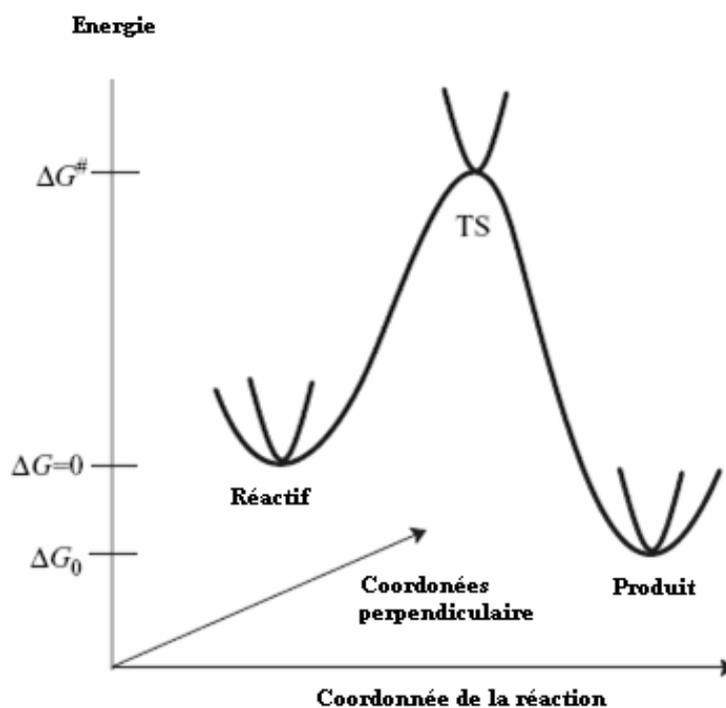


Figure 6 : Illustration schématique du chemin de la réaction

III.1.3.2 Prédiction de la vitesse de réaction par la TST :

La théorie de l'état de transition vise à fournir une expression mathématique pour les constantes de vitesse des réactions élémentaires. Elle est basée sur quatre hypothèses [20,21,22]:

- Il existe une surface, située au niveau de l'état de transition, divisant la surface d'énergie potentielle entre la région des réactifs et la région des produits. Les trajectoires traversant cette surface en provenance de la réaction des réactifs et en direction de la région des produits ne peuvent conduire qu'à la formation des produits.
- Même lorsque réactifs et produits ne sont pas à l'équilibre chimique, les réactifs sont en équilibre avec les complexes activés (systèmes moléculaires à l'état de transition).
- Dans leur région, les molécules de réactifs sont à l'équilibre thermique.
- La réaction chimique est électroniquement adiabatique, et ceci même au voisinage de l'état de transition.

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

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) \quad (12)$$

k_B : constante de Boltzmann

h : constante de Planck

R : constante des gaz parfaits

T : température

ΔS^\ddagger : entropie libre d'activation

ΔH^\ddagger : enthalpie d'activation

ΔG^\ddagger : enthalpie libre d'activation

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

Il est intéressant de remarquer que dans le cadre de la théorie de l'état de transition, pour connaître la constante de vitesse d'une réaction élémentaire, il suffit de

connaître les paramètres thermodynamiques du (ou des) réactif (s) et ceux de l'état de transition. Il est donc tout à fait possible de ne caractériser que certains points de la surface d'énergie potentielle pour avoir accès à la vitesse d'une réaction chimique.

L'équation d'Eyring introduit le même type de dépendance entre constante de vitesse d'une réaction élémentaire et température que la loi empirique d'Arrhénius. Cependant, l'énergie d'activation E_a que l'on peut déduire d'une étude cinétique expérimentale et l'enthalpie d'activation ΔH^\ddagger que l'on peut tirer du calcul de la surface d'énergie potentielle n'ont pas exactement la même signification physique. Il est important d'arriver à relier les deux afin de pouvoir établir une comparaison expérience/calcul. Ce lien dépend de la moléularité de la réaction élémentaire, ainsi que du milieu dans lequel elle se déroule (phase gazeuse/phase liquide). Ainsi, en phase gazeuse, il est clairement établi que :

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT(1 - \Delta n^\ddagger) \quad (13)$$

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

En phase liquide, on considère généralement que le lien entre énergie d'activation et enthalpie d'activation est donnée par :

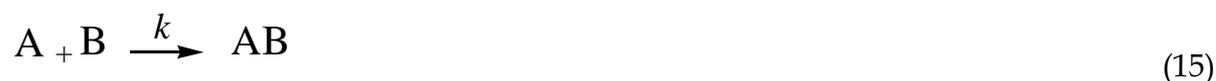
$$E_a \approx \Delta H^\ddagger + RT \quad (14)$$

Les états de transition ne peuvent pas être directement observés expérimentalement car ses mouvements relatifs ne peuvent pas être déterminés. Cela est dû en partie à des règles de la théorie quantique. Mais également, en raison de la difficulté à faire des mesures pour un système de très courte durée. Les techniques spectroscopiques modernes sont utiles pour les investigations de l'état de transition. Particulièrement, la spectroscopie IR-femtoseconde a été développée précisément pour avoir accès à des structures très proches de la transition.

Comme chaque théorie, la TST a des limitations. C'est la raison pour laquelle il existe de nombreuses améliorations comme ; TST variationnelle (VTST), TST quantique à effet tunnel et d'autres.

III.1.3.3 Interprétation de l'équation d'Arrhenius sur la base de la TST :

Considérant la réaction élémentaire suivante:



La vitesse pour cette réaction bimoléculaire peut s'écrire comme :

$$v = k[A][B] \quad (16)$$

Selon la théorie du complexe activé, une réaction peut être représentée comme ceci ;



La vitesse pour cette réaction peut s'écrire comme

$$v = k^*[AB^*] \quad (18)$$

La réaction décrite par l'équation (17) est une réaction à deux étapes. La première étape de cette réaction est réversible et la deuxième étape est irréversible. On note que les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} utilisées dans la théorie TST ne sont pas les mêmes que les constantes de vitesse k_1 et k_2 pour les réactions directe et inverse (voir les équations (4) et (5)) [23]. Les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} de l'équation (17) décrivent la réaction $A + B \rightarrow AB^*$, plutôt que la réaction $A + B \rightarrow AB$. La constante de vitesse k_1 est une constante à laquelle les molécules de réactifs sont activées à AB^* . Pour la désactivation de AB^* (pour donner les réactifs), la constante de vitesse est exprimée par k_{-1} . Par contre, la constante de vitesse k^* est associée à la réaction irréversible pour produire AB. La première étape de la réaction peut être décrite comme une réaction régulière, dont la constante d'équilibre K_c est décrite comme ;

$$K_c = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad (19)$$

L'isochore Van't Hoff pour cette réaction est donnée par

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (20)$$

E est la chaleur de formation du complexe activé. En combinant les équations (18) et (19), on obtient

$$v = k^* K_c [A][B] \quad (21)$$

On comparant avec l'équation cinétique (16) pour la réaction $A + B \rightarrow AB$, on a donc

$$k = k^* K_c \quad (22)$$

D'après l'équation (22), on peut écrire

$$\ln k = \ln k^* + \ln K_c \quad (23)$$

La constante d'équilibre K_c dépend de la température suivant l'équation d'Arrhenius. Sa dépendance en température est beaucoup plus importante que la dépendance pour la constante k^* . On suppose que la constante k^* est indépendante de la température, et on dérive ce qui est en fonction de la température, on a

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} \quad (24)$$

On insérant cette relation dans l'équation (20), on obtient la loi d'Arrhenius

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (25)$$

En conclusion, l'énergie d'activation de la réaction directe n'est que la chaleur de réaction de la formation du complexe activé à partir des réactifs [23].

III.1.4 Exploration de la surface d'énergie potentielle :

III.1.4.1 Identification des points stationnaires :

D'après la théorie de l'état de transition, la constante de vitesse d'une étape élémentaire se déduit de la différence d'énergie entre le(s) réactif(s) et l'état de transition. Il faut donc être en mesure d'identifier sur la surface d'énergie potentielle les positions relatives des noyaux correspondant à des réactifs, et celles correspondant à des états de transition. Pour cela, il suffit d'explorer leurs caractéristiques topologiques :

- les réactifs sont des minima globaux ou locaux de la SEP.
- les états de transition sont des points de selle d'ordre 1 de la SEP.

Les réactifs et états de transition correspondent donc à un gradient nul de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées nucléaires. Par contre, dans le cas d'un réactif, la matrice hessienne de l'énergie potentielle ne doit avoir que des valeurs propres positives ; alors que dans le cas d'un état de transition, une et une seule de ces valeurs propres doit être négative. Des algorithmes d'optimisation de géométrie sont utilisés afin de localiser ces deux types de points critiques sur la SEP. Il en existe de plusieurs sortes, que l'on peut classer en trois catégories :

- ceux qui n'utilisent que l'énergie potentielle,
- ceux qui utilisent l'énergie potentielle et son gradient,
- ceux qui utilisent l'énergie potentielle, son gradient et sa matrice hessienne.

III.1.4.2 Calcul des fréquences :

Le calcul des fréquences permet d'accéder à l'énergie totale du système à 0 K (somme de l'énergie potentielle et de l'énergie de vibration de point zéro), ainsi qu'aux propriétés thermodynamiques du système, en particulier l'énergie libre de Gibbs [19].

a) Coordonnées vibrationnelles normales :

L'énergie potentielle est approchée à l'aide d'un développement de deuxième ordre en série de Taylor autour du point x_0 correspondant à la géométrie stationnaire.

$$U(x) \approx U(x_0) + \left(\frac{dU}{dx}\right)^t (x - x_0) + \frac{1}{2} (x - x_0)^t \left(\frac{d^2U}{dx^2}\right) (x - x_0) \quad (26)$$

L'énergie pour un point stationnaire x_0 , $U(x_0)$, peut être choisie comme zéro et la première dérivée sera nulle.

$$U(\Delta x) = \frac{1}{2} \Delta x^t F \Delta x \quad (27)$$

La matrice F est une matrice de $3N_{\text{atomes}} \times 3N_{\text{atomes}}$ (constante de force) contenant les deuxièmes dérivées de l'énergie. L'équation nucléaire de Schrödinger pour un système de N_{atome} est donnée par l'équation (28)

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) + \frac{1}{2} \Delta x^t F \Delta x \right] \Psi_{nuc} = E_{nuc} \Psi_{nuc} \quad (28)$$

Remarque : La matrice hessienne $F_{\text{CART}ij}$ possède les dérivées secondes partielles du potentiel U par rapport au déplacement des atomes en *coordonnées cartésiennes* (CART):

$$F_{\text{CART}ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \quad (28)$$

Il s'agit d'une matrice $3N \times 3N$ (N est le nombre d'atomes), où $\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots \xi_{3N}$ sont utilisés pour les déplacements en coordonnées cartésiennes $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta z_N$. Le $()_0$ indique le fait que les dérivés sont prises à la position d'équilibre des atomes, et que les premières dérivées sont nulles. La première des choses que le programme *Gaussian* fait avec ces constantes de force est de les convertir en *coordonnées cartésiennes pondérées de masse* (MWC) (*mass-weighted cartesian coordinates*).

$$F_{\text{MWC}ij} = \frac{F_{\text{CART}ij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_j} \right)_0 \quad (29)$$

où $Y_1 = \sqrt{m_1} \xi_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1$, $Y_2 = \sqrt{m_1} \xi_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1$ et ainsi de suite, sont les coordonnées cartésiennes pondérées de masse.

Par conséquent, l'équation (28) est d'abord transformée aux coordonnées massives-pondérées par une matrice \mathbf{G} contenant la racine carrée inverse des masses atomiques (on note que les masses atomique, non nucléaire, sont utilisées, suivant l'approximation de Born-Oppenheimer que les électrons suivent les noyaux).

$$y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i \quad (30)$$

On dérivant deux fois l'équation (30), on obtient

$$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (31)$$

On pose la matrice \mathbf{G} comme suit

$$G_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (32)$$

Donc, d'après les équations (28), (31) et (32) on obtient alors l'équation (33) ;

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \right) + \frac{1}{2} y^t (\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}) y \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (33)$$

Ensuite, pour diagonaliser la matrice $\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}$, on introduit une transformation unitaire \mathbf{U} (la matrice unitaire peut s'écrire comme $\mathbf{U}^{-1} \mathbf{U} = \mathbf{U}^t \mathbf{U}$), produisant ainsi les **valeurs propres** (*eigenvalues*) ε_i et les **vecteurs propres** (*eigenvectors*) \mathbf{q}_i .

$$q = \mathbf{U} y \quad (34)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} y^t (\mathbf{U}^t \mathbf{U}) (\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}) (\mathbf{U}^t \mathbf{U}) y \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (35)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} [\text{Uy}]^t [\text{U}(\text{F.G})\text{U}^t] (\text{Uy}) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (36)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t [\text{U}(\text{F.G})\text{U}^t] \mathbf{q} \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (37)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{q} \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (38)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (39)$$

$$\left[- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \varepsilon_i q_i^2 \right) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (40)$$

$$- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} [h_i(q_i)] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (41)$$

Dans ce système de coordonnée \mathbf{q} , *les coordonnées vibrationnelles normales*, l'équation Schrödinger de dimension $3N$ peut être séparé pour avoir $3N$ équations de Schrödinger, qui est juste en forme d'un *oscillateur harmonique standard*, avec les solutions étant des polynômes d'Hermite en coordonnées q . **Les vecteurs propres de la matrice F.G sont les coordonnées normales vibrationnelles** (massives-pondérées) et **les valeurs propres ε_i est en relation avec les fréquences vibrationnelles** comme indiqué dans l'équation (42).

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i} \quad (42)$$

Les racines des valeurs propres sont les fréquences fondamentales de la molécule. Le programme *Gaussian* les convertit en cm^{-1} , puis affiche le $3N$ (jusqu'à 9) les plus bas.

Six (6) valeurs de λ seront nulles et elles correspondent à trois degrés de liberté de translation et à trois degrés de liberté de rotation de la molécule. En pratique, du fait que la géométrie d'équilibre ne peut pas être déterminée avec une parfaite précision, on trouve dans la matrice hessienne six fréquences avec des valeurs proches de zéro

($|\bar{\nu}_k| < 50 \text{ cm}^{-1}$). Les $3N-6$ fréquences restantes sont les fréquences vibrationnelles harmoniques moléculaires.

Si le point stationnaire est un minimum sur la surface d'énergie, les valeurs propres des matrices F et $F \cdot G$ sont tous positives. Les points de selle sont caractérisés par une matrice hessienne ayant des valeurs propres négatives et positives. Le nombre de valeurs propres négatives donne l'ordre du point de selle. Si, cependant, le point stationnaire est un état de transition (**TS**), une (et seulement une seule) des valeurs propres est **négatif**. Cela correspond à l'énergie étant un maximum dans une direction et un minimum dans toutes les autres directions. "La fréquence" pour "la vibration" le long du vecteur propre pour la valeur propre *négative* sera formellement *imaginaire*, comme c'est la racine carrée d'un nombre négatif (équation (42)). Ce vecteur propre correspondant suit la direction de la descente principale du TS vers le réactif et le produit. **Au TS, le vecteur propre pour la fréquence imaginaire est la coordonnée de réaction.** Il convient de noter que la matrice de constante de force peut être calculée à toutes les géométries, mais la transformation de coordonnées normales ne vaut que pour un point fixe, c'est à dire où la première dérivée est nulle.

b) Fréquences vibrationnelles moléculaires :

Le calcul des fréquences vibrationnelles a permis de classifier un point stationnaire sur la SEP trouvée par une méthode d'optimisation de géométrie comme [15] :

- un minimum local (toutes les fréquences vibrationnelles sont réelles).
- un point de selle d'ordre n (n fréquences imaginaires).

L'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire dans une molécule est

$$\hat{H}_N \Psi_N = (\hat{T}_N + U) \Psi_N = E \Psi_N \text{ avec } \hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U(q_\alpha).$$

L'énergie moléculaire totale E est approximativement la somme des énergies de translation, rotation, vibration et électronique. Dans l'approximation d'oscillateur harmonique, l'énergie vibrationnelle, d'une molécule à N atomes, est la somme des

énergies vibrationnelles pour $3N - 6$ mode normal ($3N - 5$ pour une molécule linéaire) :

$$E_{vib} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} (v_k + 1/2) h \nu_k \quad (43)$$

Où ν_k est la **fréquence vibrationnel harmonique** pour le $k^{i\text{em}}$ mode normal et chaque nombre quantique vibrationnel v_k possède des valeurs possibles $0, 1, 2, \dots$, indépendant des valeurs des nombres quantiques vibrationnel.

Pour le premier état vibrationnel, chaque des $3N-6$ nombres quantiques vibrationnels égalent a zéro, et l'énergie au point zéro dans l'approximation d'oscillateur harmonique est

$$E_{ZPE} \approx 1/2 \sum_{k=1}^{3N-6} h \nu_k \quad (44)$$

III.1.4.3 Réaction de coordonnées intrinsèques (*Intrinsic Reaction Coordinate*) IRC :

Une fois que l'état de transition d'une étape élémentaire a été localisé sur la SEP, il serait peut être intéressant d'étudier l'évolution du système moléculaire pour se transformer en produit(s) à partir du ou des réactif(s), i.e. son évolution le long du chemin de réaction. Ceci peut par exemple permettre d'identifier un intermédiaire réactionnel.

On s'intéresse en particulier au chemin de réaction d'énergie minimale. En général, il est obtenu dans un système de coordonnées nucléaires pondérées en masse. La coordonnée de réaction associée à ce chemin, s , est alors appelée coordonnée de réaction intrinsèque (IRC pour *Intrinsic Reaction Coordinate*) [24,25] et répond à l'équation suivante :

$$\frac{d\vec{x}}{ds} = \frac{-\text{grad}\vec{E}_{potentielle}(\vec{x})}{|\text{grad}\vec{E}_{potentielle}(\vec{x})|} = t \quad (45)$$

\bar{x} : coordonnées nucléaires pondérées en masse

S : longueur du chemin

T : gradient normalisé (négatif).

La méthode de Gonzales-Schlegel peut être utilisée pour suivre l'IRC (en utilisant le mot clé IRC sur *Gaussian*). L'algorithme est illustré dans la *figure 7*. La méthode Gonzales-Schlegel semble à présent être une de meilleures méthodes pour le chemin IRC. Pour l'utilisation dans les méthodes de chemin de réaction, l'IRC, avec une exigence d'un pas faible, peut être une méthode très sophistiquée.

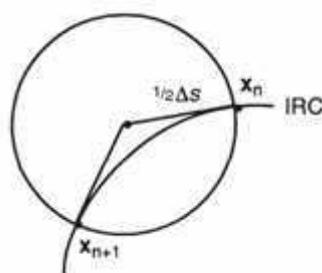


Figure 7 : Illustration de la méthode d'optimisation contrainte de Gonzales-Schlegel pour suivre un IRC

Physiquement, le chemin de réaction d'énergie minimale est le chemin de réaction que suivrait le système pour aller des réactifs aux produits avec une énergie cinétique constamment nulle. Autant dire que ce chemin est loin de représenter ce qui se passe en réalité. Néanmoins, il est conceptuellement intéressant de le déterminer.

III.2 Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO :

III.2.1 Principe de la théorie FMO :

La théorie des orbitales frontières (FMO) est basée sur l'approche de Coulson, et de Longuet-Higgins [26]. En utilisant la théorie des perturbations, Klopman [27] et Salem [28] ont donné une équation déterminant ainsi l'énergie gagnée ou perdue lors de l'interaction entre deux molécules. Elle s'écrit comme:

$$\Delta E = - \underbrace{\sum (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{1^{er} \text{ terme}} + \underbrace{\sum \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{2^{eme} \text{ terme}} + \underbrace{\sum_r^{occ} \sum_s^{unocc} - \sum_r^{occ} \sum_s^{unocc} \frac{2(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}}_{3^{eme} \text{ terme}} \quad (46)$$

tel que :

q_a, q_b : populations électroniques des orbitales a et b respectivement

β et S : intégrales de résonance et de recouvrement

Q_k et Q_l : charges totales des atomes k et l

ϵ : constante diélectrique locale

R_{kl} : distance entre l'atome k et l'atome l ($k < l$)

c_{ra} et c_{sb} : coefficients des orbitales atomiques a et b dans l'orbitale moléculaire r et s respectivement ($s \neq r$ et $a \neq b$)

E_r et E_s : énergies des orbitales moléculaires r et s respectivement

- Le premier terme est le terme de répulsion lors de l'interaction entre les orbitales occupées de la première molécule avec les orbitales occupées de la deuxième molécule.
- Le deuxième terme représente simplement la répulsion ou l'attraction coulombienne. Ce terme est évidemment important lorsque les ions ou molécules polaires réagissent ensemble.
- Le troisième terme représente l'interaction entre toutes les orbitales occupées avec toutes les orbitales virtuelles, c'est la perturbation du second ordre et l'interaction la plus importante correspond au écart $E_r - E_s$ minimal, et à partir de ce terme on peut déduire que l'interaction entre la HOMO et la LUMO correspond à la plus faible valeur de $E_r - E_s$ et par conséquent une grande contribution du troisième terme pour l'équation (46).

D'après Fukui, lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier, seules deux orbitales moléculaires présentent un réel intérêt : la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO). Ces deux orbitales, qualifiées de "frontières", jouent le même rôle que les orbitales de valence chimique ;

- la HOMO qui renferme les électrons de plus haute énergie, donc les plus faciles à céder, est en rapport avec le caractère donneur d'électrons de la molécule;
- la LUMO au contraire renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule.

Comme une réaction chimique n'est rien d'autre qu'un échange d'électrons entre les réactifs, on conçoit l'importance de l'hypothèse de Fukui, qui permet d'avoir un aperçu de la réactivité moléculaire.

III.2.2 Approximations de la théorie FMO :

La théorie FMO est basée sur les approximations suivantes :

- 1-Toutes les interactions entre OM occupées peuvent être négligées.
- 2-Toutes les interactions occupée-vacante, à l'exception des interactions frontalières HOMO-LUMO, peuvent être négligées.
- 3-Le système est correctement décrit par une seule configuration électronique.
- 4-Les OF utilisées dans le traitement standard sont celles des réactifs de départ.
- 5-La théorie des OF ne s'applique qu'aux réactions bimoléculaires. Les systèmes unimoléculaires sont formellement découpés en fragments appropriés, dont la recombinaison est ensuite traitée comme une réaction bimoléculaire.

III.3 Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT :

III.3.1 Indices globaux dérivant de la DFT conceptuelle :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationnel donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock. En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité. Le point crucial en DFT

est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte. Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par MP2 à un moindre coût de ressource informatique. Les premières approximations de la DFT sont similaires à celles appliquées aux méthodes HF. L'équation de Schrödinger est non-dépendante du temps et non-relativiste. A partir de l'approximation de Born-Oppenheimer le formalisme et les approximations divergent.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilie, ...etc. La DFT est fondée sur le principe variationnel. En effet, l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[\rho] \quad (47a)$$

Pour obtenir la densité optimale, on minimise l'énergie E en tenant compte de la contrainte suivante :

$$\int \rho(r) dr = n \quad (47b)$$

En se basant sur la méthode de variations, cette contrainte est introduite via la méthode de multiplicateur de Lagrange conduisant à la condition variationnelle suivante :

$$\delta[E - \mu \rho] = 0 \quad (47c)$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange :

$$v(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho} = \mu \quad (47d)$$

$v(r)$: potentiel externe (i.e. du au noyaux)

F_{HK} : fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contenant les opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des répulsions interélectroniques [29].

a) Potentiel chimique électronique :

Selon Parr [30], le multiplicateur de Lagrange peut être défini comme le **potentiel chimique** électronique μ . Cette définition est exactement la même déduite par Pearson.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -\chi \quad (48)$$

b) Dureté globale et mollesse globale :

L'expression fondamentale de la DFT correspondant à la variation de l'énergie d'un état stationnaire à un autre est donnée par :

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad (49)$$

μ : potentiel chimique,

$\rho(r)$: densité électronique

$v(r)$: potentiel externe du système

Les quantités μ et $\rho(r)$ peuvent être considérées comme la fonction de réponse aux perturbations dN et $\delta v(r)$ respectivement. La première dérivée partielle de μ par rapport à N (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (*hardness*) globale η du système [31] avec la quantité S étant la mollesse (*softness*) globale du système.

$$2\eta = \left[\frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} = \frac{1}{S} \quad (50)$$

Remarque :

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ et $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ comme suit [28,29] :

$$\mu = (\varepsilon_{\text{HOMO}} - \varepsilon_{\text{LUMO}}) / 2 \quad (51)$$

$$\eta = (\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}) \quad (52)$$

c) Indice d'électrophilie globale :

L'indice d'électrophilie ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante [32] :

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (53)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. On note que cet indice d'électrophilie a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions Diels-Alder et les réactions de cycloaddition dipolaires-1,3 [33]. Une bonne corrélation entre la différence d'électrophilie pour les couples (diène/diènophile) ou (dipôle/dipolarophile) et la faisabilité de cycloaddition a été trouvée [34].

d) Indice de nucléophilie globale :

On note que l'indice de nucléophilie ne peut pas être définie par une procédure variationnelle, parce qu'il n'y a pas une stabilisation électronique moléculaire le long de la soustraction de la densité électronique d'une molécule. En absence d'un descripteur de nucléophile, Domingo et al. [35] ont proposé que le fait que si une molécule est faiblement électrophile, alors elle est systématiquement fortement nucléophile n'est vraie que pour des molécules simples. Par contre, les éthylènes capto-donneurs (CD) et les molécules complexes portant plusieurs groupements fonctionnels, peuvent être à la fois de bons nucléophiles et de bons

électrophiles [36]. Par conséquent, l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini comme l'inverse de l'électrophilie. Très récemment, Domingo et al. [37]. ont prouvé que le caractère nucléophile d'une molécule peut être relié à l'aptitude de supprimer sa densité électronique. La plus simple approche de nucléophilie est de la considérer comme une valeur négative des potentiels d'ionisation de la phase gazeuse (intrinsèque), IP, à savoir, $N = -IP$. Pour des valeurs élevées de nucléophilies correspondent des valeurs faibles de potentiels d'ionisation et inversement. Domingo et al. ont utilisé les énergies (HOMO) obtenus par la méthode de Kohn-Sham. L'indice de nucléophilie (N) empirique (relatif) est défini comme suit [37] :

$$N = \epsilon_{HOMO(Nu)} - \epsilon_{HOMO(TCE)} \quad (54)$$

On note que l'échelle de la nucléophilie est référencié par rapport à la molécule tétracyanoéthylène (TCE) prise comme une référence car elle présente la plus basse énergie HOMO dans une grande série de molécules déjà étudiées dans le cadre des cycloadditions polaires de Diels-Alder. Ce choix permet de gérer facilement une échelle nucléophilique des valeurs positives.

III.3.2 Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle :

Le principe HSAB appliqué dans un sens global nous permet de calculer le potentiel chimique électronique μ , l'électronégativité χ , la dureté globale η et la mollesse globale S d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est à dire à la réactivité chimique.

Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne sont pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les frontières c'est à dire les interactions Soft-Soft. En effet, la

prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience [38,39].

Comme alternative au calcul des charges, les études récentes [40-42] ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules.

Dans ce qui suit, nous présentons succinctement le fondement théorique des principaux indices locaux utilisés actuellement pour la prédiction des sites réactifs d'une molécule, en l'occurrence : les indices de Fukui et les molleses locales.

a) Indices de Fukui :

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [43] :

$$f_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \quad (55)$$

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [44] :

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad \text{pour une attaque nucléophile} \quad (56)$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad \text{pour une attaque électrophile} \quad (57)$$

$q_k(N)$: population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_k(N+1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$q_k(N-1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

Il a été montré [45], pour les réactions contrôlées par les frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.

b) Molleses locales :

La mollesse locale s_k est définie par [46] :

$$s_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = S f_k \quad (58)$$

Les molleses locales condensées S_k^\pm peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées f_k^\pm et de la mollesse globale S :

$$s_k^- = S [q_k(N) - q_k(N-1)] = S f_k^- \quad (59)$$

$$s_k^+ = S [q_k(N+1) - q_k(N)] = S f_k^+ \quad (60)$$

c) Electrophilie locale :

Le site le plus électrophile peut être facilement identifié par l'indice de l'électrophilie locale, ω_k [47]; défini comme le produit de l'indice d'électrophilie globale ω et l'indice de Fukui électrophilique f_k^+ .

$$\omega_k = \omega f_k^+ \quad (61)$$

$$\text{Avec } \sum \omega_k = \omega$$

d) Nucléophilie locale :

Le site le plus nucléophile peut être facilement identifié par l'indice de la nucléophilie locale, N_k [48]; défini comme le produit de l'indice de nucléophile globale N et l'indice de Fukui nucléophilique f_k^- .

$$N_k = N f_k^- \quad (62)$$

$$\text{Avec } N = \sum N_k \quad (63)$$

III.3.3 Modèle polaire de Domingo basé sur l'utilisation des indices ω_k et N_k :

Dans ce modèle proposé par Domingo en 2009 [48], la formation de la liaison chimique est due à l'interaction électrophile-nucléophile la plus favorable. Elle a lieu entre le site le plus électrophile (caractérisé par la plus grande valeur de ω_k) de la molécule électrophile et le site le plus nucléophile (caractérisé par la plus grande valeur de N_k) de la molécule nucléophile.

IV. Analyse de population de Mulliken (MPA) :

Il existe plusieurs méthodes d'analyse de populations qui diffèrent par la manière de partitionner les électrons entre les différents sites d'une molécule. L'analyse de population la plus utilisée dans les calculs de la chimie quantique est celle de Mulliken.

La fonction d'onde, en définissant une probabilité de présence de l'électron, doit nous permettre d'analyser théoriquement le phénomène.

Considérons une fonction d'une OM ψ_k d'un système formé de deux atomes «R » et « S » [49,50,51] :

$$\psi_k = c_{kr}\varphi_r + c_{ks}\varphi_s \quad (64)$$

La densité de probabilité d'un électron est définie en tout point de l'espace par [49,50,51] :

$$\psi_k^2 = c_{kr}^2\varphi_r^2 + c_{ks}^2\varphi_s^2 + 2c_{kr}c_{ks}\varphi_r\varphi_s \quad (65)$$

Le premier terme représente la densité de probabilité d'une fraction c_{kr}^2 d'électron occupant φ_r , donc situé autour de l'atome « R » (idem pour φ_s).

La difficulté provient du troisième terme qui fait que la somme des deux premiers ne représente pas la totalité de l'électron. Une fraction de celui-ci demeure

indivisée entre les deux partenaires. Cela nous amène à répartir de façon autoritaire, et donc quelque peu arbitraire, cette fraction d'électron restante.

Nous utiliserons pour ce faire une approximation courante, connue sous le nom *approximation de Mulliken*, qui s'écrit:

$$\varphi_r \varphi_s = \frac{\varphi_r^2 + \varphi_s^2}{2} S_{rs} \quad (66)$$

Ainsi la densité devienne:

$$\psi_k^2 = (c_{kr}^2 + c_{kr}c_{ks}S_{rs})\varphi_r^2 + (c_{ks}^2 + c_{kr}c_{ks}S_{rs})\varphi_s^2 \quad (67)$$

Où S_{rs} représente la population de recouvrement.

La densité totale obtenue par intégration est évidemment égale à 1 qui se décompose en :

$$\int \psi_k^2 d\tau = c_{kr}^2 \int \varphi_r^2 d\tau + c_{ks}^2 \int \varphi_s^2 d\tau + 2c_{kr}c_{ks} \int \varphi_r \varphi_s d\tau = 1 \quad (68)$$

$$c_{kr}^2 + c_{ks}^2 + 2c_{kr}c_{ks}S_{rs} = 1 \quad (69)$$

Les deux premiers termes sont des fractions d'électrons attribuables aux atomes « R » et « S » respectivement, le troisième, en S_{rs} , représente une *population de recouvrement*. On peut présenter ces résultats sous la forme d'une matrice :

$$\begin{pmatrix} c_{kr}^2 & c_{kr}c_{ks}S_{rs} \\ c_{kr}c_{ks}S_{rs} & c_{ks}^2 \end{pmatrix}$$

Une fois ces termes multipliés par deux, si l'OM est doublement occupée, on obtient la matrice des populations de Mulliken, *full Mulliken population analysis*, dont la dimension est également le nombre d'OA.

$$2c_{kr}^2 + 2c_{ks}^2 + 2(2c_{kr}c_{ks}S_{rs}) = 2 \quad (70)$$

Ceci signifie que :

Les deux électrons occupants l'OM sont partitionnés comme suit :

- $2c_{kr}^2$: population électronique nette de l'OA φ_r
- $2c_{ks}^2$: population électronique nette de l'OA φ_s

D'où la relation :

$$q_r = \sum_{k=1}^{occ} \nu_k C_{kr}^2 \quad (71)$$

avec l'OA φ_r participe dans la formation de plusieurs OMs ψ_k

$2(2c_{kr}c_{ks}S_{rs})$: population de recouvrement entre les OA φ_r et φ_s

d'où la relation :

$$p_{rs} = 2 \sum_{k=1}^{occ} \nu_k C_{kr} C_{ks} S_{rs} \quad (72)$$

Pour calculer les charges atomiques, Mulliken proposa de partager la population de recouvrement en deux parties égales attribuées à l'atome « R » et « S ».

D'où les populations électroniques totales de Mulliken de l'orbitale φ_r [52] :

$$N_r = q_r + \frac{1}{2} \sum_{r \neq s} p_{rs} \quad (73)$$

A partir de ces populations on obtient la population ou la charge électronique de l'atome R:

$$N_R = \sum_{r \in A} N_r \quad (74)$$

Finalement la charge nette sur l'atome R dans la molécule [50] :

$$Q_R = Z_R - N_R \quad (75)$$

Z_A : nombre initial d'électrons de l'atome R.

Si : $Q_R < 0$ on a gain d'électrons.

$Q_R > 0$ perte d'électrons.

Remarque :

Bien que l'analyse de population de Mulliken soit largement utilisée dans la littérature, elle est largement critiquée [52-55]. En effet, cette méthode d'analyse de population présente plusieurs défauts:

1- Dans l'équation (10), le facteur $\frac{1}{2}$ signifie que la population de recouvrement est partagée d'une manière équitable ! Entre les deux orbitales atomiques ϕ_r et ϕ_s centrées sur des atomes différents bien que les atomes puissent avoir des électronégativités différentes.

2- Leurs valeurs des charges calculée sont susceptibles d'assez grandes variations selon, notamment, la base utilisée [52-55].

Pour pallier à ces inconvénients, on peut faire appel à d'autres méthodes d'analyse de population par exemple l'analyse de population naturelle (NPA).

IV.1 Densité de spin de Mulliken (DSM) :

Tandis que les charges de Mulliken sont assez sensible à la taille de la base (car l'analyse de population donne une charge équitable pour chacun des deux atomes) [49, 56], la densité de spin est la différence entre les spins alpha et bêta, et ainsi, elle est moins sensible à la taille de la base utilisée. De plus la densité de spin est plus concentrée autour de l'atome donc les contributions alpha et bêta à partir des

fonctions de diffusion sont annulées. Cependant, les fonctions diffuses appartenant à un atome spécifique décrivent la charge autour des atomes voisins.

Matrices de la densité de spin (Spin density matrices) :

Le spin net est donné par la différence entre les spins des électrons alpha α et des électrons bêta β :

$$S_{\text{net}} = S_{\alpha} - S_{\beta}$$

Pour trouver la matrice de densité alpha (ALPHA DENSITY MATRIX) des éléments non diagonaux, on utilise l'équation :

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{i=1}^N c_{\mu i}^{\alpha} c_{\nu i}^{\alpha} \quad (76)$$

Pour trouver la matrice de densité bêta (BETA DENSITY MATRIX) des éléments non diagonaux, on utilise l'équation :

$$P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{i=1}^N c_{\mu i}^{\beta} c_{\nu i}^{\beta} \quad (77)$$

Les coefficients des orbitales moléculaires peuvent être obtenus à partir du calcul d'une molécule donnée.

Ces calculs de densité de spin alpha et bêta peuvent être faits seulement pour les molécules à couches ouvertes.

Pour les éléments diagonaux, on utilise l'équation suivante :

$$spin_A = \sum_{\mu}^{\text{on A}} \sum_{\nu}^{\text{on A}} P_{\mu\nu}^{\alpha} S_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\text{on A}} \sum_{\nu}^{\text{on B}} P_{\mu\nu}^{\alpha} S_{\mu\nu} - \sum_{\mu}^{\text{on A}} \sum_{\nu}^{\text{on A}} P_{\mu\nu}^{\beta} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\text{on A}} \sum_{\nu}^{\text{on B}} P_{\mu\nu}^{\beta} S_{\mu\nu} \quad (78)$$

Références du chapitre III :

- [1] F. Jansen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley & sons, Inc., New York, (1999).
- [2] W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **82**, 6723 (1985).
- [3] H. Chermette. *J. Comp. Chem.* **20**, 129 (1999).
- [4] F. De Proft, P. Geerlings. *Chem. Rev.* **101**, 1451 (2001).
- [5] R. Marcelin, C. R. Hebd, *Séances. Acad. Sci.* **158**, 116 (1914).
- [6] R. Marcelin, Thèse intitulée « *Contributions à la cinétique physico-chimique* », Gauthier-Villars, Paris, (1914).
- [7] IUPAC, *Glossary of terms used in physical organic chemistry*, *Pure & Appl. Chem.* **66**, 1077 (1994).
- [8] IUPAC, *A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics*, *Pure & Appl. Chem.* **68**, 149 (1996).
- [9] J. H. Van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, F. Muller and Company, Amsterdam, (1884).
- [10] J. J. Hood, *Phil. Mag.* **6**, 371 (1878).
- [11] J. J. Hood, *Phil. Mag.* **20**, 323 (1885).
- [12] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **4**, 226 (1889), M. H. Back, K. J. Laidler, *Selected Readings in Chemical Kinetics*, Eds. Pergamon: Oxford, 31-35 (1967).
- [13] N. E. Henriksen, F. Y. Hansen, *Theories of Molecular Reaction Dynamics: the microscopic foundation of chemical kinetics*, Oxford University Press Inc., New York (2008).
- [14] J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, A. Vivier-Dunge, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3715 (2000).
- [15] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Fifth Edition, Prentice-Hall, (2000).
- [16] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- [17] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday. Soc.* **31**, 875 (1935).
- [18] H. Eyring, *Chem. Rev.* **17**, 65 (1935).
- [19] (a) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, first Edition, Wiley, (1999);
(b) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Second Edition, Wiley, (2007).

- [20] D. G. Truhlar, B. C. Garrett, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem.* **100**, 12771 (1996).
- [21] E. Wigner, *Trans. Faraday. Soc.* **34**, 29 (1938).
- [22] K. J. Laidler, *Theories of chemical reaction rates*, McGraw-Hill series in advanced chemistry, McGraw-Hill Inc. (1969).
- [23] C. S. Helrich, *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2009).
- [24] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **14**, 363 (1981).
- [25] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94**, 5523 (1990).
- [26] M. J. S. Dewar, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **200**, 301 (1989).
- [27] G. Klopman. *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968).
- [28] L. Salem. *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 543 (1968).
- [29] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palk, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
- [30] R. G. Parr, W. Wang, *Density Theory for atoms and Molecules*, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [31] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
- [32] R. G. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1922 (1999).
- [33] P. Perez, L. R. Domingo, M. J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron*, **59**, 3117 (2003).
- [34] L. R. Domingo, M. Arno, R. Contreras, P. Perez, *J. Phys. Chem. A.* **106**, 952 (2002).
- [35] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, **58**, 4417 (2002).
- [36] (a) L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, *J. Org. Chem.* **73**, 4615 (2008).
(b) P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, *J. Mol. Struct.* **865**, 68 (2008).
- [37] L. R. Domingo, M. Duque-Noreña, E. Chamorro, *J. Mol. Struct.* **895**, 86 (2009).
- [38] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1827 (1967).
- [39] R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden. Hutchinson & Ross, Stroudenburg, PA, (1973).
- [40] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **103**, 1793 (2003).
- [41] P. Geerlings, F. De Proft, *Int. J. Mol. Sci.* **3**, 276 (2002).
- [42] A. K. Chandra, M. T. Nguyen, *Int. J. Mol. Sci.* **3**, 310 (2002).
- [43] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984).
- [44] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5708 (1986).

- [45] P. K. Chattaraj, S. Nath, A. B. Sannigrahi, *J. Phys. Chem.* **98**, 9143 (1994).
- [46] W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **82**, 6723 (1985).
- [47] (a) L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, **58**, 4417 (2002); (b) P. Perez, L. R. Domingo, A. J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron*, **59**, 3117 (2003); (c) P. Pérez, L. R. Domingo, A. Aizman, R. Contreras, Ed. A. Toro-Labbé, Elsevier Science: Oxford, Vol **19**, p139 (2007).
- [48] L. R. Domingo, J. A. Saez, *Org. Biomol. Chem.* **7**, 3576 (2009).
- [49] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York (1999).
- [50] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, New York (2002).
- [51] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955); **36**, 3428 (1962).
- [52] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Inc. Chap. 15, p 505-508 (2000).
- [53] W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, (1986).
- [54] H. A. Carlson, T. B. Nguyen, M. Orozco, W. L. Jorgensen, *J. Comput. Chem.* **14**, 1240 (1993).
- [55] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, *J. Comput. Chem.* **14**, 1504 (1993).
- [56] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill (1989).

CHAPITRE IV

THERMODYNAMIQUE

STATISTIQUE

Introduction :

La thermodynamique statistique a pour objet l'étude des propriétés macroscopiques (équation d'état, chaleur spécifique...) à partir de la description d'un ensemble constitué de systèmes microscopiques [1]. Cette discipline permet de relier les grandeurs macroscopiques (énergie, entropie) aux grandeurs microscopiques calculées par la mécanique quantique et la spectroscopie [2].

L'énergie totale d'une molécule isolée est la somme des énergies de translation, de rotation, de vibration, électronique et de répulsions nucléaires :

$$E_{\text{Tot}} = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{nuc}} \quad (1)$$

De même, les contributions à l'enthalpie et à l'entropie peuvent s'écrire [3] :

$$H_{\text{Tot}} = H_{\text{tr}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{elec}} \quad (2)$$

$$S_{\text{Tot}} = S_{\text{tr}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}} \quad (3)$$

IV.1 Définition de la fonction de partition :

La fonction de partition (quantité sans dimension) [4] résume de façon mathématique commode la façon avec laquelle l'énergie d'un système de molécules est répartie parmi les individus moléculaires, et on peut la définir comme le produit de fonctions de partition relatives aux quatre types de mouvement (translation, rotation, vibration, et électronique) [5, 6, 7] :

$$Q(V, T, N) = \sum_i g_{e_i} e^{-E_{e_i}/k_B T} \sum_i g_{t_i} e^{-E_{t_i}/k_B T} \sum_i g_{v_i} e^{-E_{v_i}/k_B T} \sum_i g_{r_i} e^{-E_{r_i}/k_B T} \quad (4)$$

Sa valeur dépend du poids moléculaire, de la température, du volume moléculaire, des distances internucléaires et des mouvements moléculaires.

Donc on peut écrire,

$$Q(V, T, N) = q_{Tr} q_{Rot} q_{Vib} q_{Elec} \quad (5)$$

Il est à noter ici que la fonction de partition nucléaire n'apparaît pas dans l'expression (5). Ceci peut être expliqué par le fait que les niveaux d'énergie nucléaires ne sont jamais excités sous les conditions normales, donc, ils n'influent pas sur les propriétés thermodynamiques [8].

Pour définir la fonction de partition, il est nécessaire de faire appel à la statistique de distributions donnée par l'équation de Boltzmann [9] :

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0) / k_B T} \quad (6)$$

N_i et N_0 étant les nombres de molécules réparties sur les niveaux i et 0 , respectivement.

ε_i = énergie du niveau i .

$\varepsilon_0 = 0$, énergie du niveau 0 .

k_B = constante de Boltzmann.

S'il existe plusieurs niveaux de même énergie, on doit écrire :

$$\frac{N_i}{N_0} = (g_i / g_0) e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (7)$$

Où g_i , g_0 sont les facteurs statistiques (degrés de dégénérescence) pour les niveaux i et 0 , respectivement.

On obtient ainsi ;

$$N_i = (N_0 / g_0) g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (8)$$

Soit N le nombre total de molécules (N_0 / g_0 est une constante) :

$$N = \sum_i N_i = (N_0 / g_0) \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (9)$$

Finalement, la fonction de partition peut être écrite comme suit :

$$q(V, T, N) = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (10)$$

La somme q suppose que les énergies des molécules sont indépendantes les unes des autres ; ce qui veut dire que les molécules considérées constituent un gaz parfait.

IV.2 Expression de l'énergie :

L'énergie totale pour N molécules d'un gaz parfait vaudra :

$$E - E_0 = \Delta E = \sum_i N_i \varepsilon_i \quad \text{à n'importe quelle température.}$$

En pratique, les ε se réfèrent aux énergies de translation (E_{trans}), de rotation (E_{rot}), et de vibration (E_{vib}). Dans ce cas E_0 correspond à la somme des énergies électronique (E_{elec}) et nucléaire (E_{nucl}), à $T=0$ K.

En utilisant la relation (9), on peut écrire :

$$\Delta E = \left(\frac{N_0}{g_0} \right) \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (11)$$

En dérivant (10) par rapport à T et à volume constant, on tire :

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (12)$$

En combinant (9), (11) et (12) on obtient :

$$\Delta E = \frac{N k_B T^2}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (13)$$

Si $N=N_A$ (une mole de gaz parfait), on aura $N k_B=R$, d'où :

$$\Delta E = R T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (14)$$

IV.3 Expression de la capacité calorifique :

En dérivant (14) par rapport à T et à volume constant, la capacité calorifique à volume constant se ramène à :

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) \right]_v \quad (15)$$

IV.4 Expression de l'entropie :

L'entropie varie avec la température selon l'expression (15) :

$$S - S_0 = \Delta S = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT \quad (16)$$

L'équation précédente peut être développée comme suit :

$$\begin{aligned} S - S_0 &= \Delta S = \int_0^t \frac{C_v}{T} dT \\ &= \int_0^t \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) \right]_v dT \\ &= \int_0^t \frac{1}{T} \left[2RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) + RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) \right]_v dT \\ &= \int_0^t 2R \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v dT + \int_0^t RT \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v dT \\ &= 2R [\ln q]_0^t + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v - \int_0^t R \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v dT \\ &= 2R \ln q_t - 2R \ln q_0 + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v - R [\ln q]_0^t \\ &= 2R \ln q_t - 2R \ln q_0 + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v - R \ln q_t + R \ln q_0 \\ &= RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v + R \ln q_t - R \ln q_0 \end{aligned}$$

Finalement, on obtient :

$$S - S_0 = RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v + R \ln q - R \ln q_0 \quad (17)$$

A $T = 0$ K, les N molécules sont au niveau 0, et comme les N molécules sont indiscernables, on aura :

$$S_0 = k_B \ln \frac{g_0^N}{N!} = Nk_B \ln g_0 - k_B \ln N! = R \ln g_0 - k_B \ln N! \quad (18)$$

et $q_0 = g_0 e^{-0/k_B T} = g_0$

Ce qui nous donne donc :

$$S_0 = R \ln q_0 - k_B \ln N! \quad (19)$$

En remplaçant S_0 dans l'équation (16), on obtient finalement :

$$S = RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + R \ln q - k_B \ln N! \quad (20)$$

En connaissant les fonctions de partition q des molécules à plusieurs températures on peut donc évaluer l'entropie. L'énergie peut être estimée également à partir de la relation (12) et (13). C_v est déterminable également grâce à l'équation (14). On note que la mécanique quantique donne les fonctions de partition pour les molécules isolées.

Les autres fonctions d'état thermodynamiques H , G et F et la pression P s'expriment en fonction de la fonction de partition comme suit [10,11] :

$$A = -k_B T \ln q$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

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

$$H = U + PV = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

$$S = k_B \ln q + k_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad S = RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + R \ln q = R \left[\ln q + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right]$$

$$G = H - TS = k_B T V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T - k_B T \ln q$$

IV.5 Contribution des différents mouvements à la fonction de partition :

IV.5.1 Contribution du mouvement de translation :

Pour une molécule non linéaire à N atomes, il y a 3 N degrés de liberté au total.

- 3 degrés de liberté pour la translation
- 3 degrés de liberté pour la rotation
- 3N-6 degrés de liberté pour la vibration

Tableau 1 : Les degrés de liberté pour une molécule polyatomique à n atomes [12].

Mode	Linéaire	Non Linéaire
Translation	3	3
Rotation	2	3
Vibration	3n-5	3n-6

Dans le cadre du modèle du puits de potentiel infini PPI, l'énergie d'une particule de masse M placée dans un PPI de longueur l :

$$\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 M} \quad n=1, 2, 3, \dots \tag{21}$$

Bien que les niveaux d'énergie soient quantifiés, la différence d'énergie entre les niveaux est si petite que la distribution puisse être traitée comme continue. Par conséquent, la sommation discontinue dans la fonction de partition peut être remplacée par une intégrale.

$$q_{trans} = \sum_0^{\infty} e^{-\epsilon_n/k_B T} \approx \int_0^{\infty} e^{-\epsilon_n/k_B T} dn \tag{22}$$

$$q_{trans} = \int_0^{\infty} e^{-(h^2/8ml^2k_B T)n^2} dn$$

Cet intégrale vaut ; $q_{trans} = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = (1/2)(\pi/a)^{1/2}$ où $a = h^2/8ml^2k_B T$

Ainsi, la fonction de partition de translation pour une particule dans une boîte à une seule dimension est :

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{1/2} L \quad (23)$$

Généralisons cette équation à trois dimensions [13] :

Supposons que la particule est dans une boîte à trois dimensions $0 < x < a$, $0 < y < b$, et $0 < z < c$. L'expression de l'énergie ϵ_{n_x, n_y, n_z} se ramène à :

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (24)$$

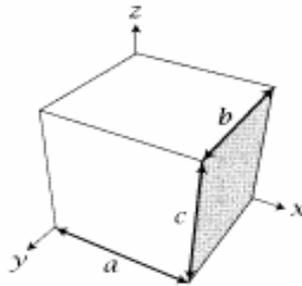


Figure 1 : Boite à trois dimensions a, b, c selon x, y, z

Où a, b et c sont les dimensions x, y, z de la boîte (**Figure1**), h est la constante de PLANCK, m la masse de la particule, n_x, n_y et n_z sont trois nombres quantiques.

Puisque les trois solutions sont indépendantes, la fonction de partition d'une particule à trois dimensions est juste le produit de trois fonctions de partition unidimensionnelles indépendantes, chacune d'entre elles est donnée par l'équation [8] :

$$q_{trans} = \sum_{n_x} \exp(-n_x^2 h^2 / 8ma^2 k_B T) \sum_{n_y} \exp(-n_y^2 h^2 / 8mb^2 k_B T) \sum_{n_z} \exp(-n_z^2 h^2 / 8mc^2 k_B T) \quad (25)$$

Où les sommes portent successivement sur chacun des nombres n_x , n_y et n_z entre 0 et l'infini. Les niveaux d'énergie étant si proches les uns des autres que l'on peut remplacer avantageusement les signes sommes par des intégrales.

$$q_{trans} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{x^2} + \frac{n_y^2}{y^2} + \frac{n_z^2}{z^2} \right)} \frac{1}{k_B T} dn_x dn_y dn_z \quad (26)$$

Cette intégrale nous donne :

$$q_{trans} = q_x q_y q_z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} abc = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (27)$$

Donc, on obtient :

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (28)$$

Où : m = masse de la molécule, h = constante de Planck.

Il est à noter ici que la fonction de partition de translation ne peut être utilisée que pour les gaz. A l'état cristallin solide, les atomes sont localisés dans les nœuds du réseau cristallin et donc pas de translation [8].

La dérivée partielle de $\ln q_{trans}$ par rapport à T se ramène à :

$$\left(\frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T} \quad (29)$$

Cette équation (29) servira pour le calcul de l'énergie interne E_{trans} . Dans le second terme de l'équation (28), le volume V est inconnu.

Cependant, pour un gaz idéal,

$$PV = NRT = \left(\frac{n}{N_A} \right) N_A k_B T \quad , \quad V = \frac{k_B T}{P}$$

Par conséquent :

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \quad (30)$$

Et c'est la formule utilisée pour le calcul de q_{trans} dans le programme Gaussian.

La contribution de la translation à l'enthalpie s'écrit comme suit :

$$H_{trans} = \frac{5}{2} RT \quad (31)$$

La fonction de partition de translation est utilisée pour le calcul de l'entropie de translation (qui inclut le facteur e qui vient de « l'approximation de Stirling »).

$$\begin{aligned} S_{trans} &= R \left(\ln(q_{trans} e) + T \left(\frac{3}{2T} \right) \right) \\ &= R \left(\ln q_{trans} + 1 + \frac{3}{2} \right) \\ &= R \ln q_{trans} + \frac{5}{2} R \end{aligned} \quad (32)$$

La contribution de la translation à l'énergie interne peut être déduite comme suit :

$$\begin{aligned} U_{trans} &= N_A k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \\ &= RT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) \\ &= \frac{3}{2} RT \end{aligned} \quad (33)$$

De même, la capacité calorifique à volume constant est donnée par :

$$C_{V,trans} = \frac{\partial E_{trans}}{\partial T} = \frac{3}{2}R \quad (34)$$

IV.5.2 Contribution du mouvement électronique :

Pour la plupart des molécules, il n'y a pas de contribution de l'énergie électronique aux propriétés thermodynamiques à des températures ordinaires [14].

La fonction de partition électronique implique une somme sur les états quantiques électroniques (eq. 35). Ce sont les solutions de l'équation électronique de Schrödinger, c à d l'état fondamental et tous les états excités possibles [3]. Pour la plupart des molécules, la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états excités est considérable par rapport à $k_B T$ (les écarts des niveaux d'énergie électroniques sont très grands), ce qui signifie que seulement le premier terme (l'énergie de l'état fondamental) dans la sommation des fonctions de partition est important puisque la probabilité de population des états excités est essentiellement nulle à des températures normales [8,15].

$$q_{elect} = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \approx g_0 e^{-\varepsilon_0 / k_B T} \quad (35)$$

où g_i représente la dégénérescence du niveau d'énergie ε_i .

La fonction de partition électronique ne vaut pas nécessairement l'unité. Ceci même si E_0 est prise comme zéro car les états électroniques peuvent être dégénérés et g_0 n'égale pas à un. Ceci est vrai pour les molécules avec un nombre impair d'électrons, comme pour NO_2 , NO , Na et les halogènes monoatomiques, mais il est vrai aussi pour O_2 avec ses deux électrons non appariés [14].

L'entropie due au mouvement électronique pour un réactif est :

$$S_{elect} = R \left(\ln q_{elect} + T \left(\frac{\partial \ln q_{elect}}{\partial T} \right)_V \right) = R(\ln q_{elect} + 0) \quad (36)$$

Puisqu'il n'y a pas de termes dépendant de la température dans la fonction de partition, l'énergie interne et la capacité calorifique dues au mouvement électronique sont nulles.

$$U_{elect} = 0 \quad \text{et} \quad C_{V,elect} = 0 \quad (37)$$

IV.5.3 Contribution du mouvement de rotation :

L'énergie de rotation d'une molécule, de moment d'inertie I , dans le cadre du modèle du rotateur rigide, est donnée pour un niveau J par :

$$\varepsilon_j = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J=0, 1, 2, \dots \quad (38)$$

Les écarts entre les niveaux rotationnels sont négligeables devant $k_B T$. Par conséquent, la sommation peut être remplacée par une intégration [8,14]:

$$q_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_j / k_B T} \approx \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon_j / k_B T} dJ \quad (39)$$

$$q_{rot} = \sum_J (2J+1) \exp\left[-J(J+1)h^2 / 8\pi^2 I k_B T\right] \quad (40)$$

$$q_{rot} = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left[-J(J+1)h^2 / 8\pi^2 I k_B T\right] dJ \quad (41)$$

Il est connu de mettre la substitution,

$$\theta_{rot} = h^2 / 8\pi^2 I k_B \quad (42)$$

Où θ_{rot} est la température rotationnelle caractéristique.

Donc :

$$q_{rot} = \sum_J (2J+1) \exp\left[-J(J+1)\theta_{rot} / T\right] \quad (43)$$

C'est clair que θ_{rot} ne dépend que du moment d'inertie I .

$$q_{rot} = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp[-J(J+1)\theta_{rot}/T] dJ \quad (44)$$

En faisant la substitution $x = J(J+1)$ donc : $dx = (2J+1)dJ$

On obtient la relation :

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \quad (45)$$

Cependant, pour les molécules linéaires qui possèdent un centre de symétrie, par exemple N_2 ou $HC=CH$, J ne peut avoir toutes les valeurs possibles de l'intégral, il peut avoir soit toutes les valeurs impaires, soit toutes les valeurs paires. Ceci implique que la somme doit être divisée par deux. Pour généraliser l'expression précédente pour les molécules linéaires symétriques et asymétriques, on a :

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2 \sigma} \quad (46)$$

Où σ indice de symétrie est 2 pour une molécule diatomique linéaire homonucléaire et 1 pour une molécule diatomique linéaire hétéronucléaire.

Cet indice est égal à 2 pour H_2O et 3 pour NH_3 , comme le montre la *figure 2*.

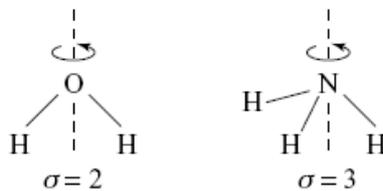


Figure 2 : Indice de symétrie des molécules H_2O et NH_3

Cet indice doit être calculé pour ne pas compter deux fois les configurations identiques [12]. Il indique le nombre des opérations de symétrie d'une molécule pour revenir à l'état initial [12]. Il peut être calculé à partir des paramètres géométriques structuraux de la molécule [10].

Tableau 2 : Nombre de symétrie rotationnelle pour les groupes ponctuels moléculaires.

Groupe ponctuel	σ
C_1	1
C_i	1
C_s	1
$C_{\infty v}$	1
$D_{\infty h}$	2
$S_n, n=2, 4, 6, \dots$	$n/2$
$C_n, n=2, 3, 4, \dots$	n
$C_{nh}, n=2, 3, 4, \dots$	n
$C_{nv}, n=2, 3, 4, \dots$	n
$D_n, n=2, 3, 4, \dots$	$2n$
$D_{nh}, n=2, 3, 4, \dots$	$2n$
$D_{nd}, n=2, 3, 4, \dots$	$2n$
T	12
T_d	12
O_h	24
I_h	60

Le calcul des moments d'inertie pour les molécules diatomiques est donné par la formule suivante :

$$I = \mu R^2 \quad (47)$$

Tel que : μ est la masse réduite et elle vaut :

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (48)$$

R : est la distance internucléaire

Pour les molécules linéaires polyatomiques (N_2O), on utilise la formule suivante [14]:

$$I = \sum_i m_i x_i^2 - \left(\frac{1}{M} \right) \left(\sum_i m_i x_i \right)^2 \quad (49)$$

M : masse molaire de la molécule

m : masse molaire des atomes

Pour une molécule polyatomique non linéaire, le moment d'inertie est donné par une matrice 3×3 [14].

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (50)$$

Sous sa forme développée [3,14]:

$$I = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i z_i & -\sum_i m_i y_i z_i & \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \quad (51)$$

Les moments d'inertie I_{xx} , I_{yy} et I_{zz} sont dits : principaux

Le **tableau 3** résume les différents types de symétrie des molécules en terme de rotation à l'aide du moment d'inertie [12, 14].

Tableau 3 : Les différents types de symétrie des molécules.

Type	Définition	Exemple
Toupie sphérique	$I_x = I_y = I_z$	$\text{CCl}_4, \text{CH}_4$
Toupie symétrique	$I_x = I_y \neq I_z$	$\text{C}_6\text{H}_6, \text{NH}_3$
Toupie asymétrique	$I_x \neq I_y \neq I_z$	$\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Linéaire	$0 = I_x \neq I_y = I_z = I$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
Planaire	$I_x + I_y = I_z$	C_6H_6

Pour une molécule polyatomique quelconque, les niveaux d'énergie de rotation ne peuvent pas être écrits sous une forme simple. Une bonne approximation, cependant, peut être obtenue à partir de la mécanique classique, ayant pour résultat la fonction de partition suivante :

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \quad (52)$$

Ici les I_i ($i=1, 2, 3$) sont les trois moments d'inertie correspondants aux trois axes.

L'indice de symétrie σ est l'ordre du sous-groupe de rotation dans le groupe ponctuel moléculaire, c à d le nombre des opérations de symétrie appropriées); pour H_2O c'est 2, pour NH_3 c'est 3, pour le benzène c'est 12, etc. La fonction de partition de rotation exige seulement des informations sur les masses atomiques et les positions (équation. 45), c à d la géométrie moléculaire.

La discussion de la rotation moléculaire peut être traitée en trois cas : atomes individuels, molécules polyatomiques linéaires et les molécules polyatomiques non linéaires.

- Pour un atome individuel, $q_{rot}=1$. Sachant que q_{rot} ne dépend pas de la température, les contributions de la rotation à l'énergie interne, à la capacité calorifique et à l'entropie sont toutes nulles.

- Pour une molécule linéaire, la fonction de partition de rotation est :

$$q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_{rot}} \right) \quad (53)$$

$$\text{où : } \theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}$$

I : est le moment d'inertie

Le **tableau 4** résume les températures de rotation θ_{rot} calculées à partir des données spectroscopiques pour quelques molécules diatomiques [16].

Tableau 4 : Les températures de rotation θ_{rot} .

Molécule	B (cm ⁻¹)	θ_{rot} (K)
N ₂	1,9987	2,875 7
NO	1,7048	2,452 9
O ₂	1,4457	2,080 1
F ₂	0,8828	1,270 2
³⁵ Cl ₂	0,24407	0,351 17
CO	1,9313	2,7788
H ₂	60,864	87,571
HD	45,6378	65,664
D ₂	30,442	43,800
HF	20,9557	30,151
HI	6,5108	9,367 7

où $B = \frac{h^2}{8\pi^2 cI}$, est le nombre d'onde rotationnelle.

La contribution à partir de l'enthalpie est :

$$H_{rot} = RT \quad (54)$$

La contribution de la rotation à l'entropie est :

$$\begin{aligned} S_{rot} &= R \left(\ln q_{rot} + T \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)_V \right) \\ &= R \left(\ln q_{rot} + T \left(\frac{1}{T} \right) \right) \\ &= R(\ln q_{rot} + 1) \end{aligned} \quad (55)$$

La contribution de la rotation à l'énergie interne est :

$$\begin{aligned}
 U_{rot} &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)_V \\
 &= RT^2 \left(\frac{1}{T} \right) \\
 &= RT
 \end{aligned} \tag{56}$$

et la contribution à la capacité calorifique est :

$$\begin{aligned}
 C_{rot} &= \left(\frac{\partial E_{rot}}{\partial T} \right) \\
 &= R
 \end{aligned} \tag{57}$$

-Dans le cas général des molécules polyatomiques non linéaires, la fonction de partition est :

$$q_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^{3/2}}{(\theta_{rot,x} \theta_{rot,y} \theta_{rot,z})^{1/2}} \right) \tag{58}$$

Etant donné que $\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) = \frac{3}{2T}$, l'entropie pour cette fonction de partition peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 S_{rot} &= R \left(\ln q_{rot} + T \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)_V \right) \\
 &= R \left(\ln q_{rot} + \frac{3}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{59}$$

et la contribution à l'enthalpie est :

$$\begin{aligned}
 H_{rot} &= RT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) + RTV(0) \\
 &= \frac{3}{2} RT \\
 H_{rot} &= \frac{3}{2} RT
 \end{aligned} \tag{60}$$

Finalement, la contribution à l'énergie interne est :

$$\begin{aligned}
 U_{rot} &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)_V \\
 &= RT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) \\
 &= \frac{3}{2} RT
 \end{aligned}
 \tag{61}$$

et la contribution à la capacité calorifique est :

$$\begin{aligned}
 C_{rot} &= \left(\frac{\partial E_{rot}}{\partial T} \right)_V \\
 &= \frac{3}{2} R
 \end{aligned}
 \tag{62}$$

IV.5.4 Contribution du mouvement de la rotation interne :

Dans le paragraphe précédent, on a considéré, pour expliquer la rotation, le modèle du rotateur rigide. Ainsi, plusieurs molécules ne répondent pas à cette approximation, mais montrent des rotations internes autour des liaisons simples σ . Le groupement méthyl du toluène, par exemple, est complètement libre pour effectuer des rotations autour de la liaison qui le lie avec le cycle aromatique. De même, la rotation autour de la liaison C-C dans l'éthylène est aussi possible, mais elle est plus rétrécie à cause de la proximité des deux groupements méthyliques.

La présence des groupements rotateurs libres, réduit le nombre de modes de vibration par 1, donc la contribution du mode vibrationnel manquant aux fonctions d'état thermodynamiques sera remplacée par celle de la rotation libre, qui a sa propre fonction de partition q_{ir} .

Quand les groupements rotateurs et le reste de la molécule, ont tous les deux au moins trois axes de rotation interne, la fonction de partition est ainsi déterminée par la température et le moment réduit d'inertie, I_{ir} , défini comme [14] :

$$I_{ir} = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}
 \tag{63}$$

Où I_1 et I_2 sont les moments d'inertie pour les deux fragments de la molécule (les deux toupies coaxiales dépendent l'un de l'autre dans la rotation).

Pour chaque fragment, la fonction de partition, q_{ir} , est donnée :

$$q_{ir} = \frac{(8\pi^3 I_{ir} k_B T)^{1/2}}{\sigma_{ir} h} \quad (64)$$

où σ_{ir} est le nombre de rotations complètes autour de l'axe de rotation. Ainsi, le σ_{ir} pour la molécule Cl_3CCH_3 est 3.

IV.5.5 Contribution du mouvement de vibration :

Dans la plupart des cas, les atomes vibrent : dans les molécules, les solides, et sur les surfaces. Comme une première approximation, on suppose que les atomes sont liés l'un à l'autre par un ressort. C'est le modèle de l'oscillateur harmonique [13]. Considérons une particule de masse m libre de mouvoir le long de l'axe x . Elle est soumise à la force du ressort autour de la position $x=0$. Si la constante de force est k , l'énergie potentielle sera [13]: $E(x) = kx^2 / 2$

Les vibrations moléculaires peuvent être décrites sur la base de ce modèle. Le développement de l'énergie, en série de Taylor, en fonction des coordonnées nucléaires autour de la géométrie d'équilibre s'écrit, pour une molécule diatomique, comme suit [3,13]:

$$E(R) = E(R_0) + \frac{dE}{dR}(R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dR^2}(R - R_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3E}{dR^3}(R - R_0)^3 + \dots \quad (65)$$

R : est la distance internucléaire R

Le premier terme peut être pris comme zéro, puisque c'est juste le point zéro pour l'énergie. Le deuxième terme (le gradient) disparaît puisque le développement est autour de la géométrie d'équilibre. En gardant juste le terme le plus faible non nul résultant de l'approximation harmonique, on obtient :

$$E(\Delta R) \cong \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dR^2} \Delta R^2 = \frac{1}{2} k \Delta R^2 \quad (66)$$

Où k est la constante de force.

L'équation de Schrödinger correspondante à l'oscillateur harmonique quantique est [13]:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = \varepsilon_v \psi(x) \quad (67)$$

En réarrangeant cette équation, on aura :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \left(\frac{1}{a^4}\right) x^2 \psi = -\left(\frac{2\varepsilon_v}{a^4 k}\right) \psi \quad (68)$$

$$\text{Où : } a^4 = \hbar^2 / (4\pi^2 m k)$$

Les niveaux d'énergie obtenus à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger pour un oscillateur harmonique unidimensionnel (système diatomique) sont donnés par :

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad n=0,1,2,\dots$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (69)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

μ est la masse réduite.

Contrairement aux niveaux d'énergie de translation et de rotation, l'espacement entre les niveaux d'énergie de vibration est comparable à $k_B T$ pour les températures autour de 300 K, et la sommation pour le q_{vib} ne peut pas être remplacée par une intégration. En raison de l'espacement régulier, cependant, l'addition infinie peut être écrite dans une forme fermée (close) :

$$\begin{aligned}
 q_{vib} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/k_B T} = e^{-h\nu/2k_B T} + e^{-3h\nu/2k_B T} + e^{-5h\nu/2k_B T} + \dots \\
 &= e^{-h\nu/2k_B T} (1 + e^{-h\nu/k_B T} + e^{-2h\nu/k_B T} + \dots) \\
 &= e^{-h\nu/2k_B T} (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)
 \end{aligned}
 \tag{70}$$

Où : $x = e^{-h\nu/k_B T}$

La température vibrationnelle caractéristique peut être définie comme :

$$\theta_{vib} = h\nu/k_B
 \tag{71}$$

Le **tableau 5** résume les températures de vibration θ_{vib} calculées à partir des données spectroscopiques pour quelques molécules diatomiques [16].

Tableau 5 : Les températures de vibration θ_{vib} calculées à partir des données spectroscopiques.

Molécule	$\tilde{\nu}_{vib}$ (cm ⁻¹)	θ_{vib} (K)
N ₂	2358,07	3393
NO	1904	2740
O ₂	1580,361	2274
F ₂	801,8	1154
³⁵ Cl ₂	559,71	805.3
CO	2169,8233	3122
H ₂	4400,39	6331
HD	3811,924	5485
D ₂	3118,46	4487
HF	4138,32	5954
HI	2308,09	3321

$$\tilde{\nu}_{vib} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

où $\tilde{\nu}_{vib}$ est le nombre d'onde, c la célérité et λ la longueur d'onde.

En utilisant le développement [12,13],

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + \dots = (1 - x)^{-1} \quad \text{pour } 0 < |x| < 1
 \tag{72}$$

la fonction de partition de vibration peut être écrite sous la forme,

$$q_{vib} = \prod_{i=1}^{3N_{atomes}-6(5)} \frac{e^{-h\nu_i/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \quad (73)$$

et l'énergie comme,

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^{3N_{atomes}-6(5)} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \quad (74)$$

Les fréquences de vibration sont nécessaires pour le calcul de q_{vib} , et peuvent être obtenues à partir de la matrice de la constante de force et des masses atomiques.

Les contributions de la fonction de partition de vibration à l'entropie, à l'énergie interne et à la capacité calorifique à volume constant sont composées d'une somme (ou produit) des contributions de chaque mode de vibration, K . Seuls les modes réels sont considérés (les modes avec des fréquences imaginaires sont ignorés). Chacun des $3N-6$ atomes (ou $3N-5$ atomes pour les molécules linéaires) modes a une température de vibration caractéristique,

$$\theta_{vib,k} = h\nu_k / k_B \quad (75)$$

Il y a deux méthodes pour calculer la fonction de partition tout dépend du choix du zéro de l'énergie :

- Soit le bas du puits de l'énergie potentielle internucléaire.
- Soit le premier niveau vibrationnel.

Si on choisit le bas du puits de potentiel (BOT) comme point de référence zéro, la contribution de la fonction de partition à partir d'un mode vibrationnel donné est :

$$q_{vib,k} = \frac{e^{-\theta_{vib,k}/2T}}{1 - e^{-\theta_{vib,k}/T}} \quad (76)$$

et la fonction de partition globale est :

$$q_{vib,k} = \prod_k \frac{e^{-\theta_{vib,k}/2T}}{1 - e^{-\theta_{vib,k}/T}} \quad (77)$$

Si on choisit le premier niveau de l'énergie vibrationnelle comme l'énergie zéro ($V=0$), la fonction de partition pour chaque niveau vibrationnel est :

$$q_{vib,k} = \frac{1}{1 - e^{-\theta_{vib,k}/T}} \quad (78)$$

et la fonction de partition de vibration globale est :

$$q_{vib,k} = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\theta_{vib,k}/T}} \quad (79)$$

Le programme Gaussian utilise le bas du puits comme énergie zéro (BOT) pour déterminer les autres quantités thermodynamiques, mais il affiche également la fonction de partition $V=0$.

On note que la seule différence entre les deux méthodes est le facteur supplémentaire $\theta_{v,k}/2$, (qui est l'énergie vibrationnelle au point zéro) dans l'équation de l'énergie interne E_v .

Dans les expressions de l'entropie et de la capacité calorifique, ce facteur disparaît quand on dérive par rapport à la température (T).

La contribution de la vibration à l'enthalpie est :

$$H_{vib,k} = R \sum_{i=1}^{3N-6(7)} \left(\frac{h\nu_i}{2k} + \frac{h\nu_i}{k} \frac{1}{e^{-h\nu_i/k_B T} - 1} \right) \quad (80)$$

De même, la contribution de la vibration à l'entropie est :

$$S_{vib} = R \left(\ln q_{vib} + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right) \quad (81)$$

La contribution de la vibration moléculaire à l'énergie interne est :

$$U_{vib} = R \sum_k \theta_{vib,k} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_{vib,k}/T} - 1} \right) \quad (82)$$

Finalement, la contribution de la capacité calorifique à volume constant est :

$$C_{vib} = R \sum_k e^{\theta_{vib,k}/T} \left(\frac{\theta_{vib,k}/T}{e^{\theta_{vib,k}/T} - 1} \right)^2 \quad (83)$$

IV.6 La fonction de partition totale :

Les atomes et les molécules peuvent stocker l'énergie utilisant leurs différents degrés de liberté. Pour calculer les propriétés thermodynamiques, nous avons besoin de la fonction de partition totale, q , qui est le produit des termes [13]:

$$q = q_{translation} \times q_{rotation} \times q_{rotation-int\ interne} \times q_{vibration} \times q_{electronique} \quad (84)$$

$$\begin{array}{ccccccc} q_{trans} & > & q_{rot} & > & q_{int-rot} & > & q_{vib} & > & q_{elect} \\ 10^{30} & & 10-10^3 & & 1-10 & & 1-10 & & \end{array}$$

Par exemple, pour une molécule diatomique linéaire avec $q_{el}=1$, on aura :

$$q = \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \times V \times \left[\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right] \times \left[\frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \right] \quad (85)$$

Tableau 6 : Les expressions des fonctions de partition et leurs ordres de grandeur [6].

Mouvement	Degré de liberté	Fonction de partition	Ordre de grandeur
Translation (par unité de volume)	3	$(2\pi m k_B T)^{1/2} / h^3$	$10^{24}-10^{25}$
Rotation d'une molécule linéaire	2	$8\pi^2 I k_B T / \sigma h^2$	$10-10^2$
Rotation d'une molécule non linéaire	3	$8\pi^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{1/2} (k_B T)^{3/2} / \sigma h^3$	10^2-10^3
Rotation interne	1	$(8\pi^2 I k_B T)^{3/2} / \sigma h$	1-10
Vibration (mode normal)	1	$(1 - e^{-h\nu/k_B T})^{-1}$	1-10

Le *tableau 7*, montre à titre de comparaison les valeurs de l'entropie pour quelques molécules calculées à partir de la thermodynamique statistique et celles mesurées par calorimétrie.

Tableau 7 : Les valeurs de l'entropie calculées à partir de la thermodynamique statistique et mesurées expérimentalement.

Molécule	Entropie statistique (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Entropie expérimentale (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ne ^a	146,22	146,0
Ar ^a	154,74	155,0
N ₂ ^b	191,50	192,05
O ₂ ^b	209,19	205,45
Cl ₂ ^a	222,95	223,1
HCl ^a	186,68	186,0
HBr ^a	198,48	199,0
NH ₃ ^b	192,34	192,09
CO ₂ ^a	213,64	214,00
CH ₃ Cl ^b	234,22	234,05
CH ₃ Br ^a	243,0	242,0
CH ₃ NO ₂ ^b	275,01	275,01
C ₂ H ₄ ^b	219,33	219,58
Cyclopropane ^b	227,02	226,65
Benzène ^b	269,28	269,70
Toluène ^b	320,83	321,21

(a) voir référence [17]

(b) voir référence [18]

Références du chapitre IV :

- [1] C. Lhuillier, *Cours de Physique Statistique*, Chap. 1, p 7 (2004).
- [2] P. Vogel, *Chimie organique : méthodes et modèles*, De Book Université (1997).
- [3] (a) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons, England, p 302 (2007).
- (b) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, England, p 428 (2007).
- [4] N. E. Henriksen, F. Y. Hansen, *Theories of Molecular Reaction Dynamics: The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics*, Oxford University Press Inc., New York (2008).
- [5] C. Lhuillier, *Cours de Physique Statistique*, Chap. 4, p 37 (2004).
- [6] Santosh K. Upadhyay, *Chemical kinetics and reaction dynamics*, Springer, Chap. 4, p 80 (2006).
- [7] L. K. Nash, *Elements of statistical thermodynamics*, Dover Publications, Inc. 2nd Edition, Chap 2 and 3, p 37-64 (1974).
- [8] B. Linder, *Thermodynamics and introductory statistical mechanics*, John Wiley & Sons, Inc. Chap. 15, p 150 (2004).
- [9] J. W. Ochterski, Ph. D, *Thermochemistry in Gaussian*. help@gaussian.com, (2000).
- [10] C. J. Cramer, *Essential of computational chemistry: Theories and Models*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Ltd. (2004).
- [11] A. R. Leach, *Molecular Modelling Principles and Applications*, 2nd edition, Prentice-Hall ed. 2nd edition, (2001).
- [12] N. M. Laurendeau, *Statistical thermodynamics: fundamentals and applications*, Cambridge University Press (2005).
- [13] K. A. Dill, S. Bromberg, *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology*, ed. Garland Science (2003).
- [14] V. N. O. Smith. *Elementary Statistical Thermodynamics. A Problems Approach*, Plenum Press, New York (1982).
- [15] M. D. Nelaine, *Computational Studies on Topics of Environmental Interest: From Kinetics to Excited States*, Doctorate Thesis, (2000).
- [16] C. S. Helrich, *Modern thermodynamics with statistical mechanics*, Springer, Chap. 9, p 189 (2009).

- [17] R. S. Berry, S.A. Rice, J. Rosse, *Physical Chemistry*, Wiley, New York, (1980).
- [18] W. Kauzmann, *Thermodynamics and Statistics*, W. A. Benjamin Inc, New York, (1967); E. F. Westrum, J. P. McCullough, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Ed. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger, Interscience, New York, Chap. 1 (1963); D. D. Wagman et al., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards Technical Note, 270-1, Washington, DC, (1965).

CHAPITRE V

APPLICATIONS, RESULTATS ET
DISCUSSION

Introduction :

Les réactions chimiques de type atmosphérique possèdent des caractéristiques d'importance capitale pour l'environnement. Les réactions de $O(^3P)$ avec les oléfines, en particulier, sont d'une grande importance non seulement dans la chimie de l'atmosphère mais aussi dans plusieurs domaines tels que l'activation métabolique des hydrocarbures cancérogènes, la compréhension des processus de combustion et des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures. Il est donc fondamental de comprendre les facteurs qui induisent les différents types de sélectivité et ainsi pouvoir les contrôler. Les réactions atmosphériques des alcènes avec l'oxygène triplet sont caractérisées par l'addition principalement sur le carbone le moins substitué de la double liaison et donnent lieu à plusieurs produits. Pour bien comprendre le mécanisme d'une réaction chimique ainsi les effets des différentes conditions expérimentales et pour fournir des précieuses interprétations et prédictions aux expérimentateurs, plusieurs approches théoriques ont été proposées et utilisées avec grand succès :

- (i) Le calcul des barrières d'activation
- (ii) Le calcul des enthalpies de réaction et d'activation
- (iii) Prédiction et explication du contrôle thermodynamique et cinétique des produits obtenus
- (iv) Le calcul des enthalpies libres
- (v) Le calcul des densités électroniques
- (vi) Les indices de Fukui

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier la régiosélectivité, le contrôle thermodynamique et cinétique et le mécanisme réactionnel de quelques réactions atmosphériques pour lesquelles les données expérimentales sont disponibles.

Dans notre travail :

- Nous avons utilisé la méthodes MP2 et CBS
- Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés à l'aide de l'interface graphique du programme GaussView.

- Les optimisations des géométries d'équilibre ont été effectuées avec le programme Gaussian 03.
- Les indices de réactivité (indices de Fukui) ont été calculés en utilisant les populations électroniques calculées avec les analyses de population de Mulliken (MPA), l'analyse de population naturelle (NPA).
- La localisation des états de transition a été confirmée par l'existence d'une et une seule fréquence imaginaire dans la matrice hessienne. Les géométries des états de transition ont été visualisées à l'aide du programme GaussView. L'animation des vibrations correspondant aux fréquences imaginaires avec GaussView montre bien que ces vibrations correspondent au sens de formation/rupture des liaisons.

Quatre applications ont été effectuées dans le cadre de cette thèse :

Application 1 : « L'étude de la régiosélectivité de l'addition de l'oxygène triplet sur les oléfines substituées »

Application 2 : « Réaction du trans-but-2-ène avec l'oxygène triplet »

Application 3 : « Réaction du cis-but-2-ène avec l'oxygène triplet »

Application 4 : « Réaction du n-butène avec l'oxygène triplet »

V.1. APPLICATION I :

**Etude théorique de la régiosélectivité de l'addition de
l'atome d'oxygène triplet O(³P) sur les alcènes
substitués**

APPLICATION I

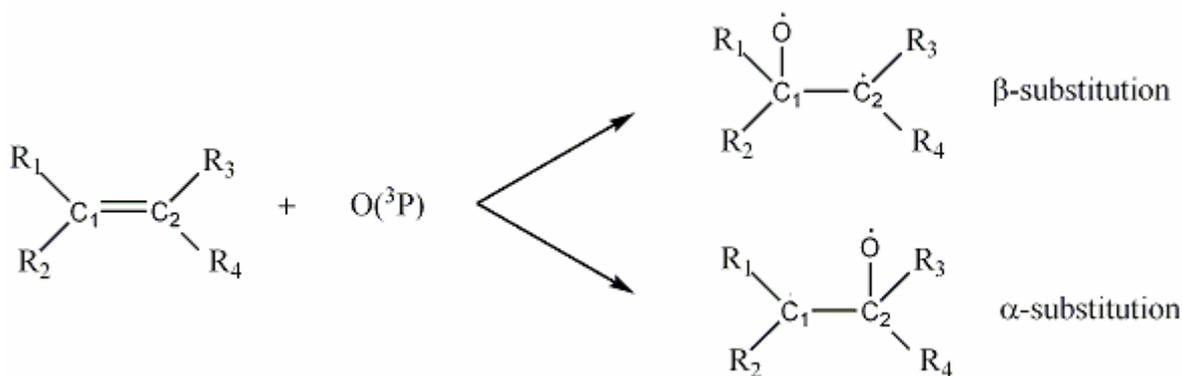
Etude théorique de la régiosélectivité de l'addition de l'atome d'oxygène triplet $O(^3P)$ sur les alcènes substitués

Résumé

Une étude théorique de la réactivité et de la régiosélectivité de l'addition de l'atome d'oxygène triplet $O(^3P)$ sur une série d'alcènes substitués a été réalisée en utilisant la méthode PMP2/6-311++G(d,p). Deux chemins réactionnels, principalement, l'addition sur le carbone substitué (site α) et l'addition sur le carbone non substitué (site β), ont été étudiés. Nos calculs montrent que les produits de l'addition β sont favorisés cinétiquement ; tandis que les produits de l'addition α sont favorisés thermodynamiquement. La régiosélectivité (α vs. β) de l'addition du $O(^3P)$ sur la double liaison carbone-carbone est prédit par le moyen des énergies relatives des états de transition localisés et, aussi, par le calcul des densités de spin des réactifs à l'état triplet ($^3\pi\pi^*$) et des indices de Fukui correspondant à l'attaque radicalaire des alcènes.

1. Introduction :

Les composés insaturés possédant une liaison carbone-carbone double réagissent avec divers espèces actives dans l'atmosphère, tels que les radicaux OH et NO_3 , les molécules O_3 , les atomes Cl et O [1-4]. Plus d'attention a été accordée aux réactions de l'oxygène triplet, noté $O(^3P)$, avec les oléfines pour leur importance dans la compréhension des processus de combustion et les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures [5, 6]. Selon Cvetanović [6,7], l'atome $O(^3P)$, une fois mis en réaction avec des oléfines, s'additionne en premier lieu sur l'un des atomes de carbone oléfinique pour donner un biradical triplet, qui est une étape essentielle de la dégradation atmosphérique des composés insaturés (Schéma 1).



Réaction #	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	H	H	H	Me
2	H	H	H	CF ₃
3	H	H	Me	Me
4	H	H	H	Et
5	H	H	Me	Et
6	H	H	H	i-Propyl

Schéma 1 : Les deux voies possibles d'addition du O(³P) sur la double liaison carbone-carbone.

L'addition radicalaire des alcènes a été largement étudiée, car elle est un outil puissant de synthèse pour la formation des liaisons intermoléculaires. De nombreuses études expérimentales et théoriques consacrées aux additions radicalaires sur les alcènes asymétriques substitués peuvent être trouvées dans la littérature [8-23]. La voie normale est l'attaque radicalaire, essentiellement, sur l'atome de carbone le moins substitué, à savoir la position β, bien que l'attaque radicalaire sur la position α soit aussi observée expérimentalement [24-26].

En utilisant des approches théoriques, Sekusak et al. [27] ont étudié la réactivité et la régiosélectivité de l'addition du radical hydroxyle sur les éthylènes halogénés et ont constaté que l'attaque des radicaux a lieu préférentiellement sur le site non substitué. Récemment, El-Nahas et al. [28] ont étudié théoriquement la réactivité et la régiosélectivité relatives des éthylènes et propènes halogénés envers le radical OH et l'atome O(³P), et ont constaté que les produits d'addition β sont cinétiquement plus favorisés, tandis que les produits d'addition α sont thermodynamiquement plus favorisés.

Notre objectif dans ce travail est de réaliser une étude théorique d'addition des atomes $O(^3P)$ sur une série de composés du propène substitué et du but-1-ène (**Schéma 1**). Les dits alcènes sont asymétriques et par conséquent deux voies réactionnelles peuvent être envisagées:

- i) addition du $O(^3P)$ sur l'atome de carbone substitué de la double liaison,
- ii) addition du $O(^3P)$ sur l'atome de carbone non substitué de la double liaison.

Le contrôle cinétique des additions a été mis en évidence par le calcul des enthalpies libres d'activation de Gibbs correspondant aux deux voies de la réaction tandis que le contrôle thermodynamique des additions a été prédit par le calcul des enthalpies libres de Gibbs de réaction des deux additions. La sélectivité du site d'addition, α ou β , du $O(^3P)$ sur la double liaison carbone-carbone est prédite par le calcul de la différence des énergies d'activation et des densités de spin de Mulliken des alcènes à l'état triplet et également par le calcul des indices de Fukui correspondant à l'attaque radicalaire sur les sites α et β .

Dans ce qui suit, on se propose de rationaliser la régiosélectivité de cette addition par le calcul des densités de spin et des indices statiques de réactivité dérivant des concepts de la DFT.

2. Méthodologie des calculs :

Les calculs ab initio ont été réalisés avec le programme Gaussian 03 [29] en utilisant la théorie des perturbations de Møller-Plesset du deuxième ordre [30] et la base 6-311++G(d,p). Nous avons effectué des optimisations de géométrie pour les réactifs, les produits et les états de transition (TS) pour l'addition de l'atome $O(^3P)$ sur les alcènes. Les méthodes RMP2 et UMP2 ont été utilisées pour les systèmes ouverts et fermés, respectivement. La contamination de spin des systèmes ouverts était petite. Pour les radicaux doublets et les biradicaux triplets, les valeurs moyennes de spin total S^2 étaient moins de 0,76 et 2,01 respectivement, après annihilations de spin. Pour les états de transition, la contamination de spin a été légèrement plus grande, mais toutes les valeurs de S^2 étaient inférieures à 0,76 et 2,01 après annihilations de

spin. Pour chaque point stationnaire, nous avons effectué des calculs de fréquences et avons examiné les modes de vibration en utilisant le programme GaussView.

Les densités de spin de Mulliken [31] et les indices de Fukui ont été calculés afin de prédire la régiosélectivité de l'attaque radicalaire. La fonction de Fukui est définie comme étant la première dérivée de la densité électronique d'un système $\rho(r)$ par rapport au nombre N d'électrons à un potentiel externe constant $v(r)$ [32] :

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N$$

En utilisant les dérivées de gauche et de droite par rapport au nombre d'électrons, les fonctions de Fukui électrophile et nucléophiles pour un site k dans une molécule peuvent être définies [33]:

$$f_k^+ = [\rho_k(N+1) - \rho_k(N)] \quad \text{pour une attaque nucléophile}$$

$$f_k^- = [\rho_k(N) - \rho_k(N-1)] \quad \text{pour une attaque électrophile}$$

$$f_k^0 = [\rho_k(N+1) + \rho_k(N-1)]/2 \quad \text{pour une attaque radicalaire}$$

Où $\rho_k(N)$, $\rho_k(N-1)$ et $\rho_k(N+1)$ sont les grosses populations électroniques du site k dans les systèmes neutre, cationique, et anionique, respectivement.

3. Résultats et discussions :

Le *tableau 1* résume les longueurs de liaison des réactifs, états de transition et des produits biradicalaires optimisés au niveau MP2/6-311++G(d,p) correspondant à l'addition de l'atome O(³P) sur une série d'alcènes substitués.

Tableau 1 : Longueurs de liaison des réactifs, états de transition et des produits biradicalaires optimisés au niveau MP2/6-311++G(d,p)

#	Substrat	Etat de Transition		Produit		
		α -Addition	β -Addition	α -Addition	β -Addition	
1	C1-C2	1,341	1,352	1,350	1,490	1,492
	C2-C3	1,502	1,504	1,495	1,556	1,492
	C-O		1,977	1,970	1,384	1,390
2	C1-C2	1,337	1,347	1,349	1,489	1,493
	C2-C3	1,493	1,506	1,493	1,547	1,487
	C-F	1,349	1,341	1,345	1,337	1,347
	C-O		1,949	1,940	1,388	1,387
3	C1-C2	1,344	1,355	1,351	1,496	1,494
	C2-C3	1,506	1,507	1,500	1,557	1,497
	C2-C4	1,506	1,507	1,500	1,532	1,497
	C-O		1,987	1,970	1,390	1,400
4	C1-C2	1,342	1,353	1,351	1,495	1,494
	C2-C3	1,505	1,508	1,499	1,534	1,497
	C3-C4	1,527	1,527	1,527	1,529	1,536
	C-O		1,977	1,967	1,388	1,389
5	C1-C2	1,345	1,355	1,351	1,552	1,495
	C2-C3	1,508	1,508	1,501	1,496	1,496
	C2-C4	1,509	1,511	1,503	1,537	1,498
	C4-C5	1,535	1,535	1,537	1,530	1,541
	C-O		1,986	1,973	1,399	1,393
6	C1-C2	1,343	1,353	1,351	1,489	1,494
	C2-C3	1,507	1,510	1,501	1,578	1,498
	C3-C4	1,527	1,536	1,527	1,528	1,537
	C3-C5	1,536	1,528	1,537	1,527	1,531
	C-O		1,976	1,963	1,379	1,388

L'addition de l'atome O(³P) sur la double liaison carbone-carbone conduit à un changement de l'hybridation des atomes de carbone des alcènes, les atomes de carbone de la double liaison hybridés sp² deviennent hybridés sp³. En allant des alcènes aux radicaux, la longueur de liaison augmente et par conséquent, les liaisons carbone-carbone sont plus longues pour les produits biradicalaires en comparaison avec les alcènes. Par exemple, l'addition radicalaire du O(³P) sur le but-1-ène allonge la liaison carbone-carbone de 1,342 Å à 1,495 Å et 1,494 dans les produits α et β , respectivement. On note que les liaisons C1-C2 des produits α sont plus longues que

celles des produits β . Inversement, les liaisons C-O des produits α sont les plus courtes.

Dans le *tableau 2* et *tableau 3*, sont reportées les énergies libres de Gibbs (ΔG) absolues et relatives des états de transition (TSs) et des produits correspondant aux deux voies de réaction (α/β) de l'addition de l'atome d'oxygène triplet sur les alcènes.

Tableau 2 : Enthalpies libres PMP2/6-311++G(d,p) (en u.a) des réactifs et états de transition (Enthalpie libre de l'atome O(3P) est 74,93832 u.a) et les différences d'énergie sont en kcal/mol.

#	Réactifs	Etat de Transition			
		α -addition	ΔG_{α}	β -addition	ΔG_{β}
1	-117,4915302	-192,4086443	13,30	-192,4099393	12,49
2	-414,777237	-489,6893449	16,45	-489,6919649	14,80
3	-156,6670143	-231,5847702	12,90	-231,5870102	11,50
4	-156,6595352	-231,5767519	13,24	-231,5780612	12,42
5	-195,8356599	-270,7537002	12,72	-270,7552471	11,75
6	-195,8318451	-270,7492644	13,11	-270,7501443	12,56

Tableau 3 : Enthalpies libres PMP2/6-311++G(d,p) (en u.a) des réactifs et des produits (Enthalpie libre de l'atome O(3P) est 74,93832 u.a) et les différences d'énergie sont en kcal/mol.

#	Réactifs	Produits			
		α -addition	ΔG_{α}	β -addition	ΔG_{β}
1	-117,4915302	-192,449703	-12,46	-192,449738	-12,48
2	-414,777237	-489,724678	-5,73	-489,731709	-10,14
3	-156,6670143	-231,624228	-11,86	-231,623233	-11,23
4	-156,6595352	-231,618591	-13,01	-231,617534	-12,35
5	-195,8356599	-270,793386	-12,18	-270,791524	-11,01
6	-195,8318451	-270,790506	-12,77	-270,790775	-12,94

La comparaison entre les deux additions α et β est assez intéressante:

i) Les deux additions α et β de l'atome d'oxygène sont très exothermiques ($\Delta H < 0$) et la variation ΔG de la réaction est de -13,01 à -5,73 kcal/mol.

Les valeurs d'enthalpie libre PMP2 n'indiquent pas une tendance stable en comparant la stabilité thermodynamique des produits d'addition α et β .

ii) Les TSs correspondant à l'addition β sont plus basses en énergie par rapport aux TSs α . La différence d'énergie est de 0,55 kcal/mol (pour la *réaction* #6) à 1,64 kcal/mol (pour la *réaction* #2). Par conséquent, les additions β sont plus favorisées cinétiquement que les additions α pour toutes les réactions étudiées.

Afin de confirmer la régiosélectivité d'additions du $O(^3P)$ sur les alcènes substitués, nous avons calculé les densités de spin de Mulliken (MSD) correspondant aux deux sites α et β des alcènes à l'état triplet [27,34-36]. MSD est définie comme la différence des charges de Mulliken des électrons de spin +1/2 et -1/2. La somme de spin est égale au spin total du système.

La somme sur les densités de spin de Mulliken est égale au spin total du système. L'importance des densités de spin relatives à l'état triplet dans la direction de la régiochimie pour l'addition radicalaire peut être rationalisée en considérant le modèle du diagramme de corrélation d'état (SCD) [34]. Les principales interactions électroniques pendant l'addition radicalaire sur une double liaison peuvent être décrites comme les interactions de la densité de spin entre les radicaux et les molécules d'alcène. Pour l'alcène, l'état triplet $^3\pi\pi^*$ est décrit avec un électron non apparié sur chaque atome de carbone.

La substitution perturbe la symétrie de la densité de spin électronique et l'atome de carbone avec une densité de spin élevée sera plus réactif envers l'addition radicalaire. Les structures optimisées au niveau de calcul MP2/6-311++G(d,p) des réactifs, états de transition et produits radicalaires pour les réactions du propène **1**, 3,3,3-trifluoropropène **2** et 2-méthylpropène **3** sont représentées dans la *figure 1*.

De même, les structures optimisées au niveau de calcul MP2/6-311++G(d,p) des réactifs, états de transition et produits radicalaires pour les réactions du but-1-ène **4**, 2-méthylbut-1-ène **5** et 3-méthylbut-1-ène **6** sont représentées dans la *figure 2*.

Figure 1 : Les structures optimisées des réactifs, états de transition et produits au niveau MP2/6-311++G(d,p).

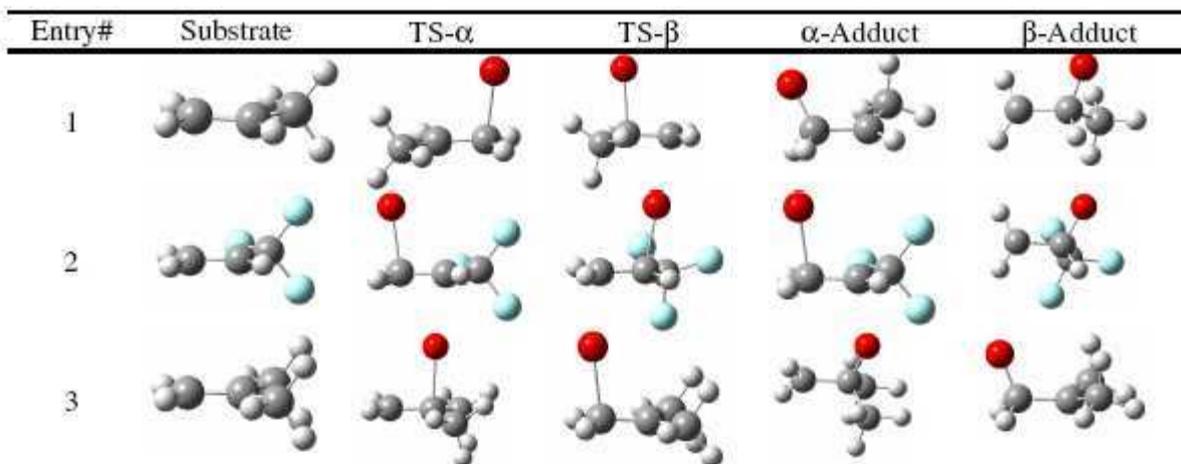
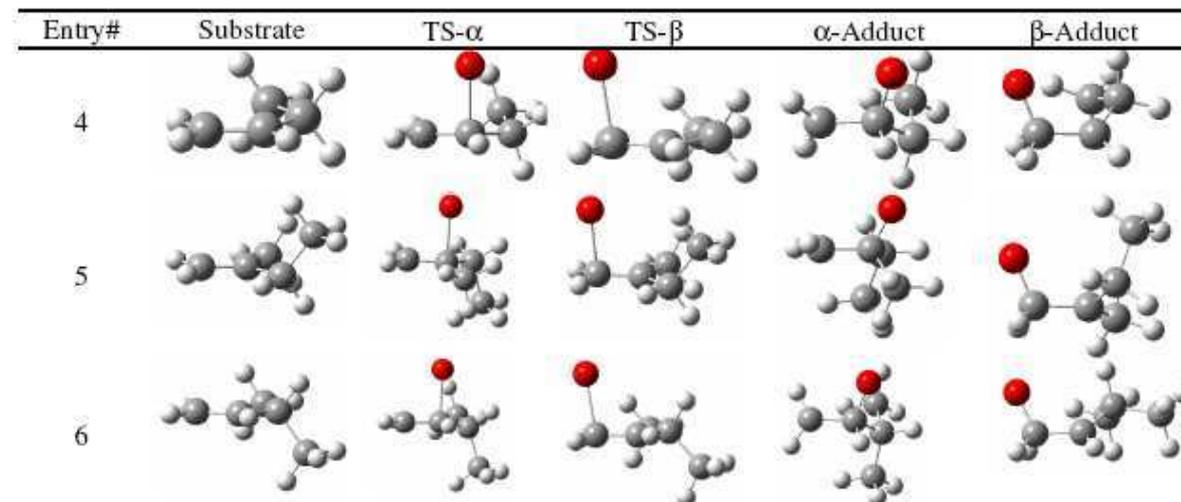


Figure 2 : Les structures optimisées des réactifs, états de transition et produits au niveau MP2/6-311++G(d,p).



Selon la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO), les principales interactions orbitales à l'état de transition prennent lieu entre les orbitales π et π^* de l'alcène et la SOMO de l'atome O(3P). Les densités de spin correspondant aux sites α et β de l'état $^3\pi\pi^*$ des alcènes sont données dans le *tableau 4*.

Il s'avère que la densité de spin du site β est plus grande que celle du site α pour tous les alcènes à l'état triplet, indiquant que l'attaque radicalaire de l'atome O(3P) est plus favorisée sur le site β .

Tableau 4 : Les densités de spin relatives à l'état $^3\pi\pi^*$ et les valeurs des fonctions de Fukui. Les valeurs maximales sont en gras.

Substrat	Densité de spin à l'état $^3\pi\pi^*$	f^+		f^-		f^0		
		MPA	NPA	MPA	NPA	MPA	NPA	
1	C(α)	1,0810	0,1072	0,2351	0,2583	0,3864	0,1828	0,3108
	C(β)	1,2910	0,5921	0,6817	0,2393	0,2773	0,4157	0,4795
2	C(α)	1,1115	0,4078	0,4978	0,1347	0,2232	0,2713	0,3603
	C(β)	1,3235	0,2334	0,3755	0,3496	0,4558	0,2915	0,4156
3	C(α)	0,9659	3,8348	0,0089	0,0775	0,1323	1,9562	0,0706
	C(β)	1,3482	-1,8952	0,0941	0,2122	0,4646	-0,8415	0,2793
4	C(α)	1,0622	-0,0215	-0,0265	0,3734	0,6515	0,1759	0,3125
	C(β)	1,1678	0,8177	0,7988	-0,0035	-0,0684	0,4071	0,3652
5	C(α)	0,9675	-0,3945	-0,0364	0,1690	0,6234	-0,1127	0,2935
	C(β)	1,3347	0,9646	0,8639	0,0481	-0,0846	0,5063	0,3896
6	C(α)	1,2442	0,6644	0,7199	0,3974	0,6624	0,5309	0,6912
	C(β)	1,2724	-0,0167	-0,0503	0,0056	-0,0860	-0,0055	-0,0681

La régiosélectivité de l'addition des atomes O(3P) sur les alcènes substitués est également rationalisée par le moyen des indices de Fukui, f^0 , correspondant à l'attaque radicalaire. Les valeurs des indices de Fukui correspondant à l'attaque radicalaire des sites α et β sont résumées dans le *tableau 4*.

Les densités électroniques sont calculées en utilisant les analyses de population de Mulliken (MPA) et naturelle (NPA). Les valeurs des indices de Fukui correspondant aux sites β sont plus grandes que celles correspondant aux sites α pour tous les alcènes sauf pour le 3-méthylbut-1-ène.

De ce qui précède, les densités de spin et les fonctions de Fukui condensées élucident clairement la régiosélectivité β qui est plus favorisée par rapport à la régiosélectivité α . En effet, selon les pionniers travaux expérimentaux de Cvetanović [37-39] ainsi que les études récentes menées par Washida et al. [40], et Quandt et al. [41], l'attaque initiale de l'atome d'oxygène se produit préférentiellement sur le groupement alkyle le moins substitué de la double liaison, ce qui explique que la substitution alkyle électro-donneur augmente la densité électronique à l'autre côté de la double liaison, où l'atome d'oxygène électrophile préfère attaquer.

4. Conclusion :

Nous avons effectué des calculs ab initio de l'addition du $O(^3P)$ sur une série d'alcènes substitués. Les surfaces d'énergie potentielle correspondant à la réaction des deux chemins α et β ont été étudiées au niveau de calcul PMP2/6-311++G(d,p). Nos calculs montrent que ces additions sont toutes exothermiques. D'autre part, les barrières d'activation calculées montrent que les additions β sont cinétiquement plus favorisées que les additions α . Les densités de spin calculées et les indices de Fukui montrent que l'attaque de l'atome d'oxygène triplet aura lieu préférentiellement sur le site le moins substitué de la double liaison. On note que la régiosélectivité de l'atome $O(^3P)$ sur les alcènes substitués n'est pas régie par le contrôle thermodynamique (stabilité des produits), mais par le contrôle cinétique (vitesse de réaction).

Références de l'application I :

- [1] R. Atkinson, *J. Atmos. Env.* **24A**, 1 (1990).
- [2] R. Atkinson, J. Arey, *Chem. Rev.* **103**, 4605 (2003).
- [3] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 3rd Edition, Oxford University Press, Oxford (2000).
- [4] B. J. Finlayson-Pitts, Jr. J.N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press (2000).
- [5] D. Saunders, J. Heicklen, *J. Phys. Chem.* **70**, 1950 (1966).
- [6] R. J. Cvetanović, *Adv. Photochem.* **1**, 115 (1963).
- [7] R. J. Cvetanović, *J. Phys. Chem.* **74**, 2730 (1970).
- [8] H. B. Schlegel, C. Sosa, *J. Phys. Chem.* **88**, 1141 (1984).
- [9] E. Canadell, O. Eisenstein, G. Ohanessian, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem.* **89**, 4856 (1985).
- [10] F. Delbecq, D. Ilavasky, N. T. Anh, J. M. Lefour, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1623 (1985).
- [11] R. Arnaud, R. Subra, V. Barone, F. Lelj, S. Olivella, A. Sole, N. Russo, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **2**, 1517 (1986).
- [12] T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **24**, 1774 (1986).
- [13] H. Zipse, J. He, K. N. Houk, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4324 (1991).
- [14] D. J. Tozer, J. S. Andrews, R. D. Amos, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 229 (1992).
- [15] C. Schmidt, M. Warcken, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 272 (1993).
- [16] R. Arnaud, S. Vidal, *New. J. Chem.* **16**, 471 (1992).
- [17] M. W. Wong, A. Pross, L. Radom, *Isr. J. Chem.* **33**, 415 (1993).
- [18] M. W. Wong, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11050 (1993).
- [19] M. W. Wong, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11938 (1994).
- [20] M. W. Wong, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6284 (1994).
- [21] C. Sosa, H. B. Schlegel, *Int. J. Quantum. Chem.* **29**, 1001 (1986).
- [22] C. Gonzalez, C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **93**, 2435 (1989).
- [23] K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, D. C. Spellmeyer, N. G. Rondan, S. Nagase, *J. Org. Chem.* **51**, 2874 (1986).

- [24] J. M. Tedder, C. Walton, *Tetrahedron*. **36**, 701 (1980).
- [25] J. M. Tedder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **21**, 401 (1982).
- [26] B. Giese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **22 (10)**, 753 (1983).
- [27] S. Sekusak, K. R. Liedl, A. Sabljic, *J. Phys. Chem. A*. **102**, 1583 (1998).
- [28] A. M. El-Nahas, T. Uchimaru, M. Sugie, K. Tokuhashi, A. Sekiya, *J. Mol. Struct.* **770**, 59 (2006).
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT (2004).
- [30] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [31] R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, *J. Chem. Phys.* **17**, 1248 (1949).
- [32] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984).
- [33] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5708 (1986).
- [34] S. S. Shaik, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1446 (1990).
- [35] R. Arnaud, V. Vetere, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 295 (1998).
- [36] R. Arnaud, V. Vetere, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **21**, 675 (2000).
- [37] R. J. Cvetanović, *J. Chem. Phys.* **25**, 376 (1956).
- [38] R. J. Cvetanović, *Can. J. Chem.* **36 (4)**, 623 (1958).
- [39] R. J. Cvetanović, D. L. Singleton, *Rev. Chem. Intermed.* **5**, 183 (1984).
- [40] N. Washida, S. Inomata, M. Furubayashi, *J. Phys. Chem. A*. **102**, 7924 (1998).

[41] R. Quandt, Z. Min, X. Wang, R. Bershon, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 60 (1998).

THEORETICAL STUDY OF THE REGIOSELECTIVITY OF THE ADDITION OF THE TRIPLET OXYGEN ATOM TO UNSYMMETRICAL SUBSTITUTED ALKENES

BOULANOUAR MESSAOUDI
and SIDI MOHAMED MEKELLECHE*

*Laboratory of Applied Thermodynamics and Molecular Modeling
Department of Chemistry, University of Tlemcen
PB 119, Tlemcen, 13000, Algeria
sm_mekelleche@mail.univ-tlemcen.dz

NELAINE MORA-DIEZ

*Department of Chemistry, Thompson Rivers University
900 McGill Road, Kamloops, BC, V2C 0C8, Canada*

Received 7 September 2011

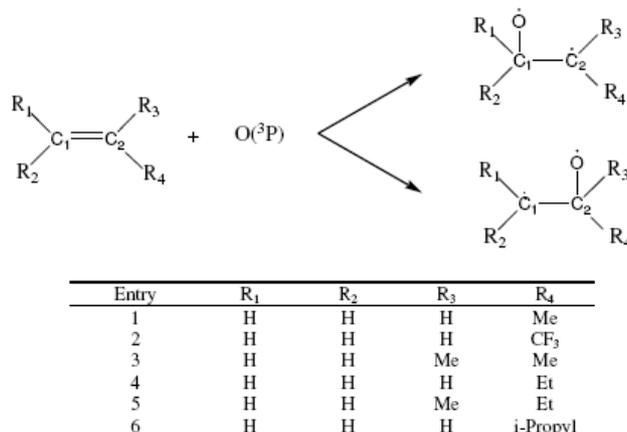
Accepted 26 September 2011

A theoretical study of the reactivity and regioselectivity of the addition of the triplet oxygen atom $O(^3P)$ to a series of unsymmetrical substituted alkenes has been performed at the PMP2/6-311++G (d,p) level of theory. Two reaction pathways, namely, the addition to the substituted carbon atom (α -site) and addition to the non-substituted carbon atom (β -site), have been studied. Our calculations show that the β -addition products are kinetically more favored; whereas the α -addition products are found to be thermodynamically more stable. The regioselectivity (α vs. β) of the addition of the $O(^3P)$ to the carbon–carbon double bond is predicted by means of the relative energies of the localized transition states and also by the calculation of spin densities of the $^3\pi\pi^*$ states of reactants and Fukui indices corresponding to the radical attack to alkenes. Our calculations are in good agreement with experimental outcomes.

Keywords: Atmospheric reactions; substituted alkenes; $O(^3P)$ atoms; regioselectivity; *ab initio* calculations.

1. Introduction

Unsaturated compounds possessing a carbon–carbon double bond react with various active species in the atmosphere, such as OH and NO_3 radicals, O_3 molecules, Cl, and O atoms.^{1–4} More attention has been paid to the reactions of triplet oxygen atom, denoted $O(^3P)$, with olefins for their importance in our understanding of combustion processes and oxidation mechanisms of hydrocarbons.^{5,6} According to Cvetanovic,^{6,7} the $O(^3P)$ atom, when allowed to react with olefins, first adds to one of the olefinic carbons to give a triplet diradical, which is a key step for the atmospheric degradation of unsaturated compounds (see Scheme 1).

Scheme 1. The two possible channels of the $O(^3P)$ addition on the carbon–carbon double bond.

Radical addition to alkenes has been extensively investigated since it is a powerful synthetic tool for the formation of intermolecular bonds. A great amount of experimental and theoretical studies devoted to the radical additions to unsymmetrical substituted alkenes can be found in the literature.^{8–23} The normal pathway is the radical attack, essentially, at the less substituted carbon atom, namely the β position, although the radical attack at the α position is also experimentally observed.^{24–26}

Using theoretical approaches, Sekusak *et al.* have investigated the reactivity and regioselectivity of the addition of hydroxyl radical to halogenated ethenes and found that the radical attack takes place preferentially on the unsubstituted site.²⁷ Recently, El-Nahas *et al.* have studied theoretically the relative reactivity and regioselectivity of halogen-substituted ethenes and propene toward the addition of OH radical or $O(^3P)$ atom, and found that the β -addition products are kinetically more favored whereas the α -addition products are thermodynamically more favored.²⁸ Our aim in this work is to perform a theoretical study of the addition of the $O(^3P)$ atoms to a series of substituted propene and 1-butene compounds (see Scheme 1). The alkene systems under investigation are all unsymmetrical and consequently two reaction pathways can be investigated:

- (i) the α -addition of the $O(^3P)$ to the substituted carbon atom of the double bond,
- (ii) the β -addition of the $O(^3P)$ to the non-substituted carbon atom of the double bond.

The kinetic control of the additions has been put in evidence by calculations of activation energies corresponding to the two reaction pathways while the thermodynamic control of the additions has been predicted by calculations of reaction enthalpies corresponding to the two possible additions. The positional selectivity,

namely α or β , of addition of the O(³P) to the carbon-carbon double bond is predicted by means of the calculation of the difference of activation energies and Mulliken spin densities of the triplet state of the alkene systems and also by the calculation of the Fukui indices corresponding to the radical attack on the α and the β carbon site of the alkene.

2. Computational Details

Ab initio calculations were carried out with the Gaussian 03 suite of programs.²⁹ Using Møller-Plesset perturbation theory truncated at the second-order³⁰ in conjunction with the 6-311++G(d,p) basis set, we performed full geometry optimizations for the reactants, products, and transition states (TSs) for the addition of O(³P) atom to alkene molecules. Restricted (RMP2) and unrestricted (UMP2) methods were used for the closed and open-shell systems, respectively. Spin contamination of the open-shell systems in this study was small. For the doublet radicals and the triplet biradicals, the expectation values of the total spin S^2 were less than 0.76 and 2.01, respectively, after spin annihilations. For the transition states, spin contamination was slightly larger than in the stable radicals; however, all values of S^2 were less than 0.76 and 2.01 after spin annihilations. For each stationary point, we carried out vibrational frequency calculations and examined the vibrational modes by using the GaussView program.

Mulliken spin densities³¹ and Fukui indices were calculated in order to predict the regioselectivity of the radical attack. The Fukui function is defined as the first derivative of the electronic density $\rho(r)$ of a system with respect to the number of electrons N at a constant external potential $v(r)$.³²

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N. \quad (1)$$

Using left and right derivatives with respect to the number of electrons, electrophilic and nucleophilic Fukui functions for a site k in a molecule can be defined.³³

$$f_k^+ = [\rho_k(N+1) - \rho_k(N)], \quad \text{for nucleophilic attack} \quad (2a)$$

$$f_k^- = [\rho_k(N) - \rho_k(N-1)], \quad \text{for electrophilic attack} \quad (2b)$$

$$f_k^0 = [\rho_k(N+1) - \rho_k(N-1)]/2, \quad \text{for radical attack} \quad (2c)$$

where $\rho_k(N)$, $\rho_k(N-1)$ and $\rho_k(N+1)$ are the gross electronic populations of the site k in neutral, cationic, and anionic systems, respectively.

3. Results and Discussion

Table 1 summarizes the MP2/6-311++G(d,p) optimized bond lengths of reactants, transition states, and diradical products corresponding to the addition of the O(³P) atom to a series of substituted alkenes.

Table 1. Bond lengths (Å) for reactants, transition states, and products.

Entry #	Substrate	Transition state		Product		
		α -Addition	β -Addition	α -Addition	β -Addition	
1	C1-C2	1.341	1.352	1.350	1.490	1.492
	C2-C3	1.502	1.504	1.495	1.556	1.492
	C-O		1.977	1.970	1.384	1.390
2	C1-C2	1.337	1.347	1.349	1.489	1.493
	C2-C3	1.493	1.506	1.493	1.547	1.487
	C-F	1.349	1.341	1.345	1.337	1.347
	C-O		1.949	1.940	1.388	1.387
3	C1-C2	1.344	1.355	1.351	1.496	1.494
	C2-C3	1.506	1.507	1.500	1.557	1.497
	C2-C4	1.506	1.507	1.500	1.532	1.497
	C-O		1.987	1.970	1.390	1.400
4	C1-C2	1.342	1.353	1.351	1.495	1.494
	C2-C3	1.505	1.508	1.499	1.534	1.497
	C3-C4	1.527	1.527	1.527	1.529	1.536
	C-O		1.977	1.967	1.388	1.389
5	C1-C2	1.345	1.355	1.351	1.552	1.495
	C2-C3	1.508	1.508	1.501	1.496	1.496
	C2-C4	1.509	1.511	1.503	1.537	1.498
	C4-C5	1.535	1.535	1.537	1.530	1.541
	C-O		1.986	1.973	1.399	1.393
6	C1-C2	1.343	1.353	1.351	1.489	1.494
	C2-C3	1.507	1.510	1.501	1.578	1.498
	C3-C4	1.527	1.536	1.527	1.528	1.537
	C3-C5	1.536	1.528	1.537	1.527	1.531
	C-O		1.976	1.963	1.379	1.388

Addition of O(³P) atom to the carbon–carbon double bond leads to a change of the hybridization of carbon atoms of the parent molecules; the sp² carbon atoms become sp³. On going from the parent alkene molecules to the radical products, the bond length between the carbon atoms is increased and, correspondingly, the carbon–carbon bonds are longer for diradical products in comparison with the parent alkene. For instance, O(³P) radical addition to 1-butene substrate lengthens the carbon–carbon bond from 1.342 Å to 1.495 and 1.494 Å in the α - and β -addition radical products, respectively. We note that the C₁–C₂ bonds for α -products are longer than those of β -products. Inversely, the C–O bonds for α -products are shorter in comparison with β -products.

Tables 2 and 3 report the total and relative Gibbs free energies of TSs and products corresponding to the two reaction pathways (α/β) of the addition of the triplet oxygen atom on alkene systems.

Comparison between the α - and β -additions is quite interesting:

- (i) Both the α and β additions of the oxygen atom are highly exothermic ($\Delta H < 0$) and the ΔG° of the reaction ranges from –13.01 to –5.73 kcal/mol.

Table 2. PMP2/6-311++G(d,p) Gibb free energies (in a.u) of reactants and transition states [the Gibbs free energy of the $O(^3P)$ atom is -74.93832 a.u] and energy differences are in kcal/mol.

Entry #	Reactants	Transition states			
		α -addition	$\Delta G_{\alpha}^{\ddagger}$	β -addition	$\Delta G_{\beta}^{\ddagger}$
1	-117.4915302	-192.4086443	13.30	-192.4099393	12.49
2	-414.777237	-489.6893449	16.45	-489.6919649	14.80
3	-156.6670143	-231.5847702	12.90	-231.5870102	11.50
4	-156.6595352	-231.5767519	13.24	-231.5780612	12.42
5	-195.8356599	-270.7537002	12.72	-270.7552471	11.75
6	-195.8318451	-270.7492644	13.11	-270.7501443	12.56

The PMP2 Gibbs free energy values do not indicate a stable pattern when comparing the thermodynamic stability of the α - and β -addition products. A higher level of theory might need to be used for this.

- (ii) The TSs corresponding to the β -addition are lower in energy in comparison with the α -TSs. The energy difference ranges from 0.55 kcal/mol (for reaction #6) to 1.64 kcal/mol (for reaction #2). Consequently, the β -additions are found to be kinetically more favored than the α -additions for all reactions under investigation. In order to confirm the β regioselectivity of the additions of $O(^3P)$ to substituted alkene systems, we have calculated Mulliken spin densities (MSD) at the α and β sites of the $^3\pi\pi^*$ triplet state of alkenes.^{27,34-36} The MSD is defined as the difference of the Mulliken charges of spin-up and spin-down electrons. The sum over the Mulliken spin densities equals the total spin of the system. The importance of the relative spin densities in the triplet state in directing the regiochemistry for radical addition could be rationalized considering the state correlation diagram (SCD) model that belongs to the general approach of curve crossing diagrams.³⁴ The main electronic interactions during radical addition to a double bond can be described as the spin density interactions between the radical and the alkene

Table 3. PMP2/6-311 ++G(d,p) Gibb free energies (in a.u) of reactants and products [the Gibbs free energy of the $O(^3P)$ atom is -74.93832 a.u] and energy differences are in kcal/mol.

Entry #	Reactants	Products			
		α -addition	ΔG_{α}	β -addition	ΔG_{β}
1	-117.4915302	-192.449703	-12.46	-192.449738	-12.48
2	-414.777237	-489.724678	-5.73	-489.731709	-10.14
3	-156.6670143	-231.624228	-11.86	-231.623233	-11.23
4	-156.6595352	-231.618591	-13.01	-231.617534	-12.35
5	-195.8356599	-270.793386	-12.18	-270.791524	-11.01
6	-195.8318451	-270.790506	-12.77	-270.790775	-12.94

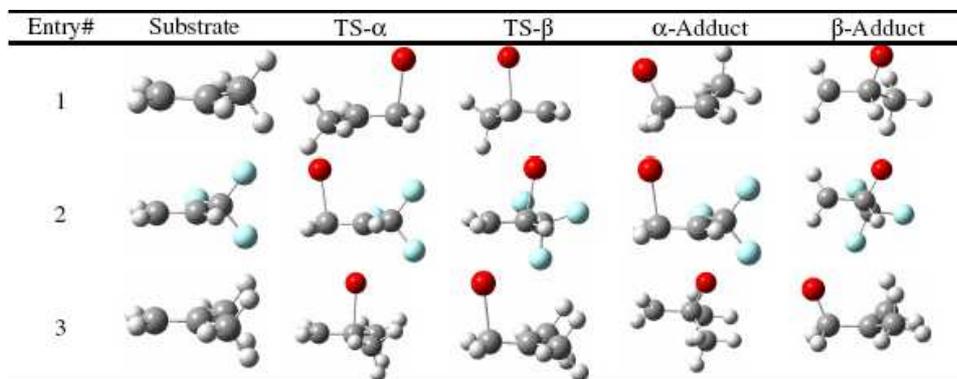


Fig. 1. MP2/6-311++G(d,p) optimized structures of the substrate, transition states and product adducts for the reactions of propene (1), 3,3,3-trifluoropropene (2) and 2-methylpropene (3).

molecules. For the parent alkene molecule, the triplet $^3\pi\pi^*$ state is described with one unpaired electron on each carbon atom. Substitution in the alkene molecule disturbs the symmetry of the electronic spin density and a carbon atom with higher spin density will be more reactive for radical addition. Figure 1 displays MP2/6-311++G(d,p) optimized structures of the substrate, TSs and product adducts for the reactions of propene 1, 3,3,3-trifluoropropene 2 and 2-methylpropene 3.

Figure 2 displays the MP2/6-311++G(p,d) optimized structures of the substrate transition states and product adducts for the reactions of 1-butene 4, 2-methyl-1-butene 5 and 3-methyl-1-butene 6.

According to the frontier molecular orbital (FMO) picture, the major orbital interactions in the transition states will occur between the π and π^* orbitals of the

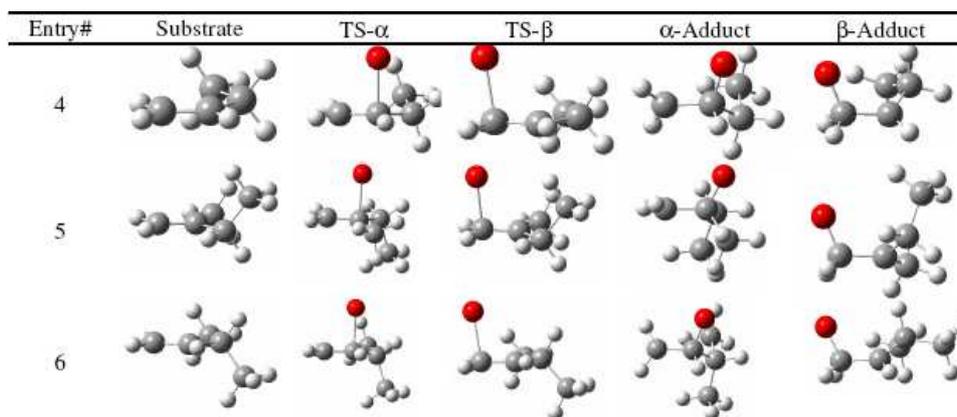


Fig. 2. MP2/6-311++G(d,p) optimized structures of the substrate, transition states and product adducts for the reactions of: 1-butene (4), 2-methyl-1-butene (5), 3-methyl-1-butene (6).

Table 4. Relative spin densities in the state ³ππ* and values for the Fukui functions. Highest values are given in bold.

Substrate	³ ππ* state	Spin density	<i>f</i> ⁺		<i>f</i> ⁻		<i>f</i> ⁰	
			MPA	NPA	MPA	NPA	MPA	NPA
1	C(α)	1.0810	0.1072	0.2351	0.2583	0.3864	0.1828	0.3108
	C(β)	1.2910	0.5921	0.6817	0.2393	0.2773	0.4157	0.4795
2	C(α)	1.1115	0.4078	0.4978	0.1347	0.2232	0.2713	0.3603
	C(β)	1.3235	0.2334	0.3755	0.3496	0.4558	0.2915	0.4156
3	C(α)	0.9659	3.8348	0.0089	0.0775	0.1323	1.9562	0.0706
	C(β)	1.3482	-1.8952	0.0941	0.2122	0.4646	-0.8415	0.2793
4	C(α)	1.0622	-0.0215	-0.0265	0.3734	0.6515	0.1759	0.3125
	C(β)	1.1678	0.8177	0.7988	-0.0035	-0.0684	0.4071	0.3652
5	C(α)	0.9675	-0.3945	-0.0364	0.1690	0.6234	-0.1127	0.2935
	C(β)	1.3347	0.9646	0.8639	0.0481	-0.0846	0.5063	0.3896
6	C(α)	1.2442	0.6644	0.7199	0.3974	0.6624	0.5309	0.6912
	C(β)	1.2724	-0.0167	-0.0503	0.0056	-0.0860	-0.0055	-0.0681

alkene molecule and the SOMO of the O(³P) atom. The calculated spin densities corresponding to α and β sites of the ³ππ* state of alkenes are given in Table 4.

It turns out that the spin density at the β site is higher than the spin density at the α site for all triplet states of the alkenes, indicating, that the radical attack of the O(³P) atom is more favored on the β site.

The regioselectivity of the additions of O(³P) atoms to substituted alkene systems could also be rationalized using Fukui indices, *f*⁰, corresponding to the radical attack defined in Eq. (2c). The values of Fukui indices for radical attacks on the α and β sites are reported in Table 4. The atomic gross electron densities were calculated using both Mulliken (MPA) and natural (NPA) population analyses. The tabulated values show that Fukui indices corresponding to the β sites are larger than those corresponding to α sites for all alkene systems except for 3-methyl-1-butene system. In conclusion both calculated spin densities and condensed Fukui functions show that the β regioselectivity is favored over the α regioselectivity. Indeed, according to the pioneering experimental works by Cvetanović^{37–39} as well as the recent studies by Washida *et al.*,⁴⁰ and Quandt *et al.*,⁴¹ the initial attack of the oxygen atom occurs, preferably, at the lesser substituted position of the double bond, as a consequence of the electron-releasing character of the alkyl groups, which promotes electron density on the non-substituted beta carbon atom.

4. Conclusions

We have carried out *ab initio* calculations on the addition of O(³P) to a series of substituted alkenes. The potential energy surfaces corresponding to the two reaction channels α and β were studied at the PMP2/6-311++G(d,p) computational level. Our calculations show that these additions are all exothermic. On the other hand,

the calculated activation barriers show that the β -additions are kinetically more favored than the α -additions.

The calculated spin densities and Fukui indices show that the attack of the triplet oxygen atom takes place preferentially on the least alkyl-substituted site of the double bond of the alkene system. We note that the regioselectivity for O(3 P) atom addition to substituted alkenes is not governed by the thermodynamic control (products stability) but by the kinetic control (reaction rates).

References

1. Atkinson R, *Atmos Environ* **24A**:1, 1990.
2. Atkinson R, Arey J, *Chem Rev* **103**:4605, 2003.
3. Wayne RP, *Chemistry of Atmospheres*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 2000.
4. Finlayson-Pitts BJ, Pitts Jr JN, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, 2000.
5. Saunders D, Heicklen J, *J Phys Chem* **70**:1950, 1966.
6. Cvetanović RJ, *Adv Photochem* **1**:115, 1963.
7. Cvetanović RJ, *J Phys Chem* **74**:2730, 1970.
8. Schlegel HB, Sosa C, *J Phys Chem* **88**:1141, 1984.
9. Canadell E, Eisenstein O, Ohanessian G, Poblet JM, *J Phys Chem* **89**:4856, 1985.
10. Delbecq F, Ilavasky D, Anh NT, Lefour JM, *J Am Chem Soc* **107**:1623, 1985.
11. Arnaud R, Subra R, Barone V, Leij F, Olivella S, Sole A, Russo N, *J Chem Soc Perkin Trans* **2**:1517, 1986.
12. Clark T, *J Chem Soc Chem Commun* **24**:1774, 1986.
13. Zipse H, He J, Houk KN, Giese B, *J Am Chem Soc* **113**:4324, 1991.
14. Tozer DJ, Andrews JS, Amos RD, Handy NC, *Chem Phys Lett* **199**:229, 1992.
15. Schmidt C, Warken M, Handy NC, *Chem Phys Lett* **211**:272, 1993.
16. Arnaud R, Vidal S, *New J Chem* **16**:471, 1992.
17. Wong MW, Pross A, Radom L, *Isr J Chem* **33**:415, 1993.
18. Wong MW, Pross A, Radom L, *J Am Chem Soc* **115**:11050, 1993.
19. Wong MW, Pross A, Radom L, *J Am Chem Soc* **116**:11938, 1994.
20. Wong MW, Pross A, Radom L, *J Am Chem Soc* **116**:6284, 1994.
21. Sosa C, Schlegel HB, *Int J Quantum Chem* **29**:1001, 1986.
22. Gonzalez C, Sosa C, Schlegel HB, *J Phys Chem* **93**:2435, 1989.
23. Houk KN, Paddon-Row MN, Spellmeyer DC, Rondan NG, Nagase S, *J Org Chem* **51**:2874, 1986.
24. Tedder JM, Walton C, *Tetrahedron* **36**:701, 1980.
25. Tedder JM, *Angew Chem Int Ed* **21**:401, 1982.
26. Giese B, *Angew Chem Int Ed* **22**(10):753, 1983.
27. Sekusak S, Liedl KR, Sabljic A, *J Phys Chem A* **102**:1583, 1998.
28. El-Nahas AM, Uchimaruru T, Sugie M, Tokuhashi K, Sekiya A, *J Mol Struct* **770**:59, 2006.
29. Frisch MJ *et al.*, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
30. Møller C, Plesset MS, *Phys Rev* **46**:618, 1934.
31. Mulliken RS, Rieke CA, Orloff D, Orloff H, *J Chem Phys* **17**:1248, 1949.
32. Parr RG, Yang W, *J Am Chem Soc* **106**:4049, 1984.
33. Yang W, Mortier WJ, *J Am Chem Soc* **108**:5708, 1986.
34. Shaik SS, Canadell E, *J Am Chem Soc* **112**:1446, 1990.
35. Arnaud R, Vetere V, Barone V, *Chem Phys Lett* **293**:295, 1998.

36. Arnaud R, Vetere V, Barone V, *J Comput Chem* **21**:675, 2000.
37. Cvetanović RJ, *J Chem Phys* **25**:376, 1956.
38. Cvetanović RJ, *Can J Chem* **36**(4):623, 1958.
39. Cvetanović RJ, Singleton DL, *Rev Chem Intermed* **5**:183, 1984.
40. Washida N, Inomata S, Furubayashi M, *J Phys Chem A* **102**:7924, 1998.
41. Quandt R, Min Z, Wang X, Bershon R, *J Phys Chem A* **102**:60, 1998.

V.2. APPLICATION II :

**Etude théorique de la réaction du trans-but-2-ène avec
l'oxygène triplet O(³P)**

APPLICATION II

Etude théorique de la réaction du trans-but-2-ène avec l'oxygène triplet O(³P)

Résumé

La surface complexe d'énergie potentielle à l'état triplet de la réaction de l'atome d'oxygène triplet O(³P) avec le trans-but-2-ène a été étudiée théoriquement aux niveaux MP2, PMP2, CCSD(T), CBS-4M et CBS-QB3. Plusieurs isomérisations et dissociations possibles sont examinées. Les calculs montrent que, dans la limite de haute pression, les principaux produits sont CH₃CHC(O)H + CH₃ (P1), tandis que dans la limite de basse pression les produits les plus stables thermodynamiquement forment: CH₃CO + CH₃CH₂ (P4). Le produit le plus abondant de la réaction est P1, suivie par P4, en accord avec les données expérimentales. Les énergies libres de Gibbs CBS-QB3 pour l'O-addition sont plus petites que celles obtenues au niveau de la théorie CBS-4M, mais les mêmes tendances générales sont obtenues par ces méthodes. Les enthalpies de réaction et d'activation, calculées au niveau de la théorie CBS-QB3, sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

1. Introduction :

Il y a un intérêt considérable dans les études expérimentales et théoriques de la réaction de l'atome d'oxygène triplet O(³P) avec les composés saturés et insaturés en raison de la présence de plusieurs radicaux résultant de ces réactions dans divers processus de combustion et réactions atmosphériques [1-3]. De nombreuses études expérimentales ont été faites pour simuler les conditions de la réaction à différentes situations [4-10]. Formyle (HCO), acétyle (CH₃CO), et vinoxy (CH₂CHO) sont quelques exemples des radicaux les plus abondants. En raison de leurs réactivités, ces radicaux ont la capacité de contribuer à l'effet de serre et la production de l'ozone troposphérique [3].

L'exploration des chemins réactionnels, en utilisant des approches théoriques, contribue à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et, par conséquent, amélioration des conditions ambiantes, tels que l'efficacité de combustion. La réaction des atomes d'oxygène dans leur état fondamental électronique $O(^3P)$ avec les alcènes est importante pour comprendre les processus de combustion des hydrocarbures. La première étape de cette réaction est l'addition de l'atome $O(^3P)$ sur la double liaison carbone-carbone formant un biradical triplet. Au début des années 1950, Cvetanovic' et ses collaborateurs [11-17] ont réalisé des études pionnières et ont montré que l'étape initiale de la réaction consiste à la fixation de l'atome électrophile O sur l'atome de carbone le moins substitué de la double liaison, formant un biradical. La réaction prototype, c'est à dire $O(^3P)$ avec l'éthylène, a été largement étudiée au cours des décennies [18-30], en se basant principalement sur la compétition entre les différents chemins d'abstraction directe de l'atome d'hydrogène.

L'alkylation sur un atome de carbone rend l'autre carbone plus favorisé à l'addition d'un atome O conduisant à la formation d'un biradical plus stable. Les liaisons C-H allyliques des chaînes latérales sont de bonnes cibles pour les réactions d'abstraction d'hydrogène. Après un certain moment, le biradical initialement formé se défragmente produisant une variété de radicaux hautement réactifs qui se sont rapidement transformés en d'autres espèces lorsqu'ils sont en présence d'une flamme d'hydrocarbure. Ainsi, il est pratiquement impossible de déterminer les premiers produits de la réaction sauf si les conditions single-collision sont utilisées [31]. Les seules expériences de collision unique que nous connaissons pour ces réactions sont les études de « Crossed Molecular Beam » de Schmoltner et al. [7] sur la réaction de $O(^3P)$ avec l'éthylène et Anofsky et al. [10,18] sur les réactions de $O(^3P)$ avec l'éthylène, le propène et le but-1-ène.

Récemment, le groupe de Bersohn [29-35] a réalisé une série d'études détaillées sur les produits de réaction du $O(^3P)$ avec les alcènes. Le biradical triplet, RCH_2CHCH_2O , qui se forme suite à l'addition du $O(^3P)$ sur la liaison $C=C$, se

décompose directement en une grande variété de produits [36]. Plusieurs chemins correspondant à l'attaque du $O(^3P)$ sur les alcènes substitués $H_2C=CHR$ (où R est un groupement alkyl) ont été identifiés. Par exemple, il a été trouvé que pour l'addition du $O(^3P)$ sur l'éthylène, le propène, et d'autres alcènes (y compris $n-C_4H_8$, $cis-2-C_4H_8$, $iso-C_4H_8$, $n-C_5H_{10}$, allène, $1,3-C_4H_6$, cyclopentène, et cyclohexène), les rapports de branchement du chemin HCO sont $0,71 \pm 0,16$, $0,05 \pm 0,02$ et 0, respectivement [32]. Pour expliquer ces résultats, il a été proposé que le chemin H_2CO devienne plus important quand la chaîne hydrocarbonée des alcènes augmente car plus grandes quantités de cette molécule sont détectées.

Oguchi et al. [36] ont étudié le mécanisme de la réaction du $O(^3P)$ avec trois isomères du butène (trans-but-2-ène, iso-butène, et le but-1-ène) et ont mesuré les rendements des produits radicalaires CH_3 et C_2H_5 en utilisant la spectrométrie de masse de photoionisation. Pour le but-1-ène, les fractions de produits CH_3 et C_2H_5 ne sont que de $0,05 \pm 0,01$ et $0,29 \pm 0,05$, respectivement. Pour le trans-but-2-ène, ces valeurs sont $0,52 \pm 0,10$ et $0,29 \pm 0,05$, respectivement. Le rendement total de fraction des produits CH_3 et C_2H_5 est de 0,81. Le reste des chemins comptant pour la fraction des autres produits reste indéfini.

Zhao et al. [37] ont étudié le mécanisme réactionnel de l'attaque du $O(^3P)$ sur l'iso-butène en utilisant les méthodes MP2 et CBS-4M et ont prédit les principaux produits : $CH_2C(O)CH_3 + CH_3$, $cis/trans-CH_3CHCHO + CH_3$, $(CH_3)_2CCO + H_2$, et $CH_3C(CH_2)_2 + OH$, avec $(CH_3)_2CCO + H_2$ étant le chemin le plus favorable énergétiquement. Les chemins conduisant à la formation de $H + (CH_3)_2CCHO$, $HCO + (CH_3)_2CH$, $(CH_3)_2C + H_2CO$, $H + (CH_3)_2-CHCO$, $CO + (CH_3)_2CH_2$, et $(CH_3)_2CO + CH_2$ sont minoritaires.

Très récemment, Zhao et al. [38] ont étudié les chemins de la réaction de $O(^3P)$ avec le but-1-ène en utilisant les méthodes théoriques MP2 et G3. Leur résultats de calcul indiquent que la sélectivité de l'addition du $O(^3P)$ sur chaque atome de carbone de la double liaison du but-1-ène n'est pas significative. Le calcul des

enthalpies de réaction au niveau G3 pour les différentes chaînes de produits est en bon accord avec les données expérimentales.

La méthode théorique doit être bien choisie pour étudier la cinétique et la thermodynamique des différents chemins de ces réactions, et doit reproduire les données expérimentales disponibles. Plus l'alcène est substitué, moins est l'énergie d'activation pour l'addition du $O(^3P)$. Il est bien connu que plusieurs alcènes (par exemple, le trans-but-2-ène et le cis-but-2-ène) ont des énergies d'activation négatives. Des valeurs comprises entre -1,20 et -2,66 kcal/mol ont été reportées pour le trans-but-2-ène [39-43].

Notre objectif, dans ce qui suit, est d'effectuer une étude théorique des différents chemins de la réaction de l'oxygène atomique $O(^3P)$ avec le trans-but-2-ène tout en utilisant les niveaux de calculs MP2, PMP2, CCSD(T), CBS-4M et CBS-QB3. L'addition du $O(^3P)$ et les deux abstractions d'hydrogène H sont explorées sur la surface d'énergie potentielle et les principaux produits de ces réactions sont localisés. Plusieurs isomérisations et chemins possibles de dissociation sont explorés. Les enthalpies de réaction et d'activation sont comparées avec les données expérimentales disponibles.

2. Méthodologie des calculs :

Les calculs ab initio ont été réalisés avec le programme Gaussian 03 [44] en utilisant la théorie des perturbations Møller-Plesset d'ordre 2 [45] et la base 6-311G(d,p). Les optimisations de géométrie suivies par les calculs de fréquences au même niveau de la théorie ont été effectuées pour tous les points stationnaires. Les méthodes (RMP2) et (UMP2) ont été utilisées pour les systèmes à couches fermées et ouvertes, respectivement. La contamination de spin des systèmes ouverts était petite. Pour les radicaux doublets et les biradicaux triplets, les valeurs moyennes du spin total S^2 étaient inférieures à 0,76 et 2,01, respectivement, après l'annihilation de spin. Pour les états de transition, la contamination de spin était légèrement plus grande que les autres points stationnaires. Les calculs de l'énergie single point ont été

effectués au niveau CCSD(T)/6-311G(d,p). Les calculs supplémentaires ont été effectués à l'aide des méthodes composites CSB-4M [46,47] et CBS-QB3 [47,48] qui utilisent HF/3-21G(d) et B3LYP/6-311G(2d,d,p) pour l'optimisation des géométries et le calcul des fréquences, respectivement, suivies d'une série de calculs d'énergie de haut niveau.

3. Résultats et discussions :

Les enthalpie et les enthalpies libre (en kcal/mol à 298,15 K) des points stationnaires importants le long de la réaction du trans-but-2-ène + O(³P) (addition et H-abstraction) calculées au niveau de la théorie CBS-QB3 sont présentées dans le *tableau 1*.

Les enthalpies et les enthalpies libres relatives aux niveaux : MP2/6-311G (d, p), PMP2/6-11G(d,p)//MP2/6-311G (d,p), CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/ 6-311G (d,p), CBS-4M et QB3-CBS, sont reportées dans le *tableau 2*.

Tableau 1 : Enthalpie et enthalpie libre (par rapport aux réactifs isolés, en kcal/mol à 298,15 K) des points stationnaires importants le long de la réaction du trans-but-2-ène + O(³P) calculées au niveau CBS-QB3 de la théorie. ΔH°_{298K} sont les enthalpies expérimentales de la réaction à 298 K.

	Enthalpie Relative		Enthalpie Libre Relative
	$\Delta H_{\text{CBS-QB3}}$	ΔH_{exp}^b	$\Delta G_{\text{CBS-QB3}}$
O(³ P) + E-but-2-ène	0,00		0,00
CH ₃ CHCOH + CH ₃ (P1)	-29,83	-29,19	-33,08
CH ₃ CHCOCH ₃ + H (P2)	-23,89	-23,21	-24,81
CH ₃ CHO + CH ₃ CH (P3)	-11,81		-15,46
CH ₃ CO + CH ₂ CH ₃ (P4)	-31,08	-30,86	-35,47
CH ₃ CH ₂ CO + CH ₃ (P5)	-30,15	-29,90	-32,68
CH ₂ COCH ₃ + CH ₃ (P6)	-30,51	-30,38	-34,27
CH ₃ CHCHCH ₂ + OH ^a (P7)	-15,94		-17,91
CH ₃ CHCCH ₃ + OH ^a (P8)	5,52		2,99
³ IM1	-27,07		-19,68
³ IM2	-13,61		-10,98
³ IM3	-30,84		-30,84
³ IM4	-33,30		-25,37
		$\Delta H^{\#}_{\text{exp}}^c$	
³ TS1	-2,32	[-1,20, -2,66]	5,34
³ TS2	-18,51		-11,17
³ TS3	-15,30		-7,35
³ TS4	-9,20		-3,20
³ TS5	-10,34		-5,28
³ TS6	-22,70		-15,38
³ TS7	-19,63		-12,39
³ TS8	-0,99		5,69
³ TS9 ^a	3,21		10,21
³ TS10 ^a	5,57		12,75

^a Produits de H-abstraction (P7 et P8) et TSs (TS9 et TS10);

^b Ref. 36 ; ^c $\Delta H^{\#}_{\text{exp}} = E_{a \text{ exp}} - 2RT$, pour les réactions biomoléculaires en phase gazeuse (Ref. 48);

^c -1,20 (Ref. 38 and 39); $E_{a \text{ exp}} = -0,02$ kcal/mol;

^d -2,66 (Ref. 41); $E_{a \text{ exp}} = -1,48$ kcal/mol;

^e -1,54 (Ref. 40); $E_{a \text{ exp}} = -0,36$ kcal/mol.

Tableau 2 : Variation d'enthalpie et d'enthalpie libre (par rapport aux réactifs isolés, en kcal/mol à 298,15 K) des points stationnaires importants le long des chemins d'addition du O(³P) sur le trans-but-2-ène et H-abstraction calculées à différents niveaux de théorie.

	Enthalpie Relative								Enthalpie Libre Relative				
	MP2	PMP2 ^a	CCSD(T) ^a	CBS-4M	CBS-QB3	ΔH_{exp}	MP2	PMP2 ^a	CCSD(T) ^a	CBS-4M	CBS-QB3		
trans-but-2-ène + O(³ P)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
CH ₃ CHCOH + CH ₃ P1	-18,35	-25,02	-19,94	-25,59	-29,83	-29,19	-21,99	-28,66	-28,72	-33,08			
CH ₃ CHCOCH ₃ + H P2	-18,77	-23,09	-14,42	-22,37	-23,89	-23,21	-19,16	-23,49	-20,94	-24,81			
CH ₃ CHO + CHCH ₃ P3	-10,67	-11,15	-6,63	-10,72	-11,81		-14,20	-14,68	-14,31	-15,46			
CH ₃ CO + CH ₂ CH ₃ P4	-28,62	-30,53	-24,94	-29,94	-31,08	-30,86	-32,72	-34,64	-34,25	-35,47			
CH ₃ CH ₂ CO + CH ₃ P5	-28,77	-30,56	-24,75	-28,79	-30,15	-29,90	-31,25	-33,03	-31,33	-32,68			
CH ₂ COCH ₃ + CH ₃ P6	-20,26	-26,02	-20,64	-27,32	-30,51	-30,38	-23,83	-29,59	-31,47	-34,27			
CH ₃ CHCHCH ₂ + OH P7	-2,50	-11,48	-7,13	-16,35	-15,94		-4,34	-13,32	-18,43	-17,91			
CH ₃ CHCCH ₃ + OH P8	17,53	12,12	13,98	6,05	5,52		15,38	9,97	3,40	2,99			
³ IM1	-18,83	-20,28	-19,85	-23,38	-27,07		-11,05	-12,51	-16,56	-19,68			
³ IM2													
³ IM3													
³ IM4	-24,62	-25,25	-26,17	-29,49	-33,30		-16,49	-17,12	-21,61	-25,37			
³ TS1	12,08	4,87	4,54	-6,33	-2,32	$\Delta H_{\text{exp}}^{\text{c,d,e}}$ [-1,20,-2,66]	20,13	12,93	1,11	5,34			
³ TS2	-3,72	-11,12	-7,98	-14,6	-18,51		3,82	-3,57	-0,43	-7,23	-11,17		
³ TS3	-2,72	-9,46	-4,90	-11,48	-15,30		5,46	-1,29	3,28	-3,34	-7,35		
³ TS4	3,10	-2,87	0,62	-6,61	-9,20		10,41	4,44	7,93	-0,69	-3,20		
³ TS5	-5,12	-7,65	-3,24	-11,14	-10,34		0,16	-2,37	2,05	-5,91	-5,28		
³ TS6													
³ TS7	-10,24	-14,14	-11,01	-18,97	-19,63		-2,6	-6,49	-3,36	-11,95	-12,39		
³ TS8	16,99	10,18	9,52	3,36	-0,99		24,1	17,29	16,63	10,04	5,69		
³ TS9 ^b	19,21	13,45					26,69	20,93			10,21		
³ TS10 ^b	16,25	10,07					23,85	17,66			12,75		

- ^a En utilisant les géométries MP2/6-311G(d,p) et les corrections thermiques;
- ^b TSs de H-abstraction;
- ^c -1,20 (Ref. 38 and 39); $E_{a \text{ exp}} = -0,02$ kcal/mol; $\Delta H^{\#}_{\text{exp}} = E_{a \text{ exp}} - 2RT$, for bimolecular gas-phase reactions (Ref. 48);
- ^d -2,66 (Ref. 41); $E_{a \text{ exp}} = -1,48$ kcal/mol;
- ^e -1,54 (Ref. 40); $E_{a \text{ exp}} = -0,36$ kcal/mol.

Le meilleur accord avec les enthalpies de réaction expérimentales [36] est obtenu avec la méthode CBS-QB3, avec des écarts absolus de 0,13 à 0,68 kcal/mol. Les calculs CBS-4M et PMP2 ont des écarts absolus de 0,64 à 3,60 et 0,12 à 4,36 kcal/mol, respectivement. Les enthalpies de réaction calculées aux niveaux MP2 et CCSD(T) donnent des erreurs plus grandes. Comme on peut le voir dans le *tableau 1*, les enthalpies d'activation expérimentales reportées pour l'étape d'addition sont négatives, entre -1,20 et -2,66 kcal/mol. Seules les méthodes CBS sont capables de reproduire ces valeurs. Le résultat CBS-QB3 est en excellent accord avec l'expérience [43] (-2,32 kcal/mol), mais le résultat CBS-4M est sous-estimé (-6,33 kcal/mol).

Comme on le voit, la méthode CBS-QB3 est capable de reproduire avec succès les données thermodynamiques et cinétiques disponibles pour les chemins de la réaction à l'étude, donc, elle peut être utilisée en toute confiance pour trouver le mécanisme de ces réactions et prédire les données thermodynamiques et cinétiques qui ne sont pas encore disponibles. La méthode CBS-4M est raisonnablement bonne, mais les résultats MP2, PMP2 et CCSD(T) ne devraient pas être utilisés pour étudier quantitativement la thermodynamique et la cinétique de ces réactions. La contamination de spin et son effet sur les géométries optimisées MP2 pourrait être une raison pour laquelle les calculs MP2, PMP2 et CCSD(T) sont incapables de reproduire les données expérimentales. Les sous-sections suivantes comportent les différentes voies correspondant à l'addition de $O(^3P)$ sur le trans-but-2-ène, les deux H-abstractions possibles, et une comparaison entre les deux chemins (**Schéma 1**).

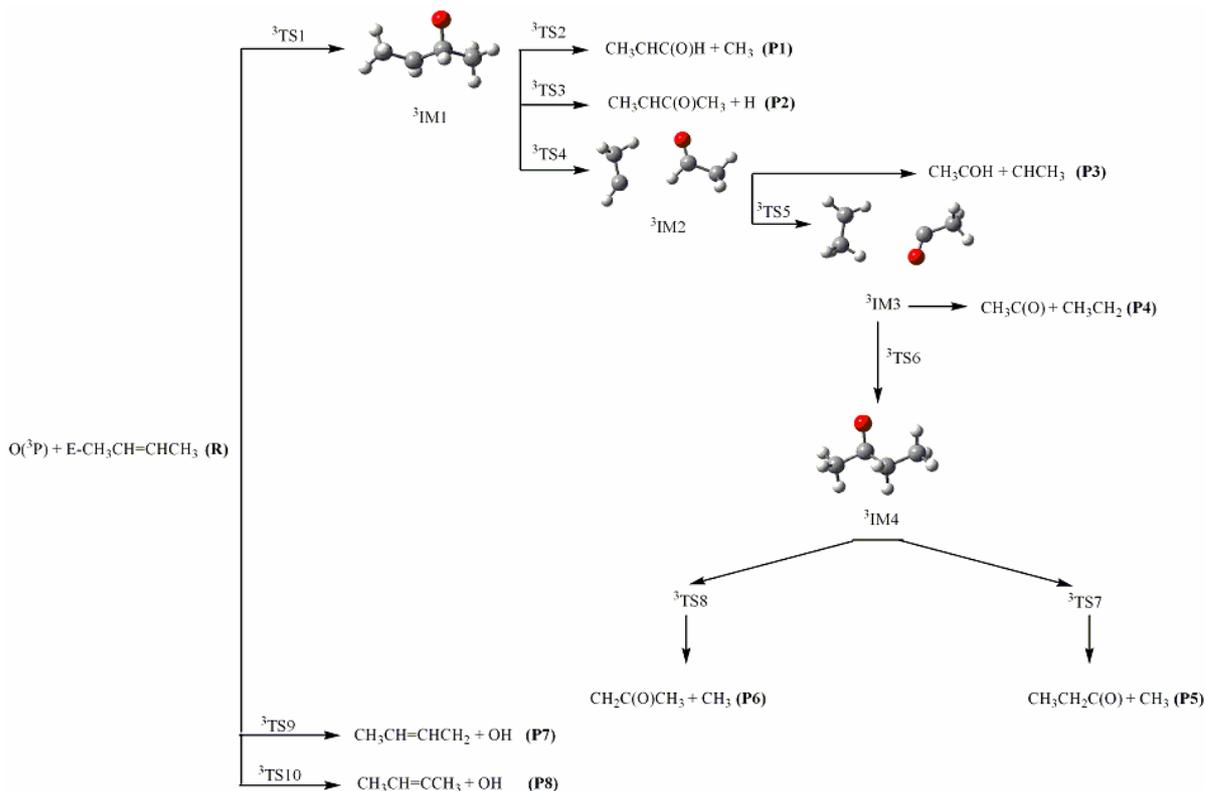


Schéma 1 : Représentation schématique des différents chemins étudiés de la réaction du trans-but-2-ène avec $O(^3P)$.

3.1. Addition du $O(^3P)$ sur le trans-but-2-ène :

En raison de la symétrie du trans-but-2-ène, l'addition de l'atome $O(^3P)$ peut se produire sur l'un ou l'autre des deux atomes de carbone de la liaison $C=C$. La *figure 1* montre le profil d'énergie potentielle des chemins réactionnels à l'état triplet pour les voies d'addition calculées au niveau de la théorie CBS-QB3, en fonction des variations de l'enthalpie libre à 298,15 K. Les structures des différents états de transition et intermédiaires sont présentées afin de faciliter la discussion.

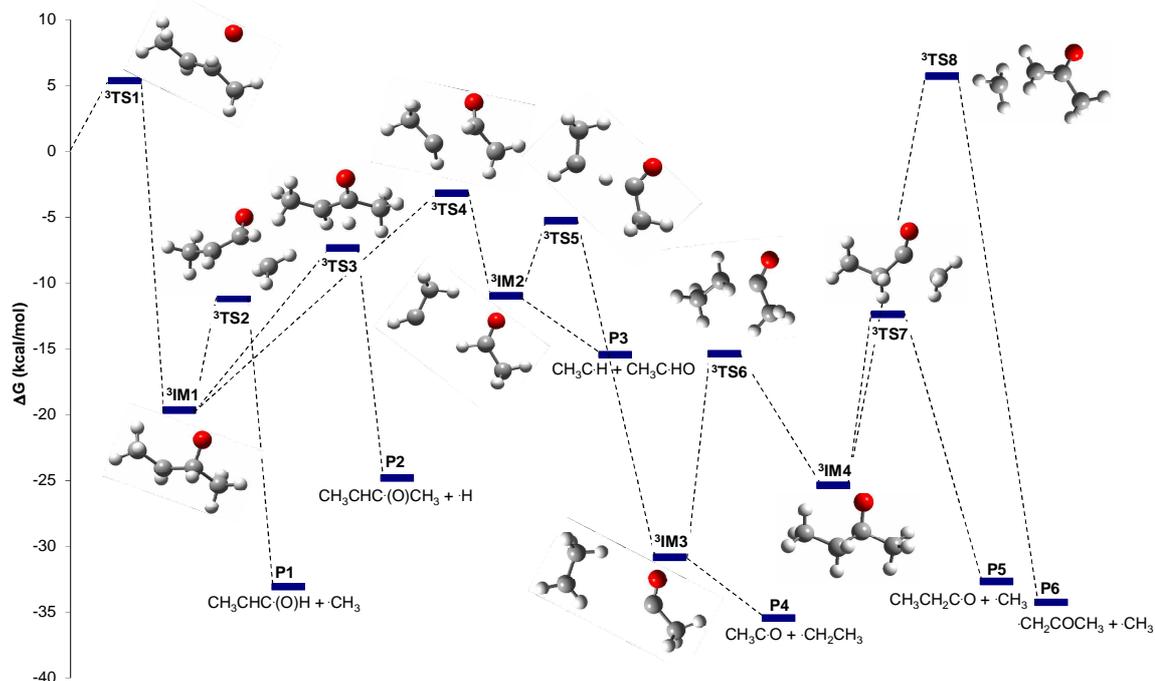


Figure 1 : Profil énergétique en kcal/mol à l'état triplet des chemins réactionnels d'addition de la réaction du trans-but-2-ène avec $O(^3P)$ calculé au niveau CBS-QB3 à 298.15 K.

Dans la *figure 1*, le premier TS (3TS1), qui à 5,3 kcal/mol plus élevé en énergie que les réactifs isolés, correspond à l'addition du $O(^3P)$ sur le trans-but-2-ène conduisant à la formation de l'intermédiaire $(CH_3CHCH(O)CH_3)$, 3IM1 .

Trois chemins réactionnels suivent la formation de cet adduit triplet. Le chemin le moins énergétique, avec une barrière de 8,5 kcal/mol, conduit à la formation de P1 ($CH_3CHC(O)H$ et CH_3), situé à 33,1 kcal/mol au-dessous des réactifs, via 3TS2 situé à 11,2 kcal/mol au-dessous des réactifs. 3TS2 résulte de la rupture de la liaison $C(O)-CH_3$ dans 3IM1 et d'une réduction de la liaison CO de 1,380 à 1,279 Å. Cette voie correspond à la voie de décomposition la plus basse en énergie de 3IM1 , ce qui rend P1 l'un des produits principaux de la réaction étudiée. En effet, la formation de CH_3 dans ce chemin réactionnel est en accord avec l'expérience concernant le rendement élevé du CH_3 [36]. En outre, avec une barrière de 12,3 kcal/mole, 3IM1 conduit à la formation du produit P2 ($CH_3CHC(O)CH_3 + H$), situé à 24,8 kcal/mol au-dessous des réactifs, via 3TS3 qui est à -7,4 kcal/mol par rapport aux réactifs.

Un troisième produit plus énergétique nécessite la rupture de la liaison C-C entre la position 2 et 3 pour former l'intermédiaire $^3\text{IM}2$, via $^3\text{TS}4$ qui est à -3,2 kcal/mol par rapport aux réactifs en surmontant une barrière de 16,5 kcal/mol par rapport à $^3\text{IM}1$. Cet intermédiaire ($^3\text{IM}2$) localisé à 11,00 kcal/mol au-dessous des réactifs est le complexe triplet formé à partir de CH_3CH et CH_3CHO . A partir de $^3\text{IM}2$, le produit P3 ($\text{CH}_3\text{CH} + \text{CH}_3\text{CHO}$), situé à 11,8 kcal/mol au-dessous des réactifs, peut se former. Alternativement, une abstraction d'hydrogène peut avoir lieu entre les fragments de $^3\text{IM}2$ via $^3\text{TS}5$ (-5,3 kcal/mol par rapport aux réactifs) avec une barrière de 14,4 kcal/mol. Le produit de cette réaction est le complexe triplet entre CH_3CH_2 et CH_3CO , $^3\text{IM}3$, à 30,8 kcal/mol au-dessous des réactifs. Une fois $^3\text{IM}3$ se forme, il conduit à la formation de P4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$), le produit le plus stable thermodynamiquement de la réaction étudiée (localisé à 35,5 kcal/mol au-dessous des réactifs). Cette constatation est en bon accord avec les résultats expérimentaux d'Oguchi et al. [36]. Un autre chemin possible conduit à la formation de la liaison C-C entre les fragments de $^3\text{IM}3$ pour former $^3\text{IM}4$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\cdot\text{CH}_3$, localisé à 25,4 kcal/mol au-dessous des réactifs) via $^3\text{TS}6$ (-15,4 kcal/mol par rapport aux réactifs) avec une barrière de 15,5 kcal/mol. $^3\text{IM}4$ peut se dissocier pour former P5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O}) + \text{CH}_3$, localisé à 32,7 kcal/mol au-dessous des réactifs) via $^3\text{TS}7$ en surmontant une barrière de 13,0 kcal/mol ($^3\text{TS}7$ est à -12,4 kcal/mol par rapport aux réactifs). De plus, $^3\text{IM}4$ peut former le produit P6 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3$) qui se trouve à 34,3 kcal/mol au-dessous des réactifs via $^3\text{TS}8$ qui est à 31,1 kcal/mol au-dessus de $^3\text{IM}4$ ($^3\text{TS}8$ est à 5,7 kcal/mol par rapport aux réactifs).

Il est intéressant de noter que la barrière de l'enthalpie libre de $^3\text{IM}1$ pour former des atomes H (P2) est supérieure à celle de formation des radicaux CH_3 (P1), en accord avec la différence relative en énergie de liaison pour rompre les liaisons C-C et C-H [31]. En général, la *figure 1* montre que plus un produit est stable, plus l'enthalpie libre de son TS relative correspondant est basse (P6 est une exception). Par exemple, P1 est plus stable que P2, et celui-ci est plus stable que P3. Les TSs conduisant à leurs formations suivent le même ordre de stabilité. La barrière de formation du produit le plus stable thermodynamiquement (P4) est la plus basse (5,7 kcal/mol) après la formation de $^3\text{IM}1$. P4 est le produit le plus stable thermodynamiquement car il

conduit à un radical plus stable (par exemple, CH_2CH_3 est plus stable que CH_3). Les adduits biradicalaires $^3\text{IM1}$ ($\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{HCH}_3$) et $^3\text{IM2}$ ($\text{CH}_3\text{CH} \dots \text{CH}_3\text{CHO}$) sont des intermédiaires importants, car ils conduisent à la formation des deux produits les plus importants, P1 et P4. Les calculs montrent que, dans la limite de haute pression le produit P1 ($\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{H} + \text{CH}_3$) comme le principal produit de réaction (le produit qui se forme avec la plus petite barrière de réaction). Cependant, dans la limite de basse pression il n'y a pas de stabilisation de collision et tout produit avec une barrière d'énergie inférieure à celle du $^3\text{TS1}$ (le point d'énergie le plus élevé le système a surmonté) peut se former (ce qui exclut la formation de $^3\text{TS8}$ et P6). Ainsi, le chemin réactionnel qui conduit au produit le plus stable thermodynamiquement, P4 dans notre cas ($\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CH}_2$), prédomine. La prédiction des produits de la réaction dépend des collisions qui conduisent à leur stabilisation. Nos résultats montrent que P1 est le produit le plus abondant suivie par P4, ceci est en accord avec les données expérimentales [36]. Proche de la limite de basse pression, la formation de P2 ($\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}$) pouvait rivaliser en raison de l'effet tunnel de ce chemin réactionnel avec les autres chemins mentionnés précédemment. À hautes pressions, P2 n'est pas favorisé thermodynamiquement.

3.2. H-abstraction du trans-but-2-ène :

Les deux voies d'H-abstraction directe (**Schéma 1**), selon les deux possibilités d'attaque du $\text{O}(^3\text{P})$ sur le trans-but-2-ène, sont examinées. Lorsque l'oxygène atomique $\text{O}(^3\text{P})$ attaque l'atome H du groupement méthyle, la réaction se déroule via $^3\text{TS9}$, avec une barrière de 10,2 kcal/mol au-dessus des réactifs, conduisant à la formation du produit P7 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2 + \text{OH}$) situé à 17,9 kcal/mol au-dessous des réactifs. Quand $\text{O}(^3\text{P})$ attaque l'atome H du deuxième carbone de la double liaison, une autre réaction d'abstraction aura lieu via $^3\text{TS10}$ surmontant une barrière de 12,8 kcal/mol conduisant à la formation du produit P8 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CCH}_3 + \text{OH}$) situé à 3,0 kcal/mol au-dessus des réactifs. Parmi ces deux produits, P7 correspond au produit le plus stable thermodynamiquement.

P7 est le produit le plus stable thermodynamiquement de l'H-d'abstraction. L'H-abstraction du groupement CH_3 est plus favorable, comme vérifié

expérimentalement [31]. On observe clairement que le chemin d'addition est beaucoup plus favorable d'un point de vue cinétique que les chemins H-abstraction ($^3\text{TS9}$ et $^3\text{TS10}$ sont 4,9 et 7,4 kcal/mol plus élevés en enthalpie libre que $^3\text{TS1}$, respectivement). En conséquence, les chemins d'H-abstraction ne devraient contribuer que par une petite fraction de la réaction globale.

4. Conclusion :

Dans le présent travail, les différents mécanismes possibles de la réaction complexe du $\text{O}(^3\text{P})$ avec le trans-but-2-ène sont examinés. La surface d'énergie potentielle correspondant aux différents chemins réactionnels a été explorée aux niveaux CBS-QB3, CBS-4M, CCSD(T), PMP2 et MP2. Les enthalpies de réaction et d'activation calculées au niveau CBS-QB3 sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles, ce qui nous donne confiance dans le mécanisme calculé et la qualité des données thermodynamiques et cinétiques prédites pour cette réaction à ce niveau de la théorie. Les atomes $\text{O}(^3\text{P})$ peuvent attaquer soit l'atome de carbone de la liaison $\text{C} = \text{C}$ ou l'atome d'hydrogène du groupement méthyle. L'O-addition sur la double liaison est de loin la réaction la plus importante. Cette conclusion est en accord avec les déclarations de Min et al. [33] qui indiquent que l'existence de chaînes latérales supplémentaires permet l'addition d'un atome d'oxygène à un atome de carbone de la double liaison plus facilement. Comme indiqué, il y a quelques temps, par Cvetanovic [14-16], c'est une conséquence de la densité électronique accrue des atomes de carbone de la double liaison. La prédiction plus réaliste des produits de réaction dans les calculs présentés dans ce document mène à P1 ($\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{H} + \text{CH}_3$) comme le produit le plus abondant suivi par P4 ($\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CH}_2$), en accord avec les données expérimentales [36].

Références de l'application II:

- [1] W. C. Bridger, *Combustion Chemistry*, Springer, New York (1984).
- [2] R. J. Cvetanovic', D. L. Singleton, *Rev. Chem. Intermediates*. **5**, 183 (1984).
- [3] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, New York (1986).
- [4] J. C. Loison, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, D. Solgadi, *Faraday. Discuss.* **97**, 379 (1994).
- [5] J. C. Loison, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, D. Solgadi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1142 (1992).
- [6] J. C. Loison, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, D. Solgadi, *J. Phys. Chem.* **95**, 9192 (1991).
- [7] A. M. Schmoltner, P. M. Chu, R. J. Brudzynski, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **91**, 6926 (1989).
- [8] M. G. Moss, J. W. Hudgens, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **72**, 3486 (1980).
- [9] O. K. Abou-Zied, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **109**, 1293 (1998).
- [10] J. Kleinermanns, A. C. Lutz, *J. Phys. Chem.* **85**, 1966 (1981).
- [11] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **23**, 1375 (1955).
- [12] R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **33**, 1684 (1955).
- [13] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **25**, 376 (1956).
- [14] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **30**, 19 (1959).
- [15] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **33**, 1063 (1960).
- [16] R. J. Cvetanovic', *Adv. Photochem.* **1**, 115 (1963).
- [17] R. J. Cvetanovic', *J. Phys. Chem.* **74**, 2730 (1970).
- [18] J. R. Kanofsky, D. Gutman, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 236 (1972).
- [19] J. R. Kanofsky, D. Lucas, D. Gutman, *Proc. Symp. (Int) Combust.* **14**, 285 (1973).
- [20] F. J. Jr. Pruss, I. R. Slagle, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **78**, 663 (1974).
- [21] H. E. Hunziker, H. Knepe, H. R. Wendt, *J. Photochem.* **17**, 377 (1981).
- [22] R. J. Buss, R. J. Baseman, G. He, Y. T. Lee, *J. Photochem.* **17**, 389 (1981).
- [23] U. C. Sridharan, F. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 45 (1983).
- [24] J. F. Smalley, F. L. Nesbitt, R. B. Klemm, *J. Phys. Chem.* **90**, 491 (1986).

- [25] Y. Endo, S. Tsuchiya, C. Yamada, E. Hirota, S. Koda, *J. Chem. Phys.* **85**, 4446 (1986).
- [26] S. Koda, Y. Endo, E. Hirota, S. Tsuchiya, *J. Phys. Chem.* **91**, 5840 (1987).
- [27] U. Bley, P. Dransfeld, B. Himme, M. Koch, F. Temps, H. Gg. Wagner, *Proc. Symp. (Int.) Combust.* **22**, 997 (1988).
- [28] V. D. Knyazev, V. S. Arutyunov, V. I. Vedeneev, *Int. J. Chem. Kinet.* **24**, 545 (1992).
- [29] C. Anastasi, M. G. Sanderson, P. Pagsberg, A. Sillesen, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **90**, 3625 (1994).
- [30] M. L. Morton, D. E. Szpunar, L. J. Butler, *J. Chem. Phys.* **115**, 204 (2001).
- [31] R. Quandt, Z. Min, X. Wang, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 60 (1998).
- [32] Z. Min, T. H. Wong, R. Quandt, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A.* **103**, 10451 (1999).
- [33] Z. Min, T. H. Wong, H. Su, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 9941 (2000).
- [34] H. Su, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **115**, 217 (2001).
- [35] H. Su, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A.* **105**, 9178 (2001).
- [36] T. Oguchi, A. Ishizaki, Y. Kakuta, H. Matsui, *J. Phys. Chem. A.* **108**, 1409 (2004).
- [37] H. M. Zhao, W. S. Bian, K. Liu, *J. Phys. Chem. A.* **110**, 7858 (2006).
- [38] H. Zhao, L. Pan, W. Bian, *Int. J. Quant. Chem.* **112**, 858 (2012).
- [39] R. J. Cvetanovic', *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **16**, 261 (1987).
- [40] D. L. Singleton, R. J. Cvetanovic', *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 6812 (1976).
- [41] R. Atkinson, J. N. Jr. Pitts, *J. Chem. Phys.* **67**, 38 (1977).
- [42] H. Biehl, J. Bittner, B. Bohn, R. Geers-Muller, F. Stuhl, *Int. J. Chem. Kinet.* **27**, 277 (1995).
- [43] G. Y. Adusei, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.* **98**, 3732 (1994).
- [44] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S.

Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.

[45] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

[46] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **104**, 2598 (1996).

[47] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **112**, 6532 (2000).

[48] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **110**, 2822 (1999).

[49] K. J. Laidler, J. H. Meiser, B. C. Sanctuary, *Physical Chemistry*, 4th Edition, Houghton Mifflin (2003).

Theoretical study of the complex reaction of O(³P) with trans-2-butene

Boulanouar Messaoudi · Sidi Mohamed Mekelleche ·
J. Raul Alvarez-Idaboy · Nelaine Mora-Diez

Received: 28 November 2012 / Accepted: 1 April 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract The complex potential energy surface for the reaction of triplet oxygen atom, O(³P), with trans-2-butene is investigated at the MP2, PMP2, CCSD(T), CBS-4M and CBS-QB3 levels of theory. Both the O-addition and the two H-abstraction channels are thoroughly investigated. As expected, the calculations show that the O-addition is the most favourable process from a kinetic point of view. Various isomerization and dissociation pathways are explored following the addition of O(³P) to trans-2-butene. Our calculations show that in the high-pressure limit, the major products are CH₃CHC(O)H + CH₃ (P1); whereas in the low-pressure limit the most thermodynamically stable products form: CH₃CO + CH₃CH₂ (P4). A more realistic prediction of reaction products is an intermediate case, being P1 more abundant followed by P4, in agreement with experimental data. The CBS-QB3 Gibbs free energies for the O-addition are smaller than those obtained at the CBS-4M level of theory, but the same general trends are

obtained by these methods. The reaction and activation enthalpies, calculated at the CBS-QB3 level of theory, are in very good agreement with the experimental results available.

Keywords Atmospheric reactions · Triplet oxygen atoms · O(³P) · Trans-2-butene · Potential energy surface · MP2 · CBS methods

1 Introduction

There is considerable interest in performing both experimental and theoretical studies of the triplet oxygen atom reaction with saturated and unsaturated compounds due to the presence of several resulting radicals from these reactions in various combustion processes and atmospheric reactions [1–3]. Many experimental studies have tried to simulate the reaction conditions in different situations [4–10]. Formyl (HCO), acetyl (CH₃CO) and vinoxy (CH₂CHO) are some of the radicals of more concern. Due to their reactivity, these radicals have the ability to contribute to the production of tropospheric ozone [3].

The investigation of reaction channels, using theoretical approaches, contributes to a better understanding of reaction mechanisms and, therefore, to improve realistic conditions, such as combustion efficiency. The reaction of oxygen atoms in their ground electronic state O(³P), with alkenes are important in understanding the combustion processes of hydrocarbons. The initial step of this reaction has been suggested to be the addition of the O(³P) atom to the carbon–carbon double bond forming a biradical in the triplet state. Dating back to the early 1950s, Cvetanovic and co-workers carried out pioneering studies and have shown that the initial step of the reaction consists of an

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00214-013-1366-4) contains supplementary material, which is available to authorized users.

B. Messaoudi · S. M. Mekelleche (✉)
Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation
Moléculaire, Département de Chimie, Faculté des Sciences,
Université A. Belkaid, BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria
e-mail: sm_mekelleche@mail.univ-tlemcen.dz

B. Messaoudi · N. Mora-Diez (✉)
Department of Chemistry, Thompson Rivers University,
Kamloops, BC V2C 0C8, Canada
e-mail: nmora@tru.ca

J. R. Alvarez-Idaboy
Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de
Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
04510 Mexico, DF, Mexico

attachment of the electrophilic O atom to the less substituted carbon atom of the double bond, forming an addition adduct, $\text{RCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ [11–17]. The prototype reaction, that is, $\text{O}(^3\text{P})$ with ethylene, has been extensively investigated over decades [18–30], mainly focusing on the competition between the various direct H-abstraction channels. Alkylation at one carbon atom makes the other one more likely to add an incoming O atom since a more stable biradical is to be formed. The allylic C–H bonds of the side chains are good targets for H-abstraction reactions. After a certain delay, the initially formed adduct falls apart, producing a variety of highly reactive radicals that are speedily converted into other species when in a hydrocarbon flame. Thus, in general, it is essentially impossible to determine the primary reaction products unless single-collision conditions are used [31]. The only single-collision experiments known to us on these reactions are the crossed molecular beam studies of Schmoltner et al. [7] on the $\text{O}(^3\text{P})$ reaction with ethylene and those of Anofsky et al. [10, 18]. on the reactions of $\text{O}(^3\text{P})$ with ethylene, propene and 1-butene. More recently, Bersohn's group [29–35] has performed a series of detailed studies of the reaction products of $\text{O}(^3\text{P})$ with alkenes. The triplet biradical, which forms following the addition of $\text{O}(^3\text{P})$ to the $\text{C}=\text{C}$ bond, decomposes directly to a variety of final products [36]. Several channels corresponding to the $\text{O}(^3\text{P})$ attack on substituted alkenes $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ (where R is an alkyl group) have been identified. For instance, it has been found that for the $\text{O}(^3\text{P})$ addition to ethylene, propene, and other alkenes (including 1- C_4H_8 , *cis*-2- C_4H_8 , *iso*- C_4H_8 , 1- C_5H_{10} , allene, 1,3- C_4H_6 , cyclopentene, and cyclohexene), the HCO channel branching ratios are 0.71 ± 0.16 , 0.05 ± 0.02 , and 0, respectively [32]. In order to explain these findings, it has been proposed that the H_2CO channel becomes more important as the hydrocarbon chain of the alkene increases since larger quantities of this substance are detected in these cases.

Oguchi et al. [36] have investigated the mechanism of the reaction of $\text{O}(^3\text{P})$ with three butene isomers (*trans*-2-, *iso*- and 1-butene) and have measured the yields of CH_3 and C_2H_5 radical products using photoionization mass spectrometry. For 1-butene, the fractions of CH_3 and C_2H_5 products are only 0.05 ± 0.01 and 0.29 ± 0.05 , respectively. For *trans*-2-butene, these values are 0.52 ± 0.10 and 0.29 ± 0.05 , respectively. The total fraction yield of the CH_3 and C_2H_5 products is 0.81. The rest of the channels accounting for the fraction of other products remain unclear. Zhao et al. [37] investigated the reaction pathways for the $\text{O}(^3\text{P})$ attack to *iso*-butene using the MP2 and CBS-4M methods, and they predicted the major product channels to be $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3$, *cis/trans*- $\text{CH}_3\text{CHCHO} + \text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCO} + \text{H}_2$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2 + \text{OH}$, with the $(\text{CH}_3)_2\text{CCO} + \text{H}_2$ channel being the most energetically

favourable. The channels leading to the formation of $\text{H} + (\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$, $\text{HCO} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C} + \text{H}_2\text{CO}$, $\text{H} + (\text{CH}_3)_2\text{-CHCO}$, $\text{CO} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_2$ are minor ones. Very recently, Zhao et al. [38]. have studied the reaction pathways of $\text{O}(^3\text{P})$ with 1-butene using the MP2 and G3 levels of theory. Their computational results indicate that the site selectivity of the addition of $\text{O}(^3\text{P})$ to either carbon atom of the double bond of 1-butene is not significant. The calculated heats of reaction at the G3 level for various product channels are in good agreement with the experimental data.

The theoretical method to be chosen to study the kinetics and the thermodynamics of the different reaction channels of these reactions should reproduce the experimental data available. The more substituted the alkene, the lower the activation energy for the $\text{O}(^3\text{P})$ addition. It is well known that several alkenes (e.g., *trans*- and *cis*-2-butene) have negative Arrhenius activation energies. Values between -1.20 and -2.66 kcal/mol have been reported for *trans*-2-butene [39–43].

Our aim in this paper is to perform a theoretical study of the different reaction channels of the reaction of $\text{O}(^3\text{P})$ with *trans*-2-butene exploring calculations at the MP2, PMP2, CCSD(T), CBS-4M and CBS-QB3 levels of theory. Both the addition and the two H-abstractions are thoroughly probed on the triplet potential energy surface, and the major products of these reactions are predicted. Several possible isomerisation and dissociation pathways following the addition reaction are explored. Calculated reaction and activation enthalpies are compared with available experimental data.

2 Computational details

Ab initio calculations were carried out with the Gaussian 03 suite of programs [44]. Using the Møller–Plesset perturbation theory truncated at the second order [45] in conjunction with the 6-311G(d,p) basis set, full geometry optimizations followed by frequency calculations at the same level of theory were performed for all the stationary points. Restricted (RMP2) and unrestricted (UMP2) methods were used for the closed and open-shell systems, respectively. Spin contamination of the open-shell systems was small. For the doublet radicals and the triplet biradicals, the expectation values of the total spin S^2 were <0.76 and 2.01, respectively, after spin annihilation. For the TSs, the spin contamination was slightly larger than for the other stationary points. Single-point energy calculations were performed at the CCSD(T)/6-311G(d,p) level of theory using the MP2 geometries. Additional calculations were performed using the CBS-4M [46, 47] and CBS-QB3 [47, 48] composite methods that employ HF/3-21G(d) and

B3LYP/6-311G(2d,d,p) geometries and frequencies, respectively, followed by a sequence of high-level single-point energy calculations and corrections designed to account for basis set truncations.

3 Results and discussions

The CBS-QB3 relative enthalpies and Gibbs free energies are reported in Table 1. The MP2/6-311G(d,p), PMP2/6-11G(d,p)//MP2/6-311G(d,p), CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-311G(d,p), CBS-4M and CBS-QB3 relative enthalpies and Gibbs free energies are reported in Table S1 of the Electronic Supplementary Material (ESM) section. The energies, various (MP2) thermal corrections, enthalpies and Gibbs free energies (in a.u. at 298.15 K) of the important stationary points along the trans-2-butene + O(³P) addition and H-abstraction channels calculated at different levels of theory are reported in Table S2. The Cartesian coordinates of the CBS-QB3-optimized geometries of the stationary structures (reactant, intermediates, TSs and products) considered in the present study are reported in

the ESM section as well, along with the structures of the intermediates and TSs.

The best agreement with the experimental reaction enthalpies [36] is obtained with the CBS-QB3 method, with absolute deviations of 0.13–0.68 kcal/mol. The CBS-4M and PMP2 calculations have absolute deviations of 0.64–3.60 and 0.12–4.36 kcal/mol, respectively. The MP2- and CCSD(T)-calculated reaction enthalpies have larger errors. As it can be seen from Table 1, the reported experimental activation enthalpies for the addition step are negative, between –1.20 and –2.66 kcal/mol. Only the CBS methods are able to reproduce the expected negative sign. The CBS-QB3 result is in excellent agreement with experiment [43] (–2.32 kcal/mol), but the CBS-4M result is underestimated (–6.33 kcal/mol).

As clearly seen, the CBS-QB3 method is able to successfully reproduce the thermodynamic and kinetic data available for the reaction channels under study; hence, it can be used with confidence to calculate the mechanism of this reaction and to predict the thermodynamic and kinetic data not yet available. The CBS-4M method works reasonably well, but the MP2, PMP2 and CCSD(T) results

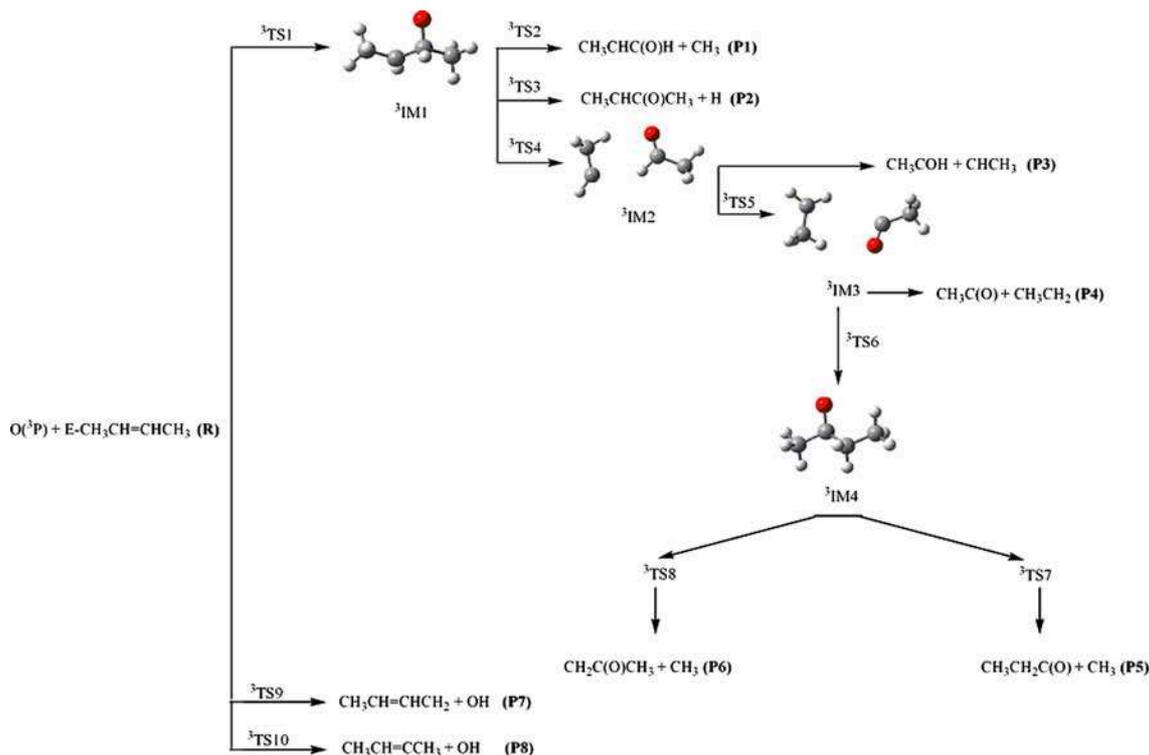
Table 1 Enthalpy and Gibbs free energy change (relative to the isolated reactants, in kcal/mol at 298.15 K) of important stationary points along the trans-2-butene + O(³P) addition and H-abstraction channels calculated at the CBS-QB3 level of theory

	Relative enthalpy change		Relative gibbs free energy change
	$\Delta H_{\text{CBS-QB3}}$	ΔH_{exp}^b	$\Delta G_{\text{CBS-QB3}}$
O(³ P) + trans-2-butene	0.00		0.00
CH ₃ CHCOH + CH ₃ (P1)	–29.83	–29.19	–33.08
CH ₃ CHCOCH ₃ + H (P2)	–23.89	–23.21	–24.81
CH ₃ CHO + CH ₃ CH (P3)	–11.81		–15.46
CH ₃ CO + CH ₂ CH ₃ (P4)	–31.08	–30.86	–35.47
CH ₃ CH ₂ CO + CH ₃ (P5)	–30.15	–29.90	–32.68
CH ₂ COCH ₃ + CH ₃ (P6)	–30.51	–30.38	–34.27
CH ₃ CHCHCH ₂ + OH (P7) ^a	–15.94		–17.91
CH ₃ CHCCH ₃ + OH (P8) ^a	5.52		2.99
³ IM1	–27.07		–19.68
³ IM2	–13.61		–10.98
³ IM3	–30.84		–30.84
³ IM4	–33.30		–25.37
		$\Delta H_{\text{exp}}^{\neq c}$	
³ TS1	–2.32	[–1.20, –2.66]	5.34
³ TS2	–18.51		–11.17
³ TS3	–15.30		–7.35
³ TS4	–9.20		–3.20
³ TS5	–10.34		–5.28
³ TS6	–22.70		–15.38
³ TS7	–19.63		–12.39
³ TS8	–0.99		5.69
³ TS9 ^a	3.21		10.21
³ TS10 ^a	5.57		12.75

^a Hydrogen abstraction products (P7 and P8) and TSs (TS9 and TS10)

^b Experimental reaction enthalpies taken from Ref. [36]

^c $\Delta H_{\text{exp}}^{\neq} = E_{\text{aexp}} - 2RT$, for bimolecular gas-phase reactions (Ref. [49]): –1.20 (Ref. [38] and [39]; $E_{\text{aexp}} = -0.02$ kcal/mol); –1.54 (Ref. [40]; $E_{\text{aexp}} = -0.36$ kcal/mol); –2.66 (Ref. [41]; $E_{\text{aexp}} = -1.48$ kcal/mol)



Scheme 1 Schematic representation of the different channels studied for the reaction of trans-2-butene with $O(^3P)$

should not be used to quantitatively study the thermodynamics and kinetics of the reactions of alkenes with $O(^3P)$. Spin contamination and its effect on the optimized MP2 geometries could be one of the reasons why the MP2, PMP2//MP2 and CCSD(T)//MP2 calculations are unable to reproduce the experimental data available. However, a few test calculations were performed using the CBS-QB3 geometries and frequency corrections combined with CCSD(T)/6-311G(d,p) single-point calculations and very similar relative enthalpies were obtained in comparison with the CCSD(T)//MP2 values reported in this paper (see Table S1). These results indicate that spin contamination on the MP2 geometries is not the main reason for the discrepancy with the experimental data.

The following subsections deal with the various pathways corresponding to the addition of $O(^3P)$ to trans-2-butene, the two possible H-abstractions and a comparison between these two channels. Scheme 1 provides a representation of the different channels considered.

3.1 The O-addition to trans-2-butene

Due to the symmetry of trans-2-butene, the addition of the $O(^3P)$ atom can occur at either of the two carbon atoms of the C=C bond. Figure 1 displays the potential energy profile of the adiabatic channels in the triplet state for the addition pathways calculated at the CBS-QB3 level of

theory, focusing on Gibbs free energy changes at 298.15 K. The structure of the different transition states (TSs) and intermediates are shown to facilitate the discussion that follows. The CBS-4M and CBS-QB3 results follow very similar qualitative trends; however, the CBS-QB3 Gibbs free energy barriers are smaller than the CBS-4M ones. The following discussions will focus on the CBS-QB3 Gibbs free energy data.

In Fig. 1, the first TS (3TS1), which is 5.3 kcal/mol higher in G than the isolated reactants, corresponds to the addition of $O(^3P)$ to trans-2-butene, yielding the formation of the intermediate 3IM1 , $CH_3CHCH(O)CH_3$. Three reaction channels follow the formation of this triplet adduct. The least energetic channel, with a barrier of 8.5 kcal/mol, leads to the formation of P1 ($CH_3CHC(O)H$ and CH_3), located at 33.1 kcal/mol below reactants) via 3TS2 (located 11.2 kcal/mol below reactants). 3TS2 results from the rupture of the C(O)– CH_3 bond in 3IM1 . This channel corresponds to the lowest-energy decomposition pathway of 3IM1 , which makes P1 the main products of the reaction investigated. Indeed, the formation of CH_3 in this reaction channel is in agreement with the experimental finding regarding the high CH_3 yield [36]. In addition, with a barrier of 12.3 kcal/mol, 3IM1 leads to the formation of the product P2 ($CH_3CHC(O)CH_3 + H$), located at 24.8 kcal/mol below reactants) via 3TS3 (which is at -7.4 kcal/mol relative to reactants). The third (more

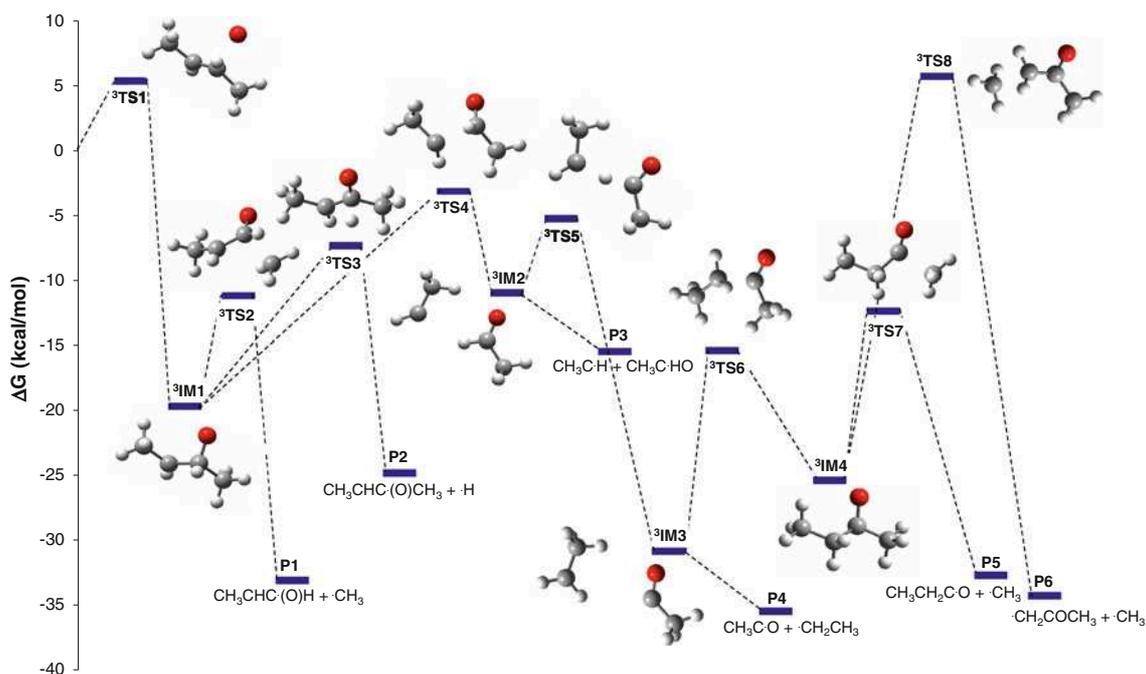


Fig. 1 Gibbs free energy profile of the adiabatic channels in the triplet state for the addition pathways of the reaction of trans-2-butene with $O(^3P)$ calculated at the CBS-QB3 level of theory at 298.15 K

energetic) reaction channel from 3IM1 involves the cleavage of the C–C bond between positions 2 and 3 to form the intermediate 3IM2 , via 3TS4 (which is at -3.2 kcal/mol relative to reactants and 16.5 kcal/mol above 3IM1). This intermediate, which is located at 11.0 kcal/mol below reactants, is the triplet complex formed between $CH_3C'H$ and $CH_3C'HO$.

From 3IM2 , a third set of products (P3) could form ($CH_3C'H + CH_3C'HO$) which is 15.5 kcal/mol below reactants. Alternatively, depending on reaction conditions, a hydrogen abstraction could take place between the fragments of 3IM2 via 3TS5 (which is -5.3 kcal/mol relative to reactants) with a barrier of 14.4 kcal/mol. The product of this reaction is the triplet reactant complex between CH_3CH_2 and CH_3CO , and 3IM3 , which is 30.8 kcal/mol below reactants. Once 3IM3 forms, the most realistic pathway to follow is the formation of P4 ($CH_3CH_2 + CH_3CO$), the most thermodynamically stable product of all the channels considered for the reaction under study (located at 35.5 kcal/mol below reactants). This calculation is in good agreement with the experimental findings of Oguchi et al. [36].

An alternative channel was considered that leads to the C–C bond formation between the fragments in 3IM3 to form 3IM4 ($CH_3CH_2C'(O)CH_3$, located at 25.4 kcal/mol below reactants) via 3TS6 (which is at -15.4 kcal/mol relative to reactants) with a barrier of 15.5 kcal/mol. There is a singlet TS for the 2,3-hydrogen shift connecting IM1 and IM4 on the singlet potential energy profile;

however, our calculations indicate that this TS does not exist in the triplet surface we are studying in this paper. From an energetic point of view, it is unlikely that 3IM4 will form, but if it does, two fragmentation reaction channels could be considered that would increase the high overall yield of CH_3 in this reaction. 3IM4 can dissociate to form P5 ($CH_3CH_2CO + CH_3$, located at 32.7 kcal/mol below reactants) via 3TS7 by overcoming a barrier of 13.0 kcal/mol (3TS7 is at -12.4 kcal/mol relative to reactants). Furthermore, 3IM4 could form the product P6 ($CH_2C(O)CH_3 + CH_3$, which lies 34.3 kcal/mol below reactants) via 3TS8 which is 31.1 kcal/mol above 3IM4 (3TS8 is at 5.7 kcal/mol relative to reactants).

It is worthy to note that the Gibbs free energy barrier from 3IM1 to form H atoms (P2) is higher than that to form CH_3 radicals (P1), in agreement with the relative bond energy difference to break C–C and C–H bonds [31]. In general, Fig. 1 shows that the more stable a product, the lower the Gibbs free energy of its corresponding TS relative to the other reaction channels (P6 would be an exception). For example, P1 is more stable than P2, and this one is more stable than P3. The TSs leading to their formation follow the same energetic order. The barrier to form the most thermodynamically stable product (P4) is the smallest of all (the barrier between IM2 and TS5 is 5.7 kcal/mol) after the formation of 3IM1 . P4 is the most thermodynamically stable product because it leads to a more stable primary radical (e.g., CH_2CH_3 is more stable than CH_3).

The biradical adducts $^3\text{IM1}$ ($\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{HCH}_3$) and $^3\text{IM2}$ ($\text{CH}_3\text{CH}\cdots\text{CH}_3\text{CHO}$) are important intermediates in these reactions since they lead to the formation of the two most important reaction products, P1 and P4. Our calculations show that in the high-pressure limit, collisional stabilization leads to the formation of P1 ($\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{H} + \text{CH}_3$) as the major reaction product (the product that forms with the smallest reaction barrier). However, in the low-pressure limit, there is no collisional stabilization and everything with Gibbs free energies below $^3\text{TS1}$ (the highest-energy point the system has overcome) can form (this would exclude the formation of $^3\text{TS8}$ and P6). Hence, the reaction channel that leads to the most thermodynamically stable product, P4 in our case ($\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CH}_2$), predominates. A more realistic prediction of reaction products is an intermediate case in which there are some collisions that lead to some degree of stabilization, being P1 more abundant followed by P4, in agreement with the experimental data [36]. Close to the low-pressure limit, the formation of P2 ($\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}$) could compete due to tunnelling with the previously mentioned channels. At high pressures, P2 is not thermodynamically favoured.

3.2 The H-abstraction from trans-2-butene

Two possible $\text{O}(^3\text{P})$ H-abstraction pathways can be considered (see Scheme 1). When the $\text{O}(^3\text{P})$ atom attacks the H atom of the methyl group, the abstraction reaction proceeds via $^3\text{TS9}$, with a barrier of 10.2 kcal/mol above reactants, leading to the formation of the product P7 ($\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2 + \text{OH}$, which lies at 17.9 kcal/mol below reactants). When the $\text{O}(^3\text{P})$ atom attacks the H atom attached to the C atom of the double bond, another abstraction reaction occurs via $^3\text{TS10}$ surmounting a barrier of 12.8 kcal/mol and forming the product P8 ($\text{CH}_3\text{CH} = \text{CCH}_3 + \text{OH}$, which lies 3.0 kcal/mol above reactants). P7 is the most thermodynamically stable H-abstraction product. The H-abstraction from the CH_3 group is more favourable, as experimentally verified [31]. It can be clearly observed that the addition channel is much more favourable from a kinetic point of view than the H-abstraction channels ($^3\text{TS9}$ and $^3\text{TS10}$ are 4.9 and 7.4 kcal/mol higher in Gibbs free energy than $^3\text{TS1}$, respectively). Consequently, the H-abstraction channels should contribute only by a small fraction to the overall reaction.

4 Conclusions

In the present work, the different possible mechanisms of the complex multichannel reaction of $\text{O}(^3\text{P})$ with trans-2-butene are examined. The potential energy surface

corresponding to the various reaction channels have been explored at the CBS-QB3, CBS-4M, CCSD(T), PMP2 and MP2 levels of theory. The calculated CBS-QB3 reaction and activation enthalpies are in very good agreement with the experimental data available, which gives us confidence in the calculated mechanism and in the quality of the predicted thermodynamic and kinetic data for this reaction at this level of theory.

$\text{O}(^3\text{P})$ atoms can attack either the carbon atom of the C=C bond or the hydrogen of the methyl group. The O-addition to the double bond is by far the most important reaction. This conclusion is in good agreement with the statements of Min et al. [33], indicating that the existence of extra side chains makes the addition of an O atom to a carbon atom of the double bond easier. As indicated some time ago by Cvetanovic [14–16], this is a consequence of the increased electronic density of the carbon atoms of the double bond. Our most realistic prediction of reaction products from the calculations presented in this paper lead to P1 ($\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{H} + \text{CH}_3$) as the most abundant product followed by P4 ($\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CH}_2$), in agreement with the experimental data [36].

Acknowledgments Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Ministry of Higher Education and Scientific Research of the Algerian Government (project CNEPRU E02020090005) is gratefully acknowledged. Thanks are also due to Information Technology Services at Thompson Rivers University and the Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGCTIC) at Universidad Nacional Autónoma de México.

References

1. Brider WC (1984) Combustion chemistry. Springer, New York
2. Cvetanovic RJ, Singelton DL (1984) Rev Chem Intermed 5:183
3. Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN (1986) Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. Wiley, New York
4. Loison JC, Dedonder-Lardeux C, Jouvet C, Solgadi D (1994) Faraday Discuss 97:379
5. Loison JC, Dedonder-Lardeux C, Jouvet C, Solgadi D (1992) Ber Bunsenges Phys Chem 96:1142
6. Loison JC, Dedonder-Lardeux C, Jouvet C, Solgadi D (1991) J Phys Chem 95:9192
7. Schmoltner AM, Chu PM, Brudzynski RJ, Lee YT (1989) J Chem Phys 91:6926
8. Moss MG, Hudgens JW, McDonald JD (1980) J Chem Phys 72:3486
9. Abou-Zied OK, McDonald JD (1998) J Chem Phys 109:1293
10. Kleinermanns J, Lutz AC (1981) J Phys Chem 85:1966
11. Cvetanovic RJ (1955) J Chem Phys 23:1375
12. Cvetanovic RJ (1955) Can J Chem 33:1684
13. Cvetanovic RJ (1956) J Chem Phys 25:376
14. Cvetanovic RJ (1959) J Chem Phys 30:19
15. Cvetanovic RJ (1960) J Chem Phys 33:1063
16. Cvetanovic RJ (1963) Adv Photochem 1:115
17. Cvetanovic RJ (1970) J Phys Chem 74:2730
18. Kanofsky JR, Gutman D (1972) Chem Phys Lett 15:236

19. Kanofsky JR, Lucas D, Gutman D (1973) *Proc Symp Combust* 14:285
20. Pruss FJ Jr, Slagle IR, Gutman D (1974) *J Phys Chem* 78:663
21. Hunziker HE, Knepe H, Wendt HR (1981) *J Photochem* 17:377
22. Buss RJ, Baseman RJ, He G, Lee YT (1981) *J Photochem* 17:389
23. Sridharan UC, Kaufman F (1983) *Chem Phys Lett* 102:45
24. Smalley JF, Nesbitt FL, Klemm RB (1986) *J Phys Chem* 90:491
25. Endo Y, Tsuchiya S, Yamada C, Hirota E, Koda S (1986) *J Chem Phys* 85:4446
26. Koda S, Endo Y, Hirota E, Tsuchiya S (1987) *J Phys Chem* 91:5840
27. Bley U, Dransfeld P, Himme B, Koch M, Temps F, Wagner HG (1988) *Proc Symp Combust* 22:997
28. Knyazev VD, Arutyunov VS, Vedenev VI (1992) *Int J Chem Kinet* 24:545
29. Anastasi C, Sanderson MG, Pagsberg P, Sillesen A (1994) *J Chem Soc Faraday Trans* 90:3625
30. Morton ML, Szpunar DE, Butler LJ (2001) *J Chem Phys* 115:204
31. Quandt R, Min Z, Wang X, Bersohn R (1998) *J Phys Chem A* 102:60
32. Min Z, Wong TH, Quandt R, Bersohn R (1999) *J Phys Chem A* 103:10451
33. Min Z, Wong TH, Su H, Bersohn R (2000) *J Phys Chem A* 104:9941
34. Su H, Bersohn R (2001) *J Chem Phys* 115:217
35. Su H, Bersohn R (2001) *J Phys Chem A* 105:9178
36. Oguchi T, Ishizaki A, Kakuta Y, Matsui H (2004) *J Phys Chem A* 108:1409
37. Zhao HM, Bian WS, Liu K (2006) *J Phys Chem A* 110:7858
38. Zhao HM, Pan L, Bian W (2012) *Int J Quant Chem* 112:858
39. Cvetanovic RJ (1987) *J Phys Chem Ref Data* 16:261
40. Singleton DL, Cvetanovic RJ (1976) *J Amer Chem Soc* 98:6812
41. Atkinson R, Pitts JN Jr (1977) *J Chem Phys* 67:38
42. Biehl H, Bittner J, Bohn B, Geers-Muller R, Stuhl F (1995) *Int J Chem Kinet* 27:277
43. Adusei GY, Fontijn A (1994) *J Phys Chem* 98:3732
44. Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) *Gaussian 03; Revision E.01*. Gaussian Inc, Pittsburgh
45. Møller C, Plesset MS (1934) *Phys Rev* 46:618
46. Ochterski JW, Petersson GA, Montgomery JA (1996) *J Chem Phys* 104:2598
47. Montgomery JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA (2000) *J Chem Phys* 112:6532
48. Montgomery JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA (1999) *J Chem Phys* 110:2822
49. Laidler KJ, Meiser JH, Sanctuary BC (2003) *Physical chemistry*, 4th Edition. Houghton

V.3. APPLICATION III :

**Etude théorique de la réaction du cis-but-2-ène
avec l'oxygène atomique triplet O(³P)**

APPLICATION III

Etude théorique de la réaction du cis-but-2-ène avec l'oxygène atomique triplet O(³P)

Résumé

La surface de l'énergie potentielle triplet complexe de la réaction de l'atome d'oxygène triplet O(³P) avec le cis-but-2-ène est étudiée au niveau de la théorie CBS-QB3. Les différentes isomérisations et voies de dissociation possibles, O-additions et H-abstractions, sont étudiées. Nos calculs montrent que dans la limite de haute pression, comme pour la réaction du trans-but-2-ène, le produit principal est CH₃CHC(O)H + CH₃ (P1), alors que dans la limite de basses pressions le produit le plus stable thermodynamiquement forme CH₃CO + CH₃CH₂ (P4). L'énergie d'activation expérimentale négative reportée pour l'étape d'addition est très bien reproduite au niveau de la théorie CBS-QB3. Diverses valeurs thermodynamiques et cinétiques d'intérêt pour ces réactions sont prévues pour la première fois. Une discussion est présentée sur l'énergie d'activation négative pour l'étape d'addition des réactions du trans- but-2-ène et cis-but-2-ène avec O(³P) mettant l'accent sur les complexes réactifs d'addition.

1. Introduction :

Les réactions de O(³P) avec les alcènes sont d'une grande importance dans une variété de domaines tels que la chimie de l'atmosphère et l'activation métabolique des hydrocarbures cancérigènes [1]. En particulier, elles jouent un rôle important dans la compréhension des processus de combustion et des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures [2-6].

Depuis le début des années 1950, Cvetanović et al. [7-12] ont réalisé des études pionnières des réactions de l'oxygène atomique, O(³P), avec les oléfines en phase gazeuse. Un mécanisme de la réaction générale a été suggéré et résumé en trois étapes principales [13] :

- i) les atomes d'oxygène dans leur état fondamental triplet subissent une addition électrophile sur la double liaison C=C, formant des adduits, qui sont des biradicaux triplets excités, en accord avec la règle de conservation de spin.
- ii) les biradicaux triplets se décomposent en produits (libération de H ou CH₂) ou effectuent le croisement des systèmes triplets avec les systèmes singulets (Intersystem crossing ISC). La première preuve directe de l'importante production de H à partir de C₂H₄ + O a été fournie par Ravishankara et al. [14]. Les biradicaux triplets pourraient également s'isomériser par une migration de H, mais ce processus demande une grande barrière et ne peut, par conséquent, entrer en compétition avec la décomposition directe [15].
- iii) les biradicaux singulets obtenus à partir des adduits triplets via ISC peuvent se convertir en époxydes très excités par fermeture du cycle ou se réarranger en composés carbonyles excités par la migration interne des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles. Ces composés peuvent subir une stabilisation par collision (collisional stabilization) dans des conditions de haute pression [16,17] ou se dissocier rapidement en divers produits sous conditions de basse pression comme dans les expériences de faisceaux moléculaires (molecular beam experiments) [18]. Une autre alternative de réaction, plus énergétique, est l'abstraction de l'hydrogène par O(³P) pour produire des radicaux hydroxyles et le radical hydrocarboné correspondant [6].

Pour les alcènes à chaînes latérales plus longues, Oguchi et al. [19] ont étudié le mécanisme des réactions de O(³P) avec trois isomères de butène (trans-but-2-ène, iso-butène, et le le but-1-ène) et ont mesuré expérimentalement les rendements des radicaux CH₃ et C₂H₅ par spectrométrie de masse. Pour le but-1-ène, les fractions des produits CH₃ et C₂H₅ étaient seulement de 0,05 ± 0,01 et 0,29 ± 0,05 respectivement. Pour le trans-but-2-ène, les fractions des produits CH₃ et C₂H₅ étaient de 0,52 ± 0,10 et 0,29 ± 0,05 respectivement. La somme des fractions des deux produits CH₃ et C₂H₅ est de 0,81. Le reste des fractions des autres produits reste indéfini.

Zhao et al. [20] ont étudié les chemins réactionnels de l'attaque $O(^3P)$ sur l'isobutène en utilisant les méthodes MP2 et CBS-4M. Ils ont prédit les produits principaux à savoir : $CH_2C(O)CH_3 + CH_3$, cis/trans- $CH_3CHCHO + CH_3$, $(CH_3)_2CCO + H_2$, et $CH_3C(CH_2)_2 + OH$, où $(CH_3)_2CCO + H_2$ correspond au produit le plus favorable énergétiquement. Très récemment, Zhao et al. [21] ont étudié le mécanisme réactionnel de $O(^3P)$ avec le but-1-ène en utilisant les niveaux de théorie MP2 et G3. Leurs résultats indiquent que la sélectivité de l'addition de $O(^3P)$ sur chacun des deux atomes de carbone de la double liaison du but-1-ène n'est pas significative. Les enthalpies de réaction calculées au niveau G3 pour les différents produits sont en bon accord avec les données expérimentales.

Dans un travail antérieur, nous avons mené une étude théorique de la cinétique et de la thermodynamique des différents chemins réactionnels de la réaction du $O(^3P)$ avec le trans-but-2-ène [22]. Plusieurs niveaux de théorie ont été utilisés: MP2, PMP2//MP2, CCSD(T)//MP2, CBS-4M et CBS-QB3. Les deux méthodes CBS-4M et CBS-QB3 ont bien reproduit l'énergie d'activation expérimentale négative pour l'étape d'addition et ont montré des tendances similaires. Cependant, le meilleur accord avec l'expérience à la fois pour les données cinétiques et thermodynamiques disponibles a été atteint avec la méthode CBS-QB3.

Dans cette application, on se propose d'effectuer une étude théorique approfondie des différents chemins réactionnels de la réaction de $O(^3P)$ avec le cis-but-2-ène en utilisant les méthodes MP2/6-311G(d,p), CBS-4M et CBS-QB3. L'addition de l'oxygène atomique et les deux chemins d'abstraction de l'hydrogène H sont étudiés en détail et les produits majoritaires/minoritaires de ces réactions sont déterminés. Une comparaison avec les résultats cinétiques et thermodynamiques de la réaction du $O(^3P)$ avec le trans-but-2-ène [22] est effectuée. Comme dans le cas de la réaction du $O(^3P)$ avec le trans-but-2-ène, la réaction d'addition du cis-but-2-ène présente aussi un comportement cinétique anti-Arrhenius, car l'énergie d'activation d'Arrhenius est négative (la constante de vitesse diminue quand la température augmente). Les valeurs de l'énergie d'activation entre

0,36 et -1,46 kcal/mol (correspondant aux enthalpies standard d'activation ΔH^\ddagger , entre -0,83 et -2,61 kcal/mol) ont été reportées [23-30]. Une brève discussion est présentée sur cette question en se concentrant sur les complexes réactifs d'addition des deux réactions.

2. Méthodologie de calcul :

Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 03 [31]. Compte tenu du bon accord obtenu avec les données expérimentales pour la réaction du trans-but-2-ène avec $O(^3P)$ [22] au niveau de la théorie CBS-QB3 [32,33], la même méthode a été utilisée pour faire l'étude de la réaction du cis-but-2-ène. Comme dans le cas de la réaction de trans-but-2-ène, les premiers calculs ont également été effectués en utilisant la théorie des perturbations Møller-Plesset au second ordre [34] en utilisant la base 6-311G (d, p) et le niveau de la théorie CBS-4M [32, 35].

3. Résultats et discussion :

Les enthalpies et les enthalpies libres relatives au niveau CBS-QB3 pour la réaction $O(^3P) + \text{cis-but-2-ène}$ sont présentées dans le *tableau 1* (par rapport aux réactifs). Les enthalpies et enthalpies libres relatives MP2/6-311G (d,p), PMP2/6-11G (d, p) // MP2/6-311G (d,p) et CBS-4M sont présentées dans le *tableau 2*. Les valeurs correspondantes pour la réaction d'addition $O(^3P) + \text{trans-but-2-ène}$ [22] sont également représentés afin de faciliter la comparaison entre ces deux réactions. La seule valeur expérimentale disponible pour la réaction du cis-but-2-ène (l'enthalpie d'activation de l'étape d'addition reportée entre -0,83 et -2,61 kcal/mol) est bien reproduite avec la méthode CBS-QB3 (-2,24 kcal/mol). Les autres méthodes n'étaient pas capables de bien reproduire ce résultat.

Les mêmes chemins réactionnels étudiés pour la réaction du trans-but-2-ène [22] sont explorés pour la réaction du cis-but-2-ène: six chemins d'addition et deux chemins d'abstraction d'hydrogène (**Schéma 1**). Une description détaillée du mécanisme étudié peut être trouvée dans la référence [22].

Les sections qui suivent porteront sur la comparaison des réactions du cis-but-2-ène et trans-but-2-ène avec $O(^3P)$ thermodynamiquement et cinétiquement.

Tableau 1 : Enthalpie d'activation expérimentale, enthalpie et enthalpie libre CBS-QB3 (en kcal/mol, par rapport aux réactifs isolés à 298,15 K) des points stationnaires importants le long des réactions O-addition et H-abstraction du O(³P) avec cis-but-2-ène et trans-but-2-ène [22].

	Cis-but-2-ène + O(³P)		Trans-but-2-ène + O(³P)	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
CH ₃ CHCOH + CH ₃ P1	-30,40	-33,32	-29,83	-33,08
CH ₃ CHCOCH ₃ + H P2	-23,69	-23,36	-23,89	-24,81
CH ₃ CHO + CH ₃ CH P3	-13,03	-16,33	-11,81	-15,46
CH ₃ CO + CH ₃ CH ₂ P4	-32,29	-36,34	-31,08	-35,47
CH ₃ CH ₂ CO + CH ₃ P5	-31,31	-34,50	-30,10	-33,63
CH ₃ COCH ₂ + CH ₃ P6	-31,72	-35,15	-30,50	-34,28
CH ₃ CHCHCH ₂ + OH P7^a	-16,50	-18,69	-15,94	-17,91
CH ₃ CHCCH ₃ + OH P8^a	5,02	2,69	5,52	2,99
³IM1	-27,24	-19,33	-27,07	-19,68
³IM2	-14,81	-11,86	-13,59	-10,99
³IM3	-32,06	-31,71	-30,84	-30,84
³IM4	-34,51	-26,24	-33,30	-25,37
³TS1	-2,24	5,66	-2,32	5,34
³TS2	-19,55	-12,00	-18,51	-11,17
³TS3	-15,47	-7,37	-15,30	-7,35
³TS4	-9,79	-3,11	-9,20	-3,20
³TS5	-11,55	-6,15	-10,34	-5,28
³TS6	-23,92	-16,25	-22,70	-15,38
³TS7	-20,85	-13,26	-19,63	-12,39
³TS8	-2,21	4,82	-0,99	5,69
³TS9 ^a	3,20	10,53	3,21	10,21
³TS10 ^a	5,12	12,06	5,57	12,75
		$\Delta H^{\# \text{exp b}}$ [-2,61, -0,83]	$\Delta H^{\# \text{exp c}}$ [-2,66, -1,20]	

^a Produits H-abstraction (P7 et P8) et TSs (TS9 et TS10); ^b $\Delta H^{\# \text{exp}} = E_{a \text{exp}} - 2RT$; -0,83 kcal/mol (Ref. [23a]), $E_{a \text{exp}} = +0,36$ kcal/mol; -1,42 kcal/mol (Ref. [26] and [27]), $E_{a \text{exp}} = -0,23$ kcal/mol; -1,45 kcal/mol (Ref. [25]), $E_{a \text{exp}} = -0,27$ kcal/mol; -1,46 kcal/mol (Ref. [28]), $E_{a \text{exp}} = -0,28$ kcal/mol; -1,48 kcal/mol (Ref. [30]), $E_{a \text{exp}} = -0,30$ kcal/mol; -1,51 kcal/mol (Ref. [23b] et [24]), $E_{a \text{exp}} = -0,32$ kcal/mol; -2,61 kcal/mol (Ref. [29]), $E_{a \text{exp}} = -1,42$ kcal/mol); ^c Voir références Tableau 1 du. [22].

Tableau 2 : Enthalpie et enthalpie libre relatives (par rapport aux réactifs isolés, en kcal/mol à 298,15 K) des points stationnaires importants le long de la réaction du *cis*-but-2-ène + O(³P) (addition et H-abstraction) calculées à différents niveaux de théorie.

	Enthalpie Relative				Enthalpie Libre Relative			
	MP2	PMP2	CBS-4M	CBS-QB3	MP2	PMP2	CBS-4M	CBS-QB3
Cis-but-2-ène + O(³ P)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P1 CH ₃ CHCOH + CH ₃	-18,56	-25,51	-26,46	-30,40	-21,60	-28,54	-29,36	-33,32
P2 CH ₃ CHCOCH ₃ + H	-16,18	-20,99	-21,59	-23,69	-15,46	-20,27	-21,34	-23,36
P3 CH ₃ CHO + CH ₃ CH	-12,18	-12,66	-12,07	-13,03	-15,23	-15,71	-15,31	-16,33
P4 CH ₃ CO + CH ₃ CH ₂	-30,13	-32,04	-31,29	-32,29	-33,75	-35,67	-35,26	-36,34
P5 CH ₃ CH ₂ CO + CH ₃	-30,40	-32,15	-30,40	-31,31	-33,43	-35,17	-33,55	-34,50
P6 CH ₃ COCH ₂ + CH ₃	-21,77	-27,53	-28,67	-31,72	-24,86	-30,61	-32,42	-35,15
P7 CH ₃ CHCHCH ₂ + OH	-3,68	-12,62	-17,54	-16,50	-4,15	-13,10	-18,24	-18,69
P8 CH ₃ CHCCH ₃ + OH	17,09	11,57	5,28	5,02	15,23	9,72	2,72	2,69
³ IM1	-19,41	-20,81	-23,95	-27,24	-10,83	-12,23	-16,38	-19,33
³ IM2				-14,81				-11,86
³ IM3				-32,06				-31,71
³ IM4				-34,51				-26,24
³ TS1	11,95	4,73	-6,86	-2,24	20,17	12,94	0,93	5,66
³ TS2	-4,66	-12,16	-16,10	-19,55	3,31	-4,19	-8,58	-12,00
³ TS3	-2,92	-9,82	-12,37	-15,47	5,97	-0,94	-3,96	-7,37
³ TS4	2,40	-3,70	-7,36	-9,79	10,19	4,10	-1,16	-3,11
³ TS5				-11,55				-6,15
³ TS6	-13,92	-17,54	-23,17	-23,92	-5,51	-9,13	-15,63	-16,25
³ TS7				-20,85				-13,26
³ TS8	15,48	8,67	2,01	-2,21	23,07	16,25	9,04	4,82
³ TS9	16,51	10,08	-2,63	3,20	24,10	17,67	4,35	10,53
³ TS10	19,17	13,41	4,03	5,12	26,72	20,96	10,23	12,06

 $\Delta H^{\#}_{exp}{}^c$
 [-0,83,-2,61]

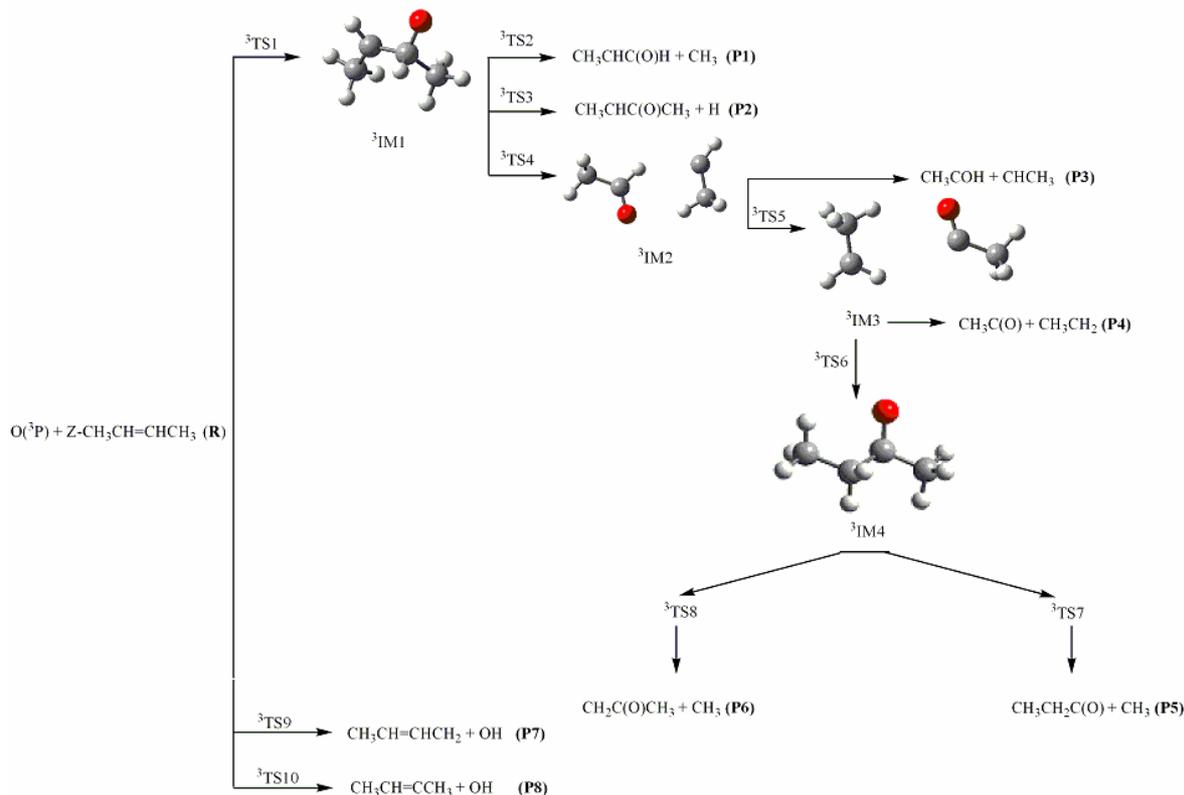


Schéma 1 : Représentation schématique des différents chemins étudiés de la réaction du cis-but-2-ène avec $O(^3P)$.

3.1. Les réactions d'O-addition :

L'addition de $O(^3P)$ peut se produire sur chaque atome de carbone de la double liaison du cis- C_4H_8 avec une proportion égale puisque cette alcène est symétrique. La *figure 1* montre le profil combiné d'enthalpie libre des chemins adiabatiques à l'état triplet pour les réactions d'addition des $O(^3P)$ sur le cis-but-2-ène et le trans-but-2-ène calculés au niveau de la théorie CBS-QB3, à 298,15 K, par rapport aux réactifs isolés dans chaque cas. Les structures des points stationnaires calculés pour la réaction du cis-but-2-ène sont également représentées.

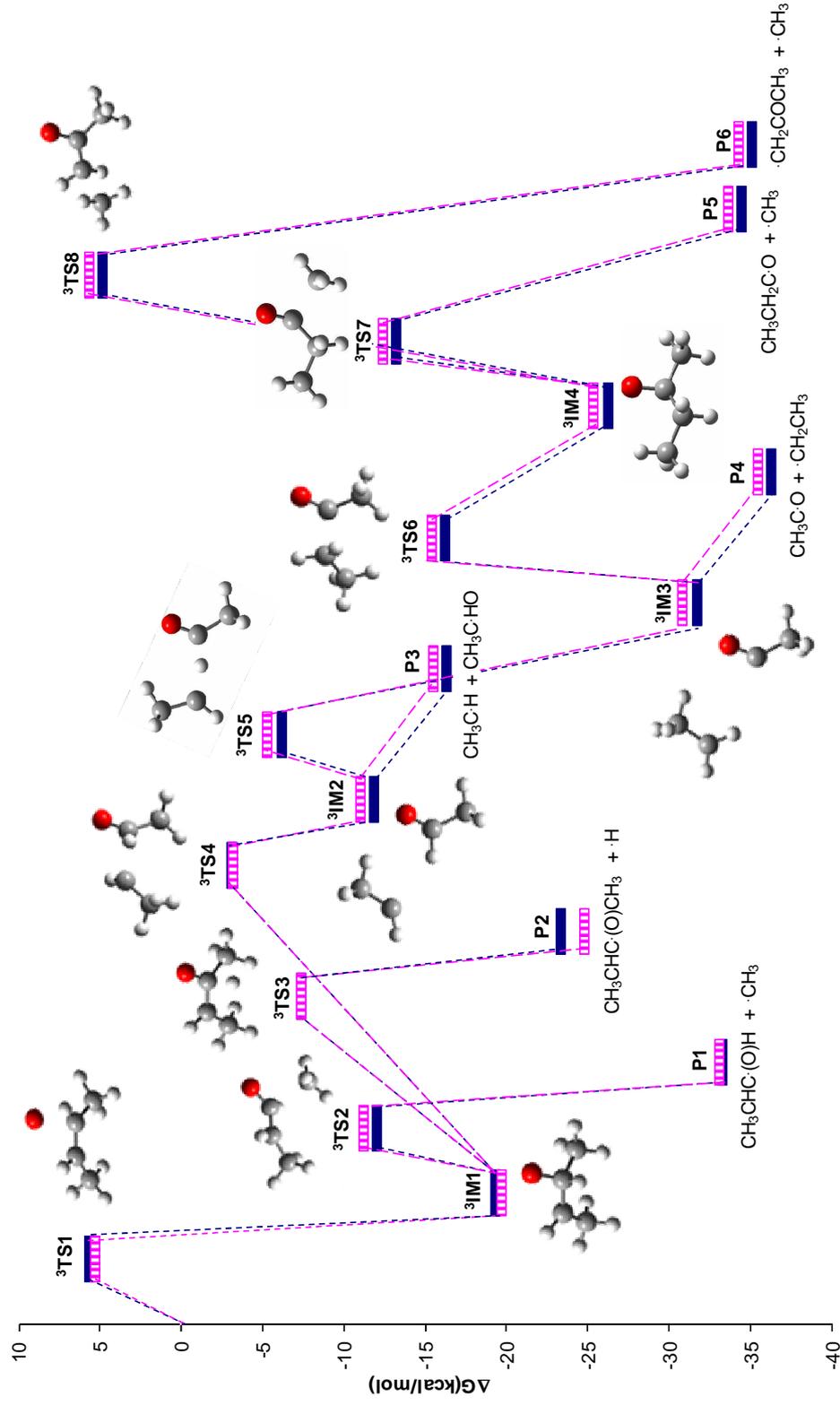


Figure 1 : Profil combiné de l'énergie potentielle des chemins adiabatiques à l'état triplet pour les voies d'addition de la réaction du cis-but-2-ène (bleu, structures représentées) et trans-but-2-ène (violet avec un motif vertical) avec O(^3P) calculé au niveau de la théorie CBS-QB3 à 298,15 K par rapport aux valeurs de G correspondantes aux réactifs isolés.

Le calcul CBS-QB3 montre que le trans-but-2-ène est 0,87 kcal/mol plus stable thermodynamiquement que le cis-but-2-ène. L'enthalpie standard de formation du trans-but-2-ène est de 1,22 kcal/mol inférieure à celle du cis-but-2-ène, en bon accord avec la valeur expérimentale (0,74 kcal/mol) [36]. En utilisant les tables thermodynamiques des manuels de chimie physique [37], le trans-but-2-ène a une enthalpie standard et une enthalpie libre de formation qui sont 1,00 et 0,69 kcal/mol inférieures à celles du cis-but-2-ène, respectivement.

L'addition du O(³P) sur la double liaison C=C a lieu par l'intermédiaire du ³TS1 pour former l'intermédiaire biradicalaire ³IM1. L'enthalpie libre standard d'activation, ΔG^\ddagger , pour l'étape d'addition est de 0,32 kcal/mol supérieure pour le cis-but-2-ène (5,66 kcal/mol) que pour le trans-but-2-ène (5,34 kcal/mol). La différence cis-trans pour ³IM1 est de 0,35 kcal/mol. Les énergies d'activation calculées pour les réactions du cis-but-2-ène et trans-but-2-ène sont de -1,06 et -1,14 kcal/mol, respectivement, en excellent accord avec les données expérimentales disponibles (valeurs comprises entre 0,36 et -1,46 kcal/mol pour le cis-but-2-ène [23-30] et des valeurs comprises entre -0,02 et -1,48 kcal/mol pour trans-but-2-ène [38]).

Une fois ³IM1 formé, trois voies de fragmentation peuvent avoir lieu. Le moins énergétique conduit au produit le plus favorable d'un point de vue cinétique, P1 (CH₃CHC(O)H + CH₃) via ³TS2. Le ΔG^\ddagger pour cette étape par rapport à ³IM1 est de 1,18 kcal/mol inférieure pour le cis-but-2-ène (7,33 kcal/mol) que pour le trans-but-2-ène (8,51 kcal/mol). La deuxième fragmentation moins énergétique forme P2 (CH₃CHC(O)CH₃ + H) via ³TS3. Le ΔG^\ddagger pour cette étape par rapport à ³IM1 est de 0,37 kcal/mol inférieure pour le cis-2-butène (11,96 kcal/mol) que pour le trans-but-2-ène (12,33 kcal/mol). La troisième et la plus énergétique fragmentation conduit à P3 (CH₃C·H + CH₃C·HO) via ³TS4. Le ΔG^\ddagger pour cette étape par rapport à ³IM1 est de 0,26 kcal/mol inférieure pour le cis-but-2-ène (16,22 kcal/mol) que pour le trans-but-2-ène (16,48 kcal/mol).

Observation générale pour cette section du profil de l'enthalpie libre des réactions étudiées est que plus le ΔG^\ddagger pour une étape donnée est grande, plus la

stabilité thermodynamique des produits correspondants est grande. Les fragmentations de $^3\text{IM1}$ ont des valeurs ΔG^\ddagger légèrement inférieures pour la réaction du cis-but-2-ène.

A partir de l'intermédiaire $^3\text{IM2}$ qui mène à P3, une partie importante du profil réactionnel de la *figure 1* se produit. D'un point de vue structural, les points stationnaires calculés des deux réactions se superposent totalement à partir de ce point. Après la dissociation de la liaison C-C de $^3\text{IM1}$ (qui était une double liaison avant l'addition de $\text{O}(^3\text{P})$) via $^3\text{TS4}$, il n'y a plus de notion d'isomérisation cis/trans. La différence d'enthalpie libre entre les deux profils réactionnels est constante à partir de $^3\text{IM2}$ et égale à 0,87 kcal/mol qui est la différence ΔG entre le cis-but-2-ène et le trans-but-2-ène. Cette section de la *figure 1* est expliquée en détail dans notre publication précédente [22]. Il est important de noter que le produit le plus stable thermodynamiquement, P4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$), se forme à partir de $^3\text{IM2}$ via $^3\text{TS5}$ (avec $\Delta G^\ddagger = 5,71$ kcal/mol).

Par rapport aux réactifs isolés dans chaque cas, les produits les plus favorables d'un point de vue cinétique (P1, $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{H} + \text{CH}_3$) sont légèrement plus favorisés pour la réaction du cis-but-2-ène ($\Delta G^\ddagger = 1,18$ kcal/mol légèrement plus petite). En outre, les produits les plus stables thermodynamiquement (P4, $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$) sont également légèrement plus favorisés pour la réaction du cis-but-2-ène (0,87 kcal/mol). Les calculs CBS-QB3 montrent que P1 et P4 sont les produits les plus importants de ces réactions, en excellent accord avec les résultats expérimentaux de Oguchi et al. [19].

3.2. Les réactions d'H-abstraction :

Deux chemins d'H-abstraction possible directe peuvent être envisagés (*Schéma 1*). Lorsque l'atome $\text{O}(^3\text{P})$ attaque l'atome H attaché directement à l'atome de carbone terminal du cis-but-2-ène, la réaction d'abstraction se déroule via $^3\text{TS9}$, avec une barrière de 10,53 kcal/mol par rapport aux réactifs, menant à la formation du produit P7 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2 + \text{OH}$). La valeur de ΔG^\ddagger est 0,32 kcal/mol plus élevée que celle du trans-but-2-ène. L'atome $\text{O}(^3\text{P})$ peut également abstraire l'atome

d'hydrogène de l'atome de carbone de la double liaison, par conséquent, une autre réaction d'abstraction se passe via $^3\text{TS}_{10}$ avec une barrière de 12,06 kcal/mole (0,69 kcal/mol inférieure à celle du trans-but-2-ène) conduisant à la formation du produit P8 ($\text{CH}_3\text{CHCCH}_3 + \text{OH}$). Les deux produits d'H-abstraction sont légèrement plus stables thermodynamiquement pour la réaction du cis-but-2-ène.

L'abstraction de l'atome H du groupement CH_3 est la plus favorisée cinétiquement pour le cis-but-2-ène et le trans-but-2-ène comme a été vérifiée expérimentalement [39], et elle conduit à des produits plus stables thermodynamiquement (P7). La réaction d'addition est beaucoup plus favorisée avec des barrières de 5,34 et 5,66 kcal/mol. Ce résultat est en accord avec l'expérience [40], plus l'alcène est substitué, plus la barrière de la réaction d'addition sur la double liaison carbone-carbone est grande.

3.3. Énergies d'activation négatives et le complexe réactif d'addition :

La plupart des réactions (complexe ou élémentaire) possèdent des courbes expérimentales d'Arrhenius ($\ln K$ fonction de $1/T$) qui présentent des pentes négatives indiquant que leurs énergies d'activation d'Arrhenius sont des quantités positives et que leurs constantes de vitesse (effective) augmentent avec la température.

Ce n'est pas le cas pour un grand nombre de réactions (par exemple, H-abstractions par OH à partir des alcènes et des aldéhydes [41, 42]) dont les énergies d'activation négatives ont été reportées expérimentalement. L'addition du $\text{O}(^3\text{P})$ sur des alcènes très substitués tels que le cis-but-2-ène et le trans-but-2-ène, entre autres, sont aussi des exemples de réactions qui suivent un comportement cinétique anti-Arrhenius [23-30, 37]. La constante de vitesse de ces réactions diminue avec une augmentation de la température. Ce fait pourrait être compris plus facilement lorsqu'il s'agit des réactions complexes, car l'énergie d'activation d'Arrhenius mesurée expérimentalement devient une combinaison des énergies d'activation des différentes étapes élémentaires d'un mécanisme donné. Toutefois, lorsque cette preuve existe pour des réactions qui sont supposées élémentaires (tels que les exemples mentionnés précédemment dans cette section), une contradiction apparaît

puisque une énergie d'activation négative impliquerait dans la théorie de l'état de transition (TST) que l'énergie du TS serait inférieure à celle des réactifs. Les chercheurs ont proposé plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène [43]. L'une de ces explications est celle suggérée par Singleton et Cvetanovic, lorsqu'ils ont étudié l'étape d'addition du $O(^3P)$ sur les alcènes qui produit des intermédiaires biradicalaires [10, 25, 44], en se basant sur l'hypothèse que cette réaction n'est pas élémentaire, un complexe réactif (appelé aussi complexe pré-réactif) se forme avant la formation du 3TS1 dans une étape d'équilibre réversible rapide entre les réactifs initialement séparés, comme illustré dans le *schéma 2*.

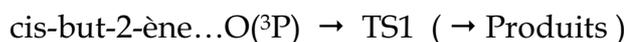
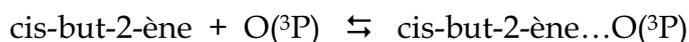


Schéma 2 : Formation du complexe réactif entre l'état de transition et les réactifs

La formation du complexe réactif d'addition est un processus sans barrière ($\Delta E_1 = 0$) qui est enthalpiquement favorable mais entropiquement défavorable. Sa décomposition en réactifs isolés doit surmonter une barrière d'énergie (ΔE_{-1}), qui est un processus entropiquement favorisé. Une fois formé, ce complexe conduit au TS et une troisième barrière d'énergie devient associée à cette étape (ΔE_2). La barrière d'énergie globale de la réaction d'addition, ΔE , qui est la différence d'énergie entre le TS et les réactifs isolés, devient la combinaison de ces trois barrières d'énergie selon l'équation 1. Si l'énergie de stabilisation pour former le complexe est supérieure à l'énergie requise pour former le TS, ΔE sera une quantité négative. Par conséquent, cette idée permet d'une manière simple et logique la justification des énergies d'activation négatives.

$$\Delta E = \Delta E_1 - \Delta E_{-1} + \Delta E_2 = \Delta E_2 - \Delta E_{-1} = E_{TS} - \sum E_{\text{Réactifs}} \quad (1)$$

On pourrait dire que, avant chaque TS il y a toujours une formation du complexe

réactif, mais cette espèce n'est pas assez stable dans la plupart des cas, ce qui la rend sans importance du point de vue cinétique. Les complexes réactifs ont été détectés expérimentalement dans un certain nombre de cas et plusieurs études théoriques se concentrant sur leur existence [45]. Plusieurs études théoriques ont considéré leur formation pour expliquer correctement la cinétique de plusieurs réactions ou les énergies d'activation négatives [46]. Les complexes réactifs sont importants d'un point de vue cinétique quand ils sont plus stables en enthalpie libre que les réactifs isolés. Néanmoins, dans les cas où une énergie d'activation négative est signalée, les complexes réactifs seraient toujours de l'aide à expliquer ce fait d'une manière simple. Poursuivant avec les idées de Singleton et Cvetanovic [10, 25], les complexes réactifs d'addition pour les réactions du $O(^3P)$ avec le cis-but-2-ène et le trans-but-2-ène ont été calculés. Leurs structures CBS-QB3 à l'état triplet sont présentées dans la *figure 2*.



Figure 2 : Structures CBS-QB3 du complexe réactif pour la réaction de $O(^3P)$ avec (a) cis-but-2-ène et (b) trans-but-2-ène.

Les différences structurales et énergétiques entre ces deux complexes sont presque négligeables. L'atome $O(^3P)$ est situé symétriquement à une distance de 2,447 et 2,442 Å par rapport à chacun des atomes de carbone de la double liaison du cis-but-2-ène et trans-but-2-ène, respectivement. Cette distance (entre l'atome d'oxygène et l'atome de carbone auquel il est ajouté) devient 2,125 et 2,121 Å dans 3TS1 du cis-but-2-ène et trans-but-2-ène, respectivement. L'interaction C--O est légèrement plus forte pour le trans-but-2-ène que pour le cis-but-2-ène et cela se manifeste aussi avec une enthalpie et enthalpie libre légèrement inférieures pour le complexe et 3TS1 par rapport aux réactifs isolés (**Tableau 2**).

Tableau 2 : Energies^a CBS-QB3 (en kcal/mol) pour le complexe réactif et TS par rapport aux réactifs isolés pour l'addition de O(³P) sur le cis-but-2-ène et le trans-but-2-ène.

	ΔE (non corrigée)	ΔE (0 K)	ΔE (298,15 K)	ΔH (298,15 K)	ΔG (298,15 K)
Z-but-2-ène + O(³ P)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
³ Complexe réactif	-2,24	-1,73	-1,29	-1,88	4,52
³ TS1	-1,89	-1,57	-1,64	-2,24	5,66
E-but-2-ène + O(³ P)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
³ Complexe réactif	-2,34	-1,83	-1,38	-1,97	4,33
³ TS1	-1,93	-1,69	-1,73	-2,32	5,34

^aDifférence d'énergie sans corrections thermiques (ΔE (non corrigée)), à 0 K (ΔE (0 K)) et à 298,15 K (ΔE (298,15 K)); enthalpie (ΔH (298,15 K)) et enthalpie libre (ΔG (298,15 K)) à 298,15 K.

Le *tableau 2* présente diverses énergies relatives CBS-QB3 pour le complexe réactif et le ³TS1 par rapport aux réactifs isolés pour chacune des deux réactions. Lorsque les différences d'énergie sont calculées en utilisant des énergies non corrigées et à 0 K (utilisant des corrections du point zéro seulement), on peut voir que l'énergie du complexe réactif est inférieure à celle du TS. Une fois les corrections thermiques sont ajoutées pour obtenir les énergies et les enthalpies à 298,15 K, les deux espèces restent plus basses en énergie que les réactifs isolés, mais le TS a des valeurs plus négatives que le complexe dans les deux réactions. Étant donné que l'enthalpie de formation du TS est inférieure à la somme des enthalpies de formation des réactifs isolés, des enthalpies d'activation négatives sont calculées (-2,24 et -2,31 kcal/mol pour les réactions du cis-but-2-ène et trans-but-2-ène, respectivement), qui sont en excellent accord avec l'expérience (**Tableau 1**). Pas tous les cas de réactions avec enthalpies d'activation négatives calculées (ΔH^\ddagger) conduisent à des énergies d'activation négative (E_a). E_a est la quantité expérimentale réelle à comparer avec. TST fournit un moyen mathématique de relier ces deux grandeurs. Pour les réactions en phase gazeuse biomoléculaires l'équation **2** est utilisée [47]. Pour les deux cas étudiés, l'énergie d'activation expérimentale de la réaction d'addition est négative et les résultats CBS-QB3 sont en excellent accord. Cet effet est indépendant de

l'existence d'un complexe réactif.

$$E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT \quad (2)$$

Quand les corrections entropiques sont également tenues en compte, les enthalpies libres relatives calculées montrent que le complexe réactif et le TS sont plus élevés en G que les réactifs isolés (**Tableau 2**). Ainsi, pour ces réactions, le complexe réactif ne joue aucun rôle important d'un point de vue cinétique au-delà de l'aide fournie à expliquer les énergies d'activation négatives déclarées au titre de l'idée suggérée par Singleton et Cvetanovic [10, 25].

4. Conclusions :

Dans le présent travail, les différents chemins réactionnels à l'état triplet de la réaction du O(³P) avec le cis-but-2-ène sont examinés et comparés au mécanisme calculé précédemment pour la réaction du trans-but-2-ène au niveau de la théorie CBS-QB3 [22]. L'addition du O(³P) sur la double liaison carbone-carbone est de loin la réaction la plus favorisée cinétiquement. En outre, nos calculs indiquent que, semblable à ce qui a été trouvé lors de l'étude de la réaction du trans-but-2-ène [22], CH₃CHC(O)H + CH₃ (P1) et CH₃CH₂ + CH₃CO (P4) sont prédits comme les principaux produits de la réaction du cis-but-2-ène, en excellent accord avec les résultats expérimentaux de Oguchi et al. [19]. Comme dans le cas de l'étude du trans-but-2-ène [22], la méthode CBS-QB3 était capable de reproduire la valeur expérimentale disponible pour la réaction du cis-but-2-ène (l'énergie d'activation négative pour l'étape d'addition). Étant donné que la plupart des enthalpies de réaction ont été bien reproduites, à ce niveau de la théorie, pour la réaction du trans-but-2-ène ainsi, cette méthode peut être utilisée pour produire des données thermodynamiques et cinétiques fiables.

Il a été démontré que, selon Singleton et Cvetanovic [10, 25], le complexe réactif d'addition (qui est un minimum d'énergie avant le TS) contribue à expliquer les énergies d'activation négatives expérimentales de l'addition du O(³P) sur le cis-but-2-ène et le trans-but-2-ène, mais n'affecte pas la cinétique de ces réactions.

Références de l'application III:

- [1] S. Roszak, R. J. Buenker, P. C. Hariharan, J. Kaufman, *J. Chem. Phys.* **147**, 13 (1990).
- [2] C. A. Taatjes, N. Hansen, A. McIlroy, J. A. Miller, J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein, F. Qi, L. Sheng, Y. Zhang, T. A. Cool, J. Wang, P. R. Westmoreland, M. E. Law, T. Kasper, K. Kohse-Hoeinghaus, *Science*. **308**, 1887 (2005).
- [3] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **25**, 376 (1956).
- [4] O. K. Abou-Zied, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **109**, 1293 (1998).
- [5] T. L. Nguyen, L. Vereecken, X. J. Hou, M. T. Nguyen, J. Peeters, *J. Phys. Chem. A.* **109**, 7489 (2005).
- [6] M. Zhiyuan, W. Teh-Hwa, S. Hongmei, B. Richard, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 9941 (2000).
- [7] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **23**, 1375 (1955).
- [8] R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **33**, 1684 (1955).
- [9] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **25**, 376 (1956).
- [10] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **30**, 19 (1959).
- [11] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **33**, 1063 (1960).
- [12] R. J. Cvetanovic', *J. Phys. Chem.* **74**, 2730 (1970).
- [13] R. J. Cvetanovic', D. L. Singleton, *Rev. Chem. Intermed.* **5**, 183 (1985).
- [14] J. M. Nicovich, A. R. Ravishankara, *Symp. Int. Combust. Proc.* **19**, 23 (1982).
- [15] B. S. Jursic, *J. Mol. Struct.* **492**, 85 (1999).
- [16] M. Hawkins, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2528 (1983).
- [17] U. Bley, P. Dransfeld, B. Himme, M. Koch, F. Temps, H. Gc. Wagner, *Symp. Int. Combust.* **22**, 997 (1988).
- [18] A. M. Schmoltner, P. M. Chu, R. J. Brudzynski, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **91**, 6926 (1989).
- [19] T. Oguchi, A. Ishizaki, Y. Kakuta, H. Matsui, *J. Phys. Chem. A.* **108**, 1409 (2004).
- [20] H. M. Zhao, W. S. Bian, K. Liu, *J. Phys. Chem. A.* **110**, 7858 (2006).
- [21] H. M. Zhao, L. Pan, W. Bian, *Int. J. Quant. Chem.* **112**, 858 (2012).
- [22] B. Messaoudi, S. M. Mekelleche, J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, *Theor. Chem. Acc.* **132**, 1366 (2013).
- [23] (a) L. Elias, *J. Chem. Phys.* **38**, 989 (1963); (b) J. T. Herron, R. E. Huie, *J. Phys. Chem.*

Ref. Data. **2**, 467 (1973).

[24] D. D. Davis, R. E. Huie, J. T. Herron, *J. Chem. Phys.* **59**, 628 (1973).

[25] D. L. Singleton, R. J. Cvetanovic', *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6812 (1976).

[26] R. Atkinson, J. N. Jr. Pitts, *J. Chem. Phys.* **67**, 38 (1977).

[27] J. Warnatz, *Combustion Chemistry*, Ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, New York (1984).

[28] R. J. Cvetanovic', *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **16**, 261 (1987).

[29] G. Y. Adusei, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.* **98**, 3732 (1994).

[30] H. Biehl, J. Bittner, B. Bohn, R. Geers-Muller, F. Stuhl, *Int. J. Chem. Kinet.* **27**, 277 (1995).

[31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.

[32] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6532 (2000).

[33] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **110**, 2822 (1999).

[34] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

[35] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **104**, 2598 (1996).

- [36] The ΔH_f° gas reported for cis- and trans-2-butene is $(-7,7 \pm 1,3)$ and $(-10,8 \pm 1,0)$ kJ/mol, respectively: E. J. Prose, F. W. Maron, F. D. Rossini, *J. Res. NBS.* **46**, 106 (1951).
- [37] P. W. Atkins, J. De Paula, *Chimie Physique*, 2nd Edition, Deboeck & Larcier (2004).
- [38] (a) R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **16**, 261 (1987); (b) D. L. Singleton, R. J. Cvetanovic, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 6812 (1976); (c) R. Atkinson, JN Jr. Pitts, *J. Chem. Phys.* **67**, 38 (1977); (d) H. Biehl, J. Bittner, B. Bohn, R. Geers-Muller, F. Stuhl, *Int. J. Chem. Kinet.* **27**, 277 (1995); (e) G. Y. Adusei, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.* **98**, 3732 (1994)
- [39] R. Quandt, Z. Min, X. Wang, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 60 (1998).
- [40] Z. Min, T. H. Wong, H. Su, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 9941 (2000).
- [41] (a) R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **28**, 191 (1999); (b) W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, *JPL. Publication.* **97**, 4 (1997).
- [42] (a) P. H. Taylor, M. S. Rahman, M. Arif, B. Dellinger, P. Marshall, *Symp. Int. Comb. Proc.* **26**, 497 (1996); (b) N. I. Butkovskaya, D. W. Setser, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 9715 (1998).
- [43] See, for example: (a) A. B. Vakhtin, J. E. Murphy, S. R. Leone, *J. Phys. Chem. A.* **107**, 10055 (2003); (b) W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **20**, 221 (1991); (c) T. Spangenberg, S. Kohle, B. Hansmann, U. Wachsmuth, B. Abel, M. A. Smith, *J. Phys. Chem. A.* **108**, 7527 (2004); (d) R. Zellner, K. Lorenz, *J. Phys. Chem.* **88**, 984 (1984).
- [44] D. L. Singleton, S. Furuyama, R. J. Cvetanovic, R. S. Irwin, *J. Chem. Phys.* **63**, 1003 (1975).
- [45] (a) M. F. Hawthorne, W. D. Emmonds, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6398 (1958); (b) S. Sekušak, A. Sabljčić, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 353 (1997); (c) S. Sekušak, K. R. Liedl, A. Sabljčić, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 1583 (1998); (d) S. Aloisio, J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 3211 (2000); (e) G. Vasvari, I. Szilagy, A. Bencsura, S. Dobe, T. Berces, E. Henon, S. Canneaux, F. Bohr, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 551 (2000); (f) S. Aloisio, J. S. Francisco, R. R. Friedl, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 6597 (2000); (g) V. Vaida, J. E. Headrisck, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 5401 (2000); (h) N. Goldman, R. S. Fellers, C. Leforestier, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A.* **105**, 515 (2001); (i) E. Voehringer-Martinez, B. Hansmann,

H. Hernandez, J. S. Francisco, J. Troe, B. Abel, *Science*. **315**, 497 (2007); (j) S. Aloisio, J. S. Francisco, *Acc. Chem. Res.* **33**, 825 (2000).

[46] See, for example: (a) J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3715 (2000); (b) J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, R. J. Boyd, A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2018 (2001); (c) N. Mora-Diez, J. R. Alvarez-Idaboy, R. J. Boyd, *J. Phys. Chem. A*. **105**, 9034 (2001); (d) N. Mora-Diez, S. Keller, J. R. Alvarez-Idaboy, *Org. Biomol. Chem.* **7**, 3682 (2009); (e) R. Castañeda-Arriaga, J. R. Alvarez-Idaboy, *Int. J. Quantm. Chem.* **112**, 3479 (2012); (f) L. Reyes, I. Nicolas, N. Mora-Diez, J. R. Alvarez-Idaboy, *J. Org. Chem.* **78**, 2327 (2013).

[47] K. J. Laidler, J. H. Meiser, B. C. Sanctuary, *Physical Chemistry*, 4th Edition, Houghton Mifflin (2003).

Theoretical study of the complex reaction of O(³P) with *cis*-2-butene

Boulanouar Messaoudi · Sidi Mohamed Mekelleche ·
Nelaine Mora-Diez

Received: 27 May 2013 / Accepted: 23 August 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract The complex triplet potential energy surface for the reaction of the triplet oxygen atom O(³P) with *cis*-2-butene is investigated at the CBS-QB3 level of theory. The different possible isomerization and dissociation pathways, including both O-additions and H-abstractions, are thoroughly studied. Our calculations show that as found for the *trans*-2-butene reaction, in the high-pressure limit, the major product is CH₃CHC(O)H + CH₃ (P1), whereas in the low-pressure limit the most thermodynamically stable product forms CH₃CO + CH₃CH₂ (P4). The experimental negative activation energy reported for the addition step is very well reproduced at the CBS-QB3 level of theory. Various thermodynamic and kinetic values of interest for these reactions are predicted for the first time. A discussion on the negative activation energy for the addition step of the *trans*- and *cis*-2-butene reactions with O(³P) focussing on the addition reactant complexes is presented.

Keywords Combustion chemistry · Atmospheric reactions · Triplet oxygen atoms O(³P) · *Cis*-2-butene · *Trans*-2-butene · Potential energy surface · CBS

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00214-013-1394-0) contains supplementary material, which is available to authorized users.

B. Messaoudi · S. M. Mekelleche (✉)
Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation
Moléculaire, Département de Chimie, Faculté des Sciences,
Université A. Belkaid, BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria
e-mail: sm_mekelleche@mail.univ-tlemcen.dz

B. Messaoudi · N. Mora-Diez (✉)
Department of Chemistry, Thompson Rivers University,
Kamloops, BC V2C 0C8, Canada
e-mail: nmora@tru.ca

1 Introduction

The reactions of O(³P) with alkenes are of great importance in a variety of areas such as atmospheric chemistry and metabolic activation of hydrocarbon carcinogens [1]. Particularly, they play an important role in our understanding of combustion processes and oxidation mechanisms of hydrocarbons [2–6].

Since the early 1950s, Cvetanovic [7–12] carried out pioneering studies of the reactions of oxygen atoms O(³P) with olefins in the gas phase. A general reaction mechanism was suggested and summarized in three major steps [13]. First, oxygen atoms in their triplet ground electronic state undergo an electrophilic addition onto the C=C bond, forming adducts that are vibrationally excited triplet biradicals, in agreement with the spin-conservation rule. Second, the triplet biradicals either decompose into products (by H- or CH₂-loss) or carry out intersystem crossing (ISC) to singlet biradicals. The first direct evidence for important H production from C₂H₄ + O was provided by Nicovich and Ravishankara [14]. The triplet biradicals might also isomerize by a hydrogen migration, but this process was found to face a large barrier height and cannot, therefore, compete with direct decomposition [15]. Finally, the singlet biradicals produced from the triplet adducts upon ISC may either convert to “hot” epoxides by ring closure or rearrange by internal migration of H atoms or alkyl groups into “hot” carbonyl compounds. These “hot” compounds may then either undergo collisional stabilization under high-pressure reaction conditions [16, 17] or dissociate rapidly to various products under low-pressure conditions such as molecular beam experiments [18]. An alternative, more energetic, reaction channel is the O(³P) hydrogen abstraction to produce hydroxyl radicals and the corresponding hydrocarbon radical [6].

Oguchi et al. [19] investigated the mechanism of the reaction of $O(^3P)$ with three butene isomers (*trans*-2-, iso-, and 1-butene) and measured the yields of the CH_3 and C_2H_5 radical products using photoionization mass spectrometry. For 1-butene, the fractions of CH_3 and C_2H_5 products were only 0.05 ± 0.01 and 0.29 ± 0.05 , respectively. For *trans*-2-butene, the fractions of CH_3 and C_2H_5 products were 0.52 ± 0.10 and 0.29 ± 0.05 , respectively. The total fraction yield of the CH_3 and C_2H_5 products was 0.81. The rest of the channels accounting for other products remain unclear.

Zhao et al. [20] investigated the reaction pathways for the $O(^3P)$ attack on iso-butene using the MP2 and CBS-4M methods. They predicted the major product channels to be $CH_2C(O)CH_3 + CH_3$, *cis/trans*- $CH_3CHCHO + CH_3$, $(CH_3)_2CCO + H_2$, and $CH_3C(CH_2)_2 + OH$, with the $(CH_3)_2CCO + H_2$ channel being the most energetically favourable. Very recently, Zhao et al. [21] studied the reaction pathways of the $O(^3P)$ with 1-butene using the MP2 and G3 levels of theory. Their results indicate that the site selectivity of the addition of $O(^3P)$ to either carbon atom of the double bond of 1-butene is not significant. The calculated heats of reaction at the G3 level for various product channels are in good agreement with the experimental data.

Our group recently performed the theoretical study of the kinetics and the thermodynamics of the different reaction channels for the reaction between $O(^3P)$ and *trans*-2-butene [22]. Several levels of theory were explored: MP2, PMP2//MP2, CCSD(T)//MP2, CBS-4M, and CBS-QB3. Both CBS methods were able to reproduce the experimental negative activation energy for the addition step and showed similar qualitative trends when comparing the different reaction channels considered. However, the best agreement with experiment for both the kinetic and the thermodynamic data available was achieved at the CBS-QB3 level of theory. The results obtained led to predicting $CH_3CHC(O)H + CH_3$ (P1) as the most abundant product, followed by $CH_3CO + CH_3CH_2$ (P4), in agreement with the experimental data [19].

In this paper, we report the theoretical study of the different reaction channels of $O(^3P)$ with *cis*-2-butene at the CBS-QB3 levels of theory. Both the O-addition and the two H-abstraction channels are explored in detail to determine the main products of these reactions. A comparison with the kinetic and thermodynamic results for the reaction between $O(^3P)$ and *trans*-2-butene [22] is performed. As in the case of the reaction of $O(^3P)$ with *trans*-2-butene, the addition reaction with *cis*-2-butene also exhibits an anti-Arrhenius kinetic behaviour because the Arrhenius activation energy is negative (the rate constant decreases as temperature increases). Activation energy values between 0.36 and -1.46 kcal/mol (corresponding to

standard activation enthalpies, ΔH^\ddagger , between -0.83 and -2.61 kcal/mol) have been reported [23–31]. A brief discussion on this issue focusing on the addition reactant complexes of both reactions is presented.

2 Computational details

Calculations were carried out with the Gaussian 03 suite of programs [32]. Given the good agreement obtained with the experimental data for the *trans*-2-butene reaction with $O(^3P)$ at the CBS-QB3 [33, 34] level of theory [22], the same method was used to perform the study on the *cis*-2-butene reaction. As in the case of the *trans*-2-butene reaction, initial calculations were also performed using the Møller–Plesset perturbation theory truncated at the second order [35] in conjunction with the 6-311G(d,p) basis set and at the CBS-4M [33, 36] levels of theory.

3 Results and discussion

The MP2/6-311G(d,p), PMP2/6-11G(d,p)//MP2/6-311G(d,p), and CBS-4M relative enthalpies and Gibbs free energies are reported in Table S1 of the “Electronic Supplementary Material” (ESM) section. The energies, various (MP2) thermal corrections, enthalpies, and Gibbs free energies (in a.u. at 298.15 K) of the important stationary points along the *cis*-2-butene + $O(^3P)$ addition and H-abstraction channels calculated at different levels of theory are reported in Table S2. The discussion that follows will focus on the CBS-QB3 results.

The Cartesian coordinates of the CBS-QB3 optimized geometries of the stationary structures (reactant, intermediates, TSs, products, and addition reactant complexes) considered in the present study are reported in the ESM section. The CBS-QB3 relative enthalpies and Gibbs free energies for the $O(^3P)$ + *cis*-2-butene reaction are reported in Table 1 (relative to the isolated reactants). The corresponding values for the $O(^3P)$ + *trans*-2-butene reaction [22] are also shown in order to facilitate the comparison between these two reactions. The only experimental value available for the *cis*-2-butene reaction (the activation enthalpy for the addition step reported between -0.83 and -2.61 kcal/mol) is well reproduced with the CBS-QB3 method (-2.24 kcal/mol). The other methods tried were unable to produce accurate results for this quantity.

The same reaction channels investigated for the *trans*-2-butene reaction [22] are explored for the *cis*-2-butene reaction: six addition reaction channels and two hydrogen-abstraction channels (see Scheme S1 in the ESM section). A detailed description of the mechanism studied can be found in Ref. [22]. The sections that follow will address the

Table 1 Experimental and CBS-QB3 enthalpy and Gibbs free energy changes (in kcal/mol, relative to the isolated reactants at 298.15 K) of important stationary points along the addition and H-abstractionreactions of O(³P) with *cis*-2-butene (current work) and *trans*-2-butene (previous work, Ref. [22])

	<i>Cis</i> -2-butene + O(³ P)			<i>Trans</i> -2-butene + O(³ P)		
	ΔH	ΔH_{exp}	ΔG	ΔH	ΔH_{exp}^c	ΔG
CH ₃ CHCOH + CH ₃ (P1)	-30.40		-33.32	-29.83	-29.19	-33.08
CH ₃ CHCOCH ₃ + H (P2)	-23.69		-23.36	-23.89	-23.21	-24.81
CH ₃ CHO + CH ₃ CH (P3)	-13.03		-16.33	-11.81		-15.46
CH ₃ CO + CH ₃ CH ₂ (P4)	-32.29		-36.34	-31.08	-30.86	-35.47
CH ₃ CH ₂ CO + CH ₃ (P5)	-31.31		-34.50	-30.10	-29.90	-33.63
CH ₃ COCH ₂ + CH ₃ (P6)	-31.72		-35.15	-30.50	-30.38	-34.28
CH ₃ CHCHCH ₂ + OH (P7) ^a	-16.50		-18.69	-15.94		-17.91
CH ₃ CHCCH ₃ + OH (P8) ^a	5.02		2.69	5.52		2.99
³ IM1	-27.24		-19.33	-27.07		-19.68
³ IM2	-14.81		-11.86	-13.59		-10.99
³ IM3	-32.06		-31.71	-30.84		-30.84
³ IM4	-34.51		-26.24	-33.30		-25.37
	ΔH	$\Delta H_{\text{exp}}^{\neq b}$	ΔG	ΔH	$\Delta H_{\text{exp}}^{\neq c}$	ΔG
³ TS1	-2.24	(-2.61, -0.83)	5.66	-2.32	(-2.66, -1.20)	5.34
³ TS2	-19.55		-12.00	-18.51		-11.17
³ TS3	-15.47		-7.37	-15.30		-7.35
³ TS4	-9.79		-3.11	-9.20		-3.20
³ TS5	-11.55		-6.15	-10.34		-5.28
³ TS6	-23.92		-16.25	-22.70		-15.38
³ TS7	-20.85		-13.26	-19.63		-12.39
³ TS8	-2.21		4.82	-0.99		5.69
³ TS9 ^a	3.20		10.53	3.21		10.21
³ TS10 ^a	5.12		12.06	5.57		12.75

^a Hydrogen-abstraction products (P7 and P8) and TSs (TS9 and TS10); ^b $\Delta H_{\text{exp}}^{\neq} = E_{\text{a exp}} - 2RT$: -0.83 kcal/mol (Ref. [23], $E_{\text{a exp}} = +0.36$ kcal/mol); -1.42 kcal/mol (Ref. [27, 28], $E_{\text{a exp}} = -0.23$ kcal/mol); -1.45 kcal/mol (Ref. [26], $E_{\text{a exp}} = -0.27$ kcal/mol); -1.46 kcal/mol (Ref. [29], $E_{\text{a exp}} = -0.28$ kcal/mol); -1.48 kcal/mol (Ref. [31], $E_{\text{a exp}} = -0.30$ kcal/mol); -1.51 kcal/mol (Refs. [24, 25], $E_{\text{a exp}} = -0.32$ kcal/mol); -2.61 kcal/mol (Ref. [30], $E_{\text{a exp}} = -1.42$ kcal/mol); ^c see references in Table 1 of Ref. [22]

comparison of the reactions of *cis*- and *trans*-2-butene with O(³P) from a thermodynamic and kinetic points of view.

3.1 The O-addition reactions

The addition of O(³P) can occur at either carbon atom of the double bond of *cis*-C₄H₈ with equal proportion, since this alkene is symmetrical. Figure 1 displays the combined Gibbs free energy profile of the adiabatic channels in the triplet state for the addition pathways calculated at the CBS-QB3 level of theory for the O(³P) reactions with *cis*- and *trans*-2-butene, at 298.15 K, relative to the isolated reactants in each case. The structures of the stationary points calculated for the *cis*-2-butene reaction are also shown.

CBS-QB3 calculates *trans*-2-butene to be 0.87 kcal/mol more thermodynamically stable than *cis*-2-butene. The

standard enthalpy of formation of *trans*-2-butene is 1.22 kcal/mol lower than that of *cis*-2-butene, in good agreement with the experimental value (0.74 kcal/mol). The $\Delta_f H_{\text{gas}}^\circ$ reported for *cis*- and *trans*-2-butene is (-7.7 ± 1.3) and (-10.8 ± 1.0) kJ/mol, respectively [37]. Using thermodynamic tables in standard physical chemistry textbooks [38], *trans*-2-butene has a standard enthalpy and a Gibbs free energy of formation that are 1.00 and 0.69 kcal/mol lower than *cis*-2-butene, respectively.

The addition of O(³P) to the C=C double bond occurs via ³TS1 to form the biradical intermediate ³IM1. The standard Gibbs free energy of activation, ΔG^\ddagger , for the addition step is 0.32 kcal/mol higher for *cis*-2-butene (5.66 kcal/mol) than for *trans*-2-butene (5.34 kcal/mol). The *cis*-*trans* difference for ³IM1 is 0.35 kcal/mol. The calculated addition activation energy for the *cis*- and

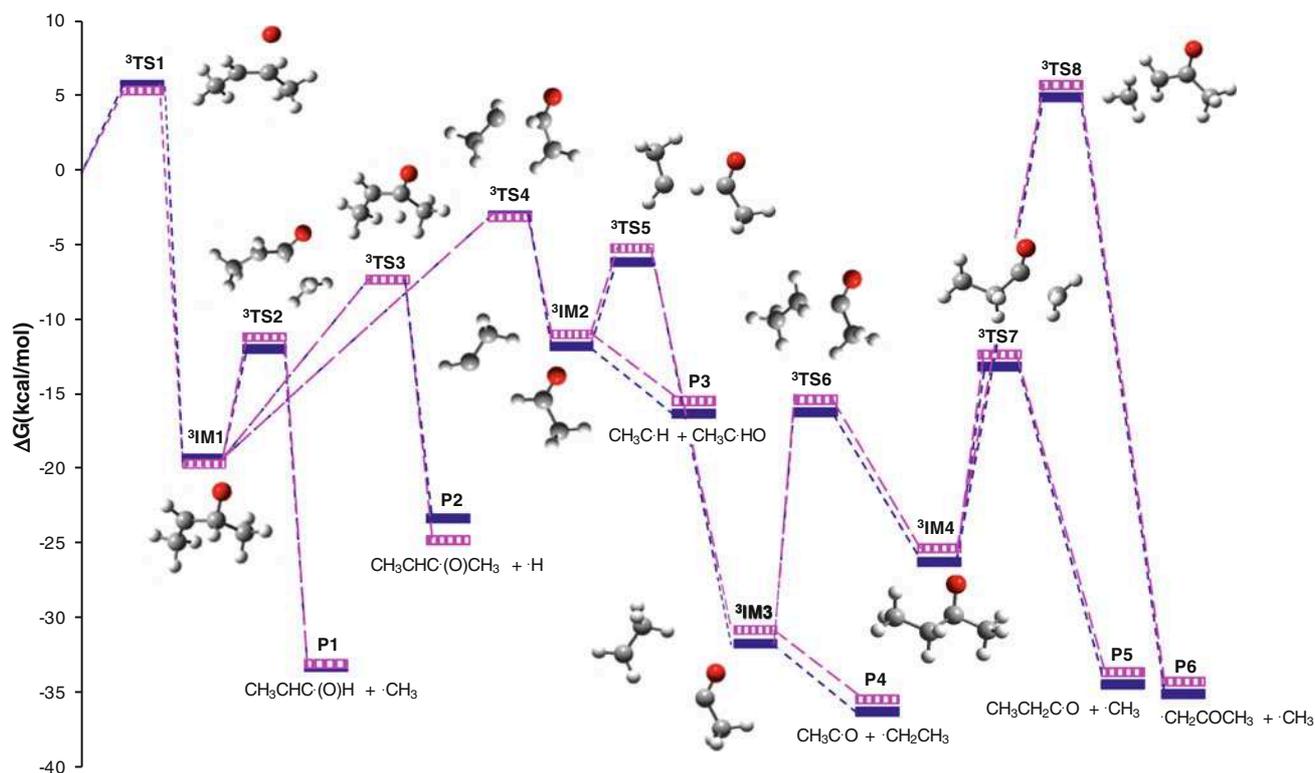


Fig. 1 Combined potential energy profile of the adiabatic channels in the triplet state for the addition pathways of the reaction of *cis*-2-butene (blue solid marker, structures shown) and *trans*-2-butene

(purple marker with vertical pattern) with $O(^3P)$ calculated at the CBS-QB3 level of theory at 298.15 K, relative to the corresponding G values of the isolated reactants in each case

trans-2-butene reactions is -1.06 and -1.14 kcal/mol, respectively, in excellent agreement with the experimental data available (values between 0.36 and -1.46 kcal/mol for *cis*-2-butene [23–31], and values between -0.02 and -1.48 kcal/mol for *trans*-2-butene [39–43]).

Once 3IM1 forms, three fragmentation routes can take place. The least energetic one leads to the most favourable product from a kinetic point of view, P1 ($CH_3CHC(O)H + CH_3$) via 3TS2 . The ΔG^\ddagger for this step relative to 3IM1 is 1.18 kcal/mol lower for *cis*-2-butene (7.33 kcal/mol) than for *trans*-2-butene (8.51 kcal/mol). The second least energetic fragmentation forms P2 ($CH_3CHC(O)CH_3 + H$) via 3TS3 . The ΔG^\ddagger for this step relative to 3IM1 is 0.37 kcal/mol lower for *cis*-2-butene (11.96 kcal/mol) than for *trans*-2-butene (12.33 kcal/mol). The third and most energetic fragmentation leads to P3 ($CH_3C\cdot H + CH_3C\cdot HO$) via 3TS4 . The ΔG^\ddagger for this step relative to 3IM1 is 0.26 kcal/mol lower for *cis*-2-butene (16.22 kcal/mol) than for *trans*-2-butene (16.48 kcal/mol). General observations for this section of the Gibbs free energy profile of the reactions studied are that the higher the ΔG^\ddagger for a given step, the lower the thermodynamic stability of the corresponding products for such a step. The fragmentations from 3IM1 have slightly lower ΔG^\ddagger values for the *cis*-2-butene reactions.

From the reactant complex 3IM2 that leads to P3, a significant section of the reaction profile of Fig. 1 occurs. From a structural point of view, the calculated stationary points of both reactions fully overlap from this point forward. Once the C–C bond of 3IM1 , which was initially a double bond, dissociates via 3TS4 , there are no longer any remains of the initial *cis/trans* isomerization. Hence, the Gibbs free energy difference between the profiles of both reactions is constant from IM2 and equal to 0.87 kcal/mol, the G difference between *cis*- and *trans*-2-butene. This section of Fig. 1 is explained in detail in our previous publication [22]. It is important to note that from 3IM2 , via 3TS5 (with a ΔG^\ddagger of 5.71 kcal/mol), the most thermodynamically stable products, P4 ($CH_3CH_2 + CH_3CO$), form.

The biradical adducts 3IM1 ($CH_3CHC(O)HCH_3$) and 3IM2 ($CH_3CH\cdot CH_3CHO$) lead to the formation of the two most important reaction products P1 and P4. Relative to the isolated reactants in each case, the most favourable products from a kinetic point of view (P1, $CH_3CHC(O)H + CH_3$) are slightly more favoured for the *cis*-2-butene reaction (slightly smaller ΔG^\ddagger by 1.18 kcal/mol). Furthermore, the most thermodynamically stable products (P4, $CH_3CH_2 + CH_3CO$) are also slightly more favoured for the *cis*-2-butene reaction (by 0.87 kcal/mol). The CBS-QB3 calculations show that P1 and P4 are the most

important products for these reactions, in excellent agreement with the experimental findings of Oguchi et al. [19]. The other products are less thermodynamically stable and require larger activation energies in comparison with P4 and P1, respectively.

Overall, the profiles corresponding to the addition of $O(^3P)$ to *cis*- and *trans*-2-butene (see Fig. 1) show qualitative similarities since they follow the same fragmentation routes after the addition adduct is formed and similar stationary points are located. Moreover, from a thermodynamic point of view, the stability order sequence of the products is the same: $P4 > P6 > P5 > P1 > P2 > P3$. The relative Gibbs free energy ordering of the calculated TSs is also the same: $TS1 > TS8 > TS4 > TS5 > TS3 > TS2 > TS7 > TS6$. The main energetic difference between the two reactions is due to the difference in stability between *cis*- and *trans*-2-butene. This stability order also affects the stereochemistry of the TSs and products than conserves some *cis/trans* characters (species before IM2). Looking at relative G values, some stationary points of the *cis*-2-butene reaction are found to be higher in G than those of the *trans*-2-butene reaction (e.g. 3TS1 , 3IM1 , P2), while others are lower in energy (e.g. 3TS2 , 3IM2 , P3). We note that certain stationary points are found to be isoenergetic in two profiles (e.g. 3TS3 , 3TS4).

3.2 The H-abstraction reactions

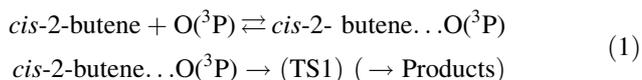
Two possible direct $O(^3P)$ H-abstraction pathways can be considered (see Scheme 1 in the ESM). When the $O(^3P)$ atom attacks the H atom directly attached to the terminal C atom of *cis*-2-butene, the abstraction reaction proceeds via 3TS9 , with a barrier of 10.53 kcal/mol relative to the isolated reactants, leading to the formation of the products P7 ($CH_3CH=CHCH_2 + OH$). This ΔG^\ddagger is 0.32 kcal/mol higher than that of *trans*-2-butene. The $O(^3P)$ atom can also abstract the H atom in the C atom of the double bond; thus, another abstraction reaction occurs via 3TS10 with a barrier of 12.06 kcal/mol (0.69 kcal/mol lower than that of *trans*-2-butene), leading to the formation of the products P8 ($CH_3CHCCH_3 + OH$). Both H-abstraction products are slightly more thermodynamically stable for the *cis*-2-butene reaction.

General characteristics of the H-abstractions to *cis*- and *trans*-2-butene are that the abstraction from the CH_3 group is the most kinetically favoured, as experimentally verified [44], and it leads to more thermodynamically stable products (P7). The addition reaction is much more favoured with barriers of 5.34 and 5.66 kcal/mol. This result is in agreement with experiments [45]; the more substituted the alkene, the smaller the barrier of the addition reaction to the carbon-carbon double bond.

3.3 Negative activation energies and the addition reactant complex

Most reactions (complex or elementary) possess experimental Arrhenius plots that exhibit negative slopes, which indicates that their Arrhenius activation energies are positive quantities and that their rate constants increase with temperature. This is not the case for a significant number of reactions (e.g. OH hydrogen abstractions from some alkenes and aldehydes [46–49]) for which negative activation energies have been reported experimentally. The addition of $O(^3P)$ to very substituted alkenes such as *cis*- and *trans*-2-butene, among others, is also an example of reactions that follow an anti-Arrhenius kinetic behaviour [23–31, 38].

Researchers have come up with a variety of ways to explain this fact [50–53]. One of these explanations, first suggested by Singleton and Cvetanovic when studying the addition step of $O(^3P)$ to alkenes that produces the biradical intermediate [10, 26, 54], focuses on assuming that this reaction is not elementary and that prior to the formation of 3TS1 , a reactant complex forms in a fast reversible step between the initially infinitely separated reactants, as shown in Eq. 1.



The formation of the reactant complex is a barrierless process that is energetically favourable but entropically unfavourable. Its decomposition into the isolated reactants must overcome an energy barrier, but it is an entropically favoured process. Reactant complexes have been experimentally detected in a number of cases, and several theoretical studies focus on their existence [55–64]. Several theoretical studies have considered their formation to properly explain the kinetics of several reactions or negative activation energies [65–70].

Carrying on with the ideas of Singleton and Cvetanovic [10, 26], the addition reactant complexes for the reactions of $O(^3P)$ with *cis*- and *trans*-2-butene were calculated. Their CBS-QB3 structures in the triplet state are shown in Fig. 2. The structural and energetic differences between

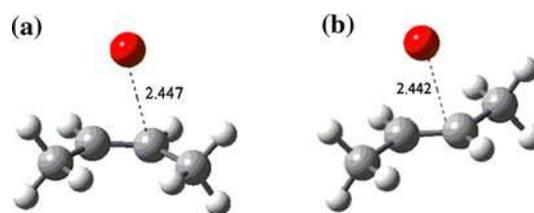


Fig. 2 CBS-QB3 structures of the addition reactant complex for the $O(^3P)$ reaction with **a** *cis*- and **b** *trans*-2-butene

Table 2 Various CBS-QB3 energies (in kcal/mol) for the reactant complex and TS relative to the isolated reactants for the O(³P) addition to *cis*- and *trans*-2-butene

	ΔE (uncorr)	ΔE (0 K)	ΔE (298.15 K)	ΔH (298.15 K)	ΔG (298.15 K)
<i>Cis</i> -2-butene + O(³ P)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
³ Reactant complex	-2.24	-1.73	-1.29	-1.88	4.52
³ TS1	-1.89	-1.57	-1.64	-2.24	5.66
<i>Trans</i> -2-butene + O(³ P)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
³ Reactant complex	-2.34	-1.83	-1.38	-1.97	4.33
³ TS1	-1.93	-1.69	-1.73	-2.32	5.34

Energy differences without thermal corrections [ΔE (uncorr)], at 0 K [ΔE (0 K)] and at 298.15 K [ΔE (298.15 K)]; enthalpy [ΔH (298.15 K)] and Gibbs free energy [ΔG (298.15 K)] differences at 298.15 K

these two complexes are almost negligible. The O(³P) atom is symmetrically located at a distance of 2.447 and 2.442 Å from each of the carbon atoms of the double bond in *cis*- and *trans*-2-butene, respectively. This distance (between the oxygen atom and the carbon atom to which it is added) becomes 2.125 and 2.121 Å in ³TS1 of *cis*- and *trans*-2-butene, respectively. The C–O interaction is slightly stronger for *trans*-2-butene than for *cis*-2-butene, and this is also manifested in a slightly lower enthalpy and Gibbs free energy for the complex and ³TS1 relative to the isolated reactants (see Table 2).

Table 2 displays various CBS-QB3 energies for the addition reactant complex and ³TS1 relative to the isolated reactants for each of the two reactions. When the energy differences are calculated using uncorrected energies and at 0 K (using zero-point corrections only), it can be seen that the reactant complex is lower in energy than the TS. Once thermal corrections are added to obtain energies and enthalpies at 298.15 K, both species remain lower in energy than the isolated reactants, but the TS has more negative values than the complex in both reactions. Given that the enthalpy of formation of the TS is lower than the sum of the enthalpies of formation of the isolated reactants, negative enthalpies of activation are calculated (-2.24 and -2.31 kcal/mol for the *cis*- and *trans*-2-butene reactions, respectively), which are in excellent agreement with experiment (see Table 1).

Not all cases of reactions with calculated negative enthalpies of activation (ΔH^\ddagger) lead to negative activation energies (E_a). E_a is the actual experimental quantity to compare with. TST provides a mathematical way to link these two quantities. For bimolecular gas-phase reactions, Eq. 2 is used [71]. For the two cases under study, the experimental activation energy for the addition reaction is negative and the CBS-QB3 results are in excellent agreement. This fact is independent of the existence of a reactant complex.

$$E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT \quad (2)$$

When entropic corrections are also accounted for, the calculated relative Gibbs free energies show that both the

reactant complex and the TS are higher in G than the isolated reactants (see Table 2). Hence, for these reactions, the addition reactant complex plays no important role from a kinetic point of view beyond helping to explain the negative activation energies reported as per the idea suggested by Singleton and Cvetanovic [10, 26].

4 Conclusions

In the present work, different reaction channels in the triplet electronic state for the reaction between O(³P) and *cis*-2-butene are examined and compared to the previously calculated mechanism for the *trans*-2-butene reaction at the CBS-QB3 level of theory [22]. The addition of O(³P) to the carbon-carbon double bond is by far the most kinetically favoured reaction. Furthermore, our calculations indicate that similar to what was found when studying the *trans*-2-butene reaction [22], CH₃CHC(O)H + CH₃ (P1) and CH₃CH₂ + CH₃CO (P4) are predicted to be the major products of the reaction for *cis*-2-butene, in excellent agreement with the experimental findings of Oguchi et al. [19].

As in the case of the *trans*-2-butene study [22], the CBS-QB3 method was able to reproduce the experimental value available for the *cis*-2-butene reaction (the negative activation energy for the addition step). Given that most enthalpies of reaction were well reproduced at this level of theory for the *trans*-2-butene reaction as well, this method could be trusted to produce reliable thermodynamic and kinetic data for these reactions.

It has been shown that, following the ideas of Singleton and Cvetanovic [10, 26], the addition reactant complex (which is an energy minimum prior to the addition TS) helps to explain the experimental negative activation energies of the addition of O(³P) to *cis*- and *trans*-2-butene but does not affect the kinetics of these reactions.

Acknowledgments Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Ministry of Higher Education and Scientific Research of the Algerian

Government (project CNEPRU E02020090005) is gratefully acknowledged. Thanks are also due to Information Technology Services at Thompson Rivers University. The authors wish to thank Prof. Raúl Alvarez-Idaboy for fruitful discussions.

References

- Roszak S, Buenker RJ, Hariharan PC, Kaufman J (1990) *Chem Phys* 147:13
- Taatjes CA, Hansen N, McIlroy A, Miller JA, Senosiain JP, Klippenstein SJ, Qi F, Sheng L, Zhang Y, Cool TA, Wang J, Westmoreland PR, Law ME, Kasper T, Kohse-Hoeinghaus K (2005) *Science* 308:1887
- Cvetanovic RJ (1956) *J Chem Phys* 25:376
- Abou-Zied OK, McDonald JD (1998) *J Chem Phys* 109:1293
- Nguyen TL, Vereecken L, Hou XJ, Nguyen MT, Peeters J (2005) *J Phys Chem A* 109:7489
- Zhiyuan M, Teh-Hwa W, Hongmei S, Richard B (2000) *J Phys Chem A* 104:9941
- Cvetanovic RJ (1955) *J Chem Phys* 23:1375
- Cvetanovic RJ (1955) *Can J Chem* 33:1684
- Cvetanovic RJ (1956) *J Chem Phys* 25:376
- Cvetanovic RJ (1959) *J Chem Phys* 30:19
- Cvetanovic RJ (1960) *J Chem Phys* 33:1063
- Cvetanovic RJ (1970) *J Phys Chem* 74:2730
- Cvetanovic RJ, Singleton DL (1985) *Rev Chem Intermed* 5:183
- Nicovich JM, Ravishankara AR (1982) *Symp Int Combust Proc* 19:23
- Jursic BS (1999) *J Mol Struct* 492:85
- Hawkins M, Andrews L (1983) *J Am Chem Soc* 105:2528
- Bley U, Dransfeld P, Himme B, Koch M, Temps F, Wagner HG (1988) *Symp Int Combust* 22:997
- Schmoltner AM, Chu PM, Brudzynski RJ, Lee YT (1989) *J Chem Phys* 91:6926
- Oguchi T, Ishizaki A, Kakuta Y, Matsui H (2004) *J Phys Chem A* 108:1409
- Zhao HM, Bian WS, Liu K (2006) *J Phys Chem A* 110:7858
- Zhao HM, Pan L, Bian W (2012) *Int J Quantum Chem* 112:858
- Messaoudi B, Mekelleche SM, Alvarez-Idaboy JR, Mora-Diez N (2013) *Theor Chem Acc* 132:1366
- Elias L (1963) *J Chem Phys* 38:989
- Herron JT, Huie RE (1973) *J Phys Chem Ref Data* 2:467
- Davis DD, Huie RE, Herron JT (1973) *J Chem Phys* 59:628
- Singleton DL, Cvetanovic RJ (1976) *J Am Chem Soc* 98:6812
- Atkinson R, Pitts JN Jr (1977) *J Chem Phys* 67:38
- Warnatz J (1984) In: Gardiner WC Jr (ed) *Combustion chemistry*. Springer, New York
- Cvetanovic RJ (1987) *J Phys Chem Ref Data* 16:261
- Adusei GY, Fontijn A (1994) *J Phys Chem* 98:3732
- Biehl H, Bittner J, Bohn B, Geers-Muller R, Stuhl F (1995) *Int J Chem Kinet* 27:277
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Zayzev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) *Gaussian 03*; revision E.01, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA
- Montgomery JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA (2000) *J Chem Phys* 112:6532
- Montgomery JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA (1999) *J Chem Phys* 110:2822
- Møller C, Plesset MS (1934) *Phys Rev* 46:618
- Ochterski JW, Petersson GA, Montgomery JA (1996) *J Chem Phys* 104:2598
- Prose EJ, Maron FW, Rossini FD (1951) *J Res NBS* 46:106
- Atkins PW, De Paula J (2004) *Chimie Physique*, 2nd edn. Deboeck & Larcier, Brussels
- Cvetanovic RJ (1987) *J Phys Chem Ref Data* 16:261
- Singleton DL, Cvetanovic RJ (1976) *J Am Chem Soc* 98:6812
- Atkinson R, Pitts JN Jr (1977) *J Chem Phys* 67:38
- Biehl H, Bittner J, Bohn B, Geers-Muller R, Stuhl F (1995) *Int J Chem Kinet* 27:277
- Adusei GY, Fontijn A (1994) *J Phys Chem* 98:3732
- Quandt R, Min Z, Wang X, Bersohn R (1998) *J Phys Chem A* 102:60
- Min Z, Wong TH, Su H, Bersohn R (2000) *J Phys Chem A* 104:9941
- Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, Hampson RF, Kerr JA, Rossi MJ, Troe J (1999) *J Phys Chem Ref Data* 28:191
- DeMore WB, Sander SP, Golden DM, Hampson RF, Kurylo MJ, Howard CJ, Ravishankara AR, Kolb CE, Molina MJ (1997) *JPL Publication* 97:4
- Taylor PH, Rahman MS, Arif M, Dellinger B, Marshall P (1996) *Symp Int Comb Proc* 26:497
- Butkovskaya NI, Setser DW (1998) *J Phys Chem A* 102:9715
- Vakhtin AB, Murphy JE, Leone SR (2003) *J Phys Chem A* 107:10055
- Tsang W (1991) *J Phys Chem Ref Data* 20:221
- Spangenberg T, Kohle S, Hansmann B, Wachsmuth U, Abel B, Smith MA (2004) *J Phys Chem A* 108:7527
- Zellner R, Lorenz K (1984) *J Phys Chem* 88:984
- Singleton DL, Furuyama S, Cvetanovic RJ, Irwin RS (1975) *J Chem Phys* 63:1003
- Hawthorne MF, Emmonds WD (1958) *J Am Chem Soc* 80:6398
- Sekušak S, Sabljic A (1997) *Chem Phys Lett* 272:353
- Sekušak S, Liedl KR, Sabljic A (1998) *J Phys Chem A* 102:1583
- Aloisio S, Francisco JS (2000) *J Phys Chem A* 104:3211
- Vasvari G, Szilagyi I, Bencsura A, Dobe S, Berces T, Henon E, Canneaux S, Bohr F (2000) *Phys Chem Chem Phys* 3:551
- Aloisio S, Francisco JS, Friedl RR (2000) *J Phys Chem A* 104:6597
- Vaida V, Headrick JE (2000) *J Phys Chem A* 104:5401
- Goldman N, Fellers RS, Leforestier C, Saykally RJ (2001) *J Phys Chem A* 105:515
- Voehringer-Martinez E, Hansmann B, Hernandez H, Francisco JS, Troe J, Abel B (2007) *Science* 315:497
- Aloisio S, Francisco JS (2000) *Acc Chem Res* 33:825
- Alvarez-Idaboy JR, Mora-Diez N, Vivier-Bunge A (2000) *J Am Chem Soc* 122:3715
- Alvarez-Idaboy JR, Mora-Diez N, Boyd RJ, Vivier-Bunge A (2001) *J Am Chem Soc* 123:2018
- Mora-Diez N, Alvarez-Idaboy JR, Boyd RJ (2001) *J Phys Chem A* 105:9034
- Mora-Diez N, Keller S, Alvarez-Idaboy JR (2009) *Org Biomol Chem* 7:3682
- Castañeda-Arriaga R, Alvarez-Idaboy JR (2012) *Int J Quantum Chem* 112:3479
- Reyes L, Nicolas I, Mora-Diez N, Alvarez-Idaboy JR (2013) *J Org Chem* 78:2327
- Laidler KJ, Meiser JH, Sanctuary BC (2003) *Physical chemistry*, 4th edn. Houghton Mifflin, Boston, MA

V.4. APPLICATION IV :

**Etude théorique de la réaction multi-chemins
(additions/abstractions) de l'oxygène atomique triplet
 $O(^3P)$ avec le but-1-ène**

APPLICATION IV

Etude théorique de la réaction multi-chemins (additions/abstractions) de l'oxygène atomique triplet $O(^3P)$ avec le but-1-ène

Résumé

Une étude théorique du mécanisme de la réaction de l'oxygène atomique triplet $O(^3P)$ avec le but-1-ène a été menée en utilisant la méthode PMP2/6-311G(d,p). Les chemins complexes de la réaction correspondant aux deux mécanismes possibles, O-addition et H-abstraction, sont étudiés. Il s'avère que l'atome d'oxygène $O(^3P)$ peut s'additionner et sur l'un ou l'autre des deux carbones de la double liaison de l'alcène et le carbone le moins substitué est légèrement favorisé. Les calculs montrent que les produits majoritaires sont $H + CH_3CH_2CHCHO$, $C_2H_5 + CH_2CHO$, $n-CH_3CH_2CH_2 + HCO$, $CH_2COCH_2CH_3 + H$, $CH_3 + CH_3CH_2CO$ et $CH_3CH_2 + CH_3CO$, parmi lesquels $H + CH_3CH_2CHCHO$ et $CH_2COCH_2CH_3 + H$ sont les plus favorisés.

1. Introduction :

Au cours de ces dernières années, les réactions des atomes d'oxygène avec les oléfines ont été largement étudiées, expérimentalement et théoriquement [1-16], en raison de leur importance notable comme un processus dominant dans de nombreux domaines liés à des réactions d'hydrocarbures [17-22] et réactions atmosphériques [23,24]. L'interaction d'un atome d'oxygène à l'état fondamental, $O(^3P)$, avec une molécule d'hydrocarbure insaturé peut conduire à l'une des deux réactions chimiques suivantes:

i) addition de l'atome O sur la double liaison carbone-carbone de l'hydrocarbure,

ii) abstraction d'un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure par l'atome O

Les travaux de Cvetanović et al. [25] ont montré que l'addition de l'oxygène atomique $O(^3P)$ sur la double liaison oléfinique $C=C$ est prédominante et peut être souvent le processus initial exclusif de ce type de réaction.

A une température pas trop élevée, les atomes $O(^3P)$ ne sont pas excités cinétiquement et l'abstraction ne peut pas s'effectuer efficacement avec l'addition rapide du $O(^3P)$ sur la double liaison. Pour cette réaction, l'étape initiale est l'addition de l'oxygène atomique sur la double liaison qui se produit principalement sur l'atome de carbone le moins substitué de la double liaison, formant un biradical triplet, qui subit, des réactions de décomposition ultérieure. Deux types de produits d'addition initiale du $O(^3P)$ sur les alcènes sont obtenus:

i) les produits d'addition stables

ii) les produits formés par la défragmentation des produits d'addition de départ (y compris les produits formés dans les réactions secondaires des fragments des radicaux libres) [26].

Le mécanisme de la réaction d'addition de l'atome $O(^3P)$ sur le but-1-ène a été étudié dans plusieurs travaux antérieurs [27-32].

L'attaque initiale de l'atome d'oxygène se produit préférentiellement sur le site le moins substitué de la double liaison, en raison de la substitution alkyle donneur d'électrons qui augmente la densité électronique à l'autre extrémité, où l'atome d'oxygène électrophile préfère attaquer [28]. Puis la réaction se poursuit par la décomposition des biradicaux triplets formés initialement ou par la décomposition successive à la suite de la migration interne d'un atome d'hydrogène H du carbone portant un atome d'oxygène vers l'atome de carbone de la liaison double.

Koda et al. [17] ont étudié les réactions de l'atome $O(^3P)$ avec l'éthylène, le propylène, et le but-1-ène et ont trouvé que la fraction de production des vinoxy est $0,37 \pm 0,15$ pour la réaction du but-1-ène avec l'atome d'oxygène par spectroscopie d'absorption micro-onde. Min et al. [33] ont indiqué que la formation du HCO est le chemin réactionnel principal de la réaction du $O(^3P)$ avec l'éthane, secondaire de la

réaction de O avec le propène, et pas observable dans la réaction du O(³P) avec tout autre alcène. D'autre part, Oguchi et al. [15] ont étudié le mécanisme de la réaction de O(³P) avec trois isomères de butène (trans-but-2-ène, iso-butène, et but-1-ène) en utilisant un spectromètre de masse à photoionisation. Pour les deux alcènes le trans-but-2-ène et le but-1-ène, ils ont trouvé un rendement de $0,29 \pm 0,05$ pour C₂H₅. La fraction du CH₃ est de $0,52 \pm 0,10$ pour le trans-but-2-ène, et seulement $0,05 \pm 0,01$ pour le but-1-ène. Ceci est en bon accord avec les travaux de Quandt et al. [14], qui ont indiqué que le rendement du produit CH₂CHO est de $0,17 \pm 0,37$.

Très récemment, Zhao et al. [34] ont étudié la réaction du O(³P) avec le but-1-ène en utilisant les niveaux de la théorie MP2 et G3. Leur résultats indiquent qu'il n'y a pas une sélectivité préférentielle ou significative vis-à-vis les atomes de carbone de la double liaison. Les enthalpies de réaction calculées au niveau G3 pour les différents produits sont en bon accord avec les données expérimentales.

Notre objectif dans cette application est d'effectuer une étude théorique des différents chemins de la réaction du O(³P) avec le but-1-ène en utilisant les niveaux de calculs MP2, CBS-4M et CBS-QB3. L'addition de l'atome O(³P) et les quatre abstractions de l'atome d'hydrogène H sont explorées sur la surface d'énergie potentielle et les principaux produits de ces réactions sont trouvés. Plusieurs isomérisations et dissociations possibles, après l'addition, sont étudiées. Les enthalpies d'activation calculées sont comparées avec les données expérimentales disponibles. Des valeurs comprises entre -0,60 et 1,97 kcal/mol ont été reportées pour le but-1-ène [35-46].

2. Méthodologie de calcul :

Les calculs ab initio ont été réalisés avec le programme Gaussian 03 [47]. En utilisant la théorie des perturbations de Møller-Plesset du second ordre [48] et la base 6-311G (d,p). Les optimisations de géométrie suivies par des calculs de fréquences au même niveau de la théorie ont été effectuées pour tous les points stationnaires. Les méthodes (RMP2) et (UMP2) ont été utilisées pour les systèmes à couches fermées et

ouvertes, respectivement. La contamination de spin des systèmes ouverts était petite. Pour les radicaux doublets et les biradicaux triplets, les valeurs moyennes du spin total S^2 étaient inférieures à 0,76 et 2,01 respectivement, après l'annihilation de spin. Pour les états de transition, la contamination de spin était légèrement plus grande. Les calculs ont été effectués à l'aide des méthodes composites CBS-4M [49,50] et CBS-QB3 [50,51] qui utilisent HF/3-21G(d) et B3LYP/6-311G(2d,d,p) pour l'optimisation des géométries et le calcul des fréquences, respectivement, suivis d'une séquence de calculs de haut niveau pour corriger les différents types d'énergies obtenues.

3. Résultats et discussions :

Les enthalpies relatives et les enthalpies libres relatives au niveau CBS-QB3 de la réaction du but-1-ène + $O(^3P)$ sont reportées dans le *tableau 1*. Les enthalpies relatives et les énergies libres de Gibbs aux niveaux PMP2/6-11G(d, p), MP2/6-311G(d, p)//MP2/6-311G(d, p), CBS-4M et CBS-QB3 sont reportées dans le *tableau 2*.

Le meilleur accord avec les enthalpies expérimentales [15] est obtenu avec la méthode CBS-QB3, avec des écarts absolus de 0,17 à 1,29 kcal/mol. Les calculs CBS-4M et PMP2 montrent des écarts absolus de 0,66 à 4,98 et de 0,40 à 6,23 kcal/mol, respectivement. Les enthalpies de réaction calculées au niveau MP2 donnent des erreurs plus grandes. Comme on peut le voir dans le *tableau 1*, les enthalpies d'activation expérimentales reportées pour l'étape d'addition sont négatives, entre -1,78 et -0,34 kcal/mol. Seules les méthodes CBS sont capables de reproduire ces énergies. Le résultat CBS-QB3 est en excellent accord avec l'expérience [37] (-1,36 kcal/mol), par contre, le résultat CBS-4M sous-estime (-6,23 kcal/mol) la valeur expérimentale (-1,78 et -0,34 kcal/mol). Zhao et al. [34] ont reproduit les enthalpies expérimentales en utilisant la méthode G3 avec un écart absolu de l'ordre de 0,5 à 1,9 kcal/mol.

De ce qui précède, Il est bien clair que la méthode CBS-QB3 est capable de bien reproduire les données thermodynamiques et cinétiques disponibles pour les chemins de la réaction à l'étude; par conséquent, elle sera utilisée pour prédire les

données qui ne sont pas encore disponibles. Il s'avère que la méthode CBS-4M est raisonnablement plus prédictive que les méthodes MP2 et PMP2 qui ne peuvent être utilisées que pour des études qualitatives de la thermodynamique et la cinétique de ce type de réactions. Les sous-sections suivantes seront basées sur les résultats CBS et couvrent les différentes voies correspondant à l'addition du $O(^3P)$ sur le but-1-ène, les quatre H-abstractions possibles, et la comparaison entre ces deux chemins.

Tableau 1 : Variation d'enthalpie et enthalpie libre CBS-QB3 (en kcal/mol, par rapport aux réactifs isolés à 298,15 K) des points stationnaires importants le long des réactions d'O-addition et d'H-abstraction du O(3P) avec le but-1-ène. ΔH_{298K}° sont les enthalpies expérimentales de la réaction à 298 K.

	Enthalpie relative		ΔH_{exp}°	Enthalpie libre relative	
	$\Delta H_{CBS-QB3}$			$\Delta G_{CBS-QB3}$	
O(3P) + but-1-ène	0,00				0,00
P1	-19,46		-19,62		-19,03
P2	-7,44				-11,03
P3	-28,04		-28,71		-32,74
P4	-25,33		-25,12		-30,18
P5	-21,62		-20,33		-21,18
P6	-32,82		-32,30		-35,41
P7	-33,18		-33,01		-37,02
P8	-33,75		-33,49		-38,20
P9	8,84				6,63
P10	4,98				2,60
P11	-18,61				-20,65
P12	-0,52				-3,24
3IM1	-26,54				-17,35
3IM2	-26,15				-19,45
3IM3	-31,59				-23,73
3IM4	-26,59				-18,57
3IM5	-35,97				-28,11
3TS1	-1,08		$\Delta H_{exp}^{\#c-n}$ [-1,78, -0,34]		5,62
3TS2	-12,86				-5,12
3TS3	13,40				21,23
3TS4	-2,10				4,18
3TS5	3,47				11,40
3TS6	-19,63				-12,01
3TS7	-19,84				-12,93
3TS8	-1,00				6,86
3TS9	-13,69				-5,32
3TS10	0,13				6,76
3TS11	1,37				9,71
3TS12	-22,31				-15,13

³ TS13				2,96
³ TS14			-3,67	-18,09
³ TS15 ^b			-25,41	15,39
³ TS16 ^b			8,52	12,80
³ TS17 ^b			5,65	9,94
³ TS18 ^b			2,55	12,80
			5,40	

^a En Utilisant les géométries MP2/6-311G(d,p) et les corrections thermiques;

^b les TSs H-abstraction;

c -0,39 and -1,05 (Ref. 35); $E_{a \text{ exp}} = 0,80$ et $E_{a \text{ exp}} = 0,14$ kcal/mol; $\Delta H^{\# \text{ exp}} = E_{a \text{ exp}} - 2RT$, pour les réactions bimoléculaires en phase gazeuse (Ref. 56);

d 0,78 (Ref. 36); $E_{a \text{ exp}} = 1,97$ kcal/mol;

e -1,13 (Ref. 37); $E_{a \text{ exp}} = 0,05$ kcal/mol;

f -0,49 (Ref. 38); $E_{a \text{ exp}} = 0,70$ kcal/mol;

g -0,37 (Ref. 39); $E_{a \text{ exp}} = 0,81$ kcal/mol;

h -1,78 (Ref. 40); $E_{a \text{ exp}} = -0,60$ kcal/mol;

i -0,71 (Ref. 41); $E_{a \text{ exp}} = 0,48$ kcal/mol;

j -0,52 (Ref. 42); $E_{a \text{ exp}} = 0,67$ kcal/mol;

k -0,37 (Ref. 43); $E_{a \text{ exp}} = 0,81$ kcal/mol;

l -0,52 (Ref. 44); $E_{a \text{ exp}} = 0,66$ kcal/mol;

m -0,42 (Ref. 45); $E_{a \text{ exp}} = 0,76$ kcal/mol;

n -0,34 (Ref. 46); $E_{a \text{ exp}} = 0,85$ kcal/mol.

Tableau 2 : Variations d'enthalpie et d'enthalpie libre (par rapport aux réactifs isolés, en kcal/mol à 298,15 K) des points stationnaires importants le long de la réaction du but-1-ène + O(3P) (addition et H-abstraction) calculées à différents niveaux de théorie. ΔH° exp est l'enthalpie expérimentale à 298,15 K.

	Enthalpie relative				ΔH° exp	Enthalpie libre relative			
	MP2	PMP2	CBS-4M	CBS-QB3		MP2	PMP2	CBS-4M	CBS-QB3
O(3P) + but-1-ène	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
C ₂ H ₅ CHCHO + H	-12,43	-18,17	-16,20	-19,46	-19,62	-12,23	-17,97	-15,73	-19,03
CH ₃ CHCH ₂ + H ₂ CO (3P)	2,55	1,80	-2,61	-7,44		-1,08	-1,84	-6,23	-11,03
CH ₂ CHO + C ₂ H ₅	-15,41	-22,48	-23,73	-28,04	-28,71	-20,02	-27,10	-28,35	-32,74
n-C ₃ H ₇ + HCO	-24,48	-26,51	-24,19	-25,33	-25,12	-28,94	-30,97	-28,66	-30,18
CH ₂ C(O)C ₂ H ₅ + H	-17,05	-21,39	-19,28	-21,62	-20,33	-16,62	-20,96	-18,88	-21,18
C ₂ H ₅ CO + CH ₃	-31,33	-33,11	-31,64	-32,82	-32,30	-33,94	-35,72	-34,30	-35,41
CH ₂ C(O)CH ₃ + CH ₃	-22,82	-28,57	-30,17	-33,18	-33,01	-26,52	-32,28	-34,50	-37,02
CH ₃ CO + C ₂ H ₅	-31,17	-33,09	-32,79	-33,75	-33,49	-35,41	-37,33	-37,24	-38,20
CH ₃ CH ₂ CH=CH + OH	20,75	14,94	9,39	8,84		18,73	12,92	7,06	6,63
CH ₃ CH ₂ C=CH ₂ + OH	17,04	11,58	5,51	4,98		14,92	9,45	2,99	2,60
CH ₃ CHCH=CH ₂ + OH	-5,06	-14,04	-18,52	-18,61		-7,03	-16,01	-20,96	-20,65
CH ₂ CH ₂ CH=CH + OH	7,59	6,11	-0,39	-0,52		5,59	4,11	-3,09	-3,24
³ IM1	-18,42	-19,87	-22,78	-26,54		-9,64	-11,09	-15,83	-17,35
³ IM2	-17,92	-19,11	-22,89	-26,15		-10,77	-11,96	-16,08	-19,45
³ IM3	-23,52	-24,15	8,34	-31,59		-15,55	-16,18	16,37	-23,73
³ IM4	-19,19	-20,56	-23,34	-26,59		-11,13	-12,50	-15,67	-18,57
³ IM5	-27,18	-27,80	-32,34	-35,97	ΔH° exp ⁿ	-19,18	-19,81	-24,59	-28,11
³ TS1	13,06	5,63	-6,23	-1,08	[-1,78,-0,34]	20,78	13,35	0,95	5,62
³ TS2	-0,32	-7,29	-8,86	-12,86		7,24	0,27	-1,10	-5,12
³ TS3	23,71	21,03	15,68	13,40		31,77	29,10	23,61	21,23
³ TS4	16,51	9,39	3,41	-2,10		23,39	16,26	9,55	4,18
³ TS5	15,03	11,66	12,15	3,47		22,70	19,34	20,20	11,40
³ TS6	-4,82	-12,20	-15,60	-19,63		2,88	-4,50	-8,00	-12,01

3TS7	-12,34	-16,11	-19,70	-19,84	-4,60	-8,38	-12,84	-12,93
3TS8	13,13	5,78	-5,43	-1,00	21,25	13,89	2,76	6,86
3TS9	-1,68	-8,58	-9,92	-13,69	6,90	0,00	-1,38	-5,32
3TS10	19,07	11,99	4,94	0,13	25,88	18,79	11,49	6,76
3TS11	12,88	9,51	9,35	1,37	21,07	17,70	17,75	9,71
3TS12	-12,80	-16,69	-21,82	-22,31	-5,28	-9,18	-14,93	-15,13
3TS13	14,44	7,63	0,51	-3,67	21,41	14,59	7,06	2,96
3TS14	-15,52	-19,00	-24,66	-25,41	-7,72	-11,20	-17,56	-18,09
3TS15	22,72	16,68	8,26	8,52	30,00	23,96	14,62	15,39
3TS16	19,51	13,66	5,44	5,65	26,92	21,07	12,58	12,80
3TS17	14,93	9,05	-3,98	2,55	22,32	16,43	3,20	9,94
3TS18	15,51	12,34	4,56	5,40	23,10	19,93	12,19	12,80

3.1. Sélectivité de l'addition du O(³P) sur le but-1-ène :

L'addition du O(³P) peut se produire sur les deux atomes de carbone de la double liaison du n-C₄H₈. Lorsque O(³P) attaque le groupement méthyl le moins substitué de la double liaison C=C, l'intermédiaire biradicalaire ³IM1 (CH₃-CH₂-CH-C(O)H₂) se forme via l'état de transition ³TS1. D'autre part, si O(³P) attaque le groupement méthyl le plus substitué, l'intermédiaire biradicalaire ³IM4 (CH₃-CH₂C(O)HCH₂) est formé via ³TS8. Les énergies relatives des ³TS1 et ³TS8 sont présentées dans le *tableau 1*.

Il s'avère que, au niveau PMP2/6-311G(d,p), ³TS1 conduisant à la formation de ³IM1 est situé à 5,80 kcal/mol au-dessus des réactifs, tandis que le ³TS8 conduisant à la formation de ³IM4 est situé à 6,86 kcal/mol au-dessus des réactifs. Cela signifie que l'addition initiale doit surmonter une barrière appréciable d'énergie potentielle. Normalement, la grande sélectivité du site le moins substitué résulte d'une grande barrière positive due à l'addition de O(³P) à l'extrémité la plus substituée; cependant, dans le cas présent, les deux barrières obtenues sont proches indiquant une faible sélectivité. En outre, après ³TS1 et ³TS8, ³IM1 et ³IM4 sont formés avec des énergies relatives de -17,35 et -18,57 kcal/mol, respectivement.

La stabilité similaire de ³IM1 et ³IM4 implique également que la sélectivité de l'addition de l'atome O(³P) à l'extrémité plus/moins substituée de la double liaison est faible. Cette conclusion est en accord avec les résultats expérimentaux. Par exemple, Su et al. [34,42] ont étudié les mécanismes de formation des radicaux vinoxys dans la réaction de O(³P) avec des alcènes terminaux et ont constaté que les vinoxys sont formés avec presque la même probabilité à partir de l'addition sur les deux atomes de carbone de la double liaison. La sélectivité du site d'addition du O(³P) résulte de la substitution alkyle à une extrémité qui renforce la densité des électrons à l'autre extrémité, et favorise l'attaque électrophile du O(³P), mais l'influence du groupement alkyle sur la densité électronique pourrait être faible, et en fait nos calculs indiquent que O(³P) peut s'additionner sur les deux atomes de carbone de la double liaison du but-1-ène et le carbone le moins substitué est seulement légèrement préférable.

3.2 Chemin réactionnel à l'état triplet :

Dans les *figures 1* et *2* sont présentés les profils d'énergie potentielle des chemins réactionnels à l'état triplet pour l'addition calculés aux niveaux de la théorie CBS-QB3, en fonction des variations de l'enthalpie libre à 298,15 K. Les résultats CBS-4M et CBS-QB3 suivent des tendances qualitatives très similaires, mais les barrières CBS-QB3 obtenues sont inférieures que celles de CBS-4M (**Tableau 2**). Les discussions suivantes se baseront sur les données CBS-QB3. Comme mentionné précédemment, l'addition du O(³P) sur CH₃-CH₂-CH=CH₂ peut produire ³IM1 et ³IM4. Plusieurs autres chemins de ³IM1 et ³IM4 peuvent avoir lieu. En outre, quatre chemins de la réaction d'abstraction directe d'hydrogène sont trouvés.

3.2.1 Addition de l'atome d'oxygène O(³P) sur l'atome de carbone C1 :

Dans le *schéma 1*, ³TS1 correspond à l'addition du O(³P) sur le but-1-ène, conduisant à la formation de l'intermédiaire biradicalaire, ³IM1. Comme le montre le *schéma 1* et la *figure 1*, il y a trois chemins réactionnels à partir de l'adduit initial (CH₃-CH₂CH-C(O)H₂) ³IM1. La voie de décomposition de plus basse énergie, avec une barrière de 5,56 kcal/mol au-dessous des réactifs et 13,12 kcal/mol au-dessus de ³IM1, conduit à la formation du produit CH₃CH₂CHC(O)H + H (P1) par l'intermédiaire de l'état de transition ³TS2 résultant de la rupture de la liaison C-H de ³IM1, dans lequel la longueur de la liaison CO est réduite à 1,233 Å conduisant à la formation d'une liaison carbonyle (C=O) dans CH₃CH₂CHC(O)H.

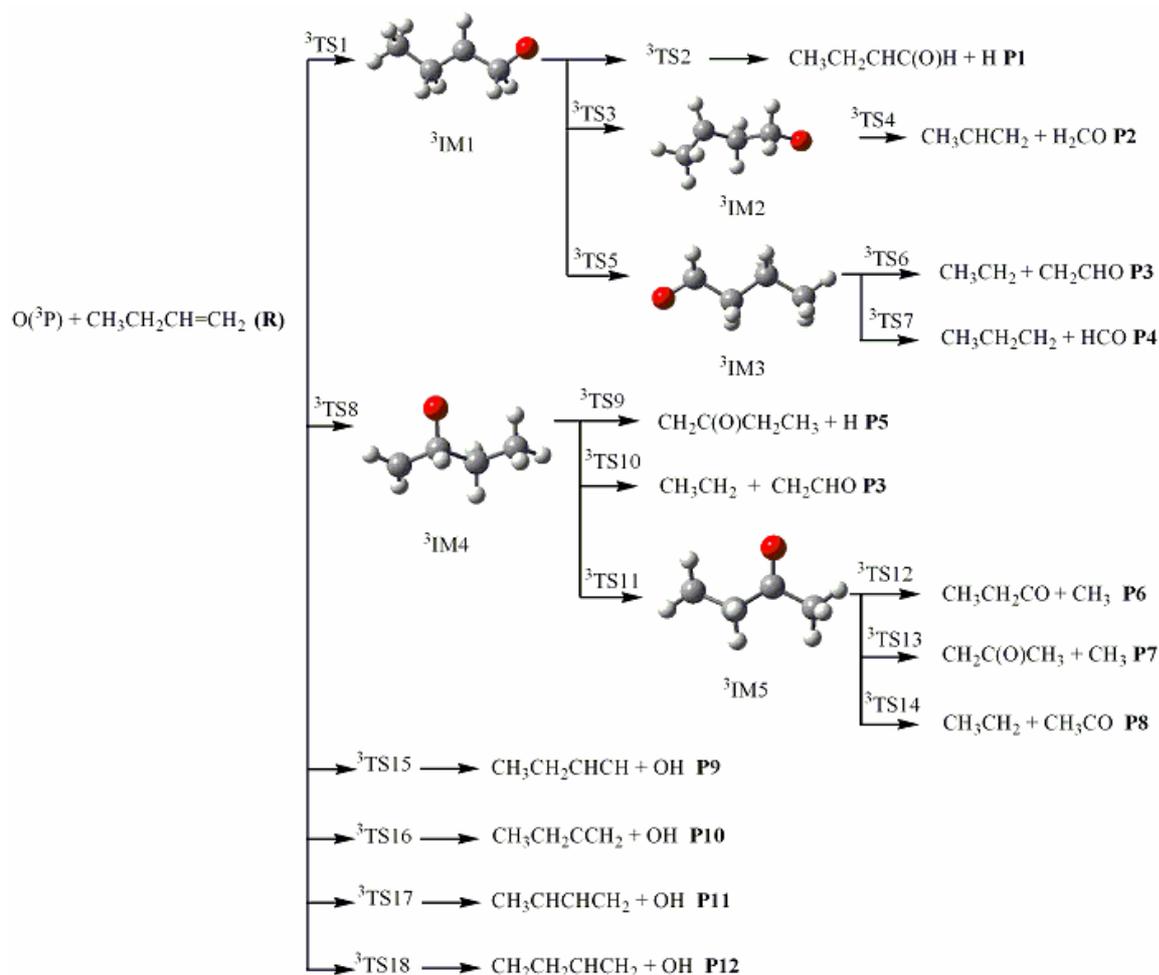


Schéma 1 : Représentation schématique des différents chemins étudiés de la réaction du but-1-ène avec $O(^3P)$.

Le produit P1 ($C_2H_5CHC(O)H + H$) est situé à 19,03 kcal/mol au-dessous des réactifs et 1,62 kcal/mol au-dessous du 3IM1 . En outre, 3TS3 , l'état de transition correspondant à la migration 3,2 de l'atome d'hydrogène du 3IM1 , peut avoir lieu conduisant à la formation du $CH_3CHCH_2C(O)H_2$ (3IM2) en surmontant une barrière de 21,23 kcal/mol. Ce dernier surmonte une barrière de 4,18 kcal/mol pour former le produit $H_3CCHCH_2 + H_2CO$ ($^3A''$) (P2), situé à 11,03 kcal/mol au-dessous des réactifs, via 3TS4 . Le produit triplet P2 est un produit instable car il est situé à 4,18 kcal/mol au-dessus des réactifs. La plus faible stabilité de P2 n'est pas en bon accord avec les résultats expérimentaux de Min et al. [31] et Su et al. [42] qui ont observé une quantité notable de H_2CO dans le cas de la réaction $O(^3P) +$ but-1-ène. Cela peut être expliqué par le fait que le H_2CO est obtenu en utilisant le chemin triplet ; tandis que le produit expérimental H_2CO a été caractérisé dans son état singulet stable.

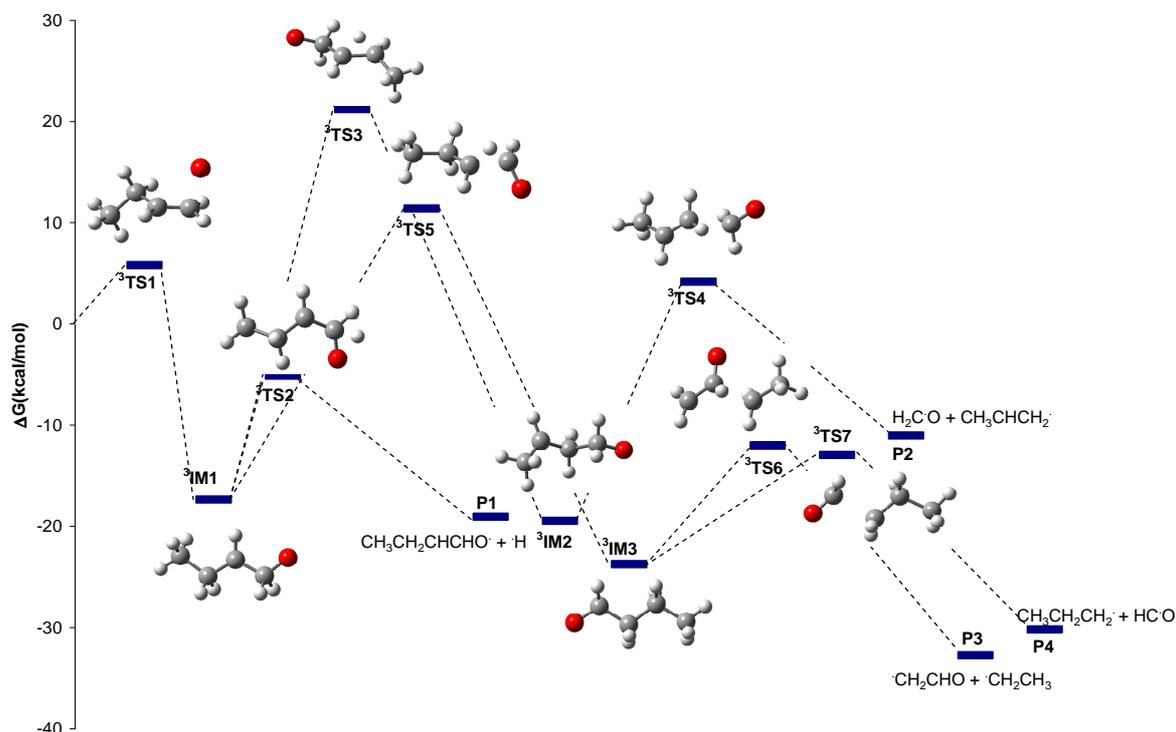


Figure 1 : Profil énergétique en kcal/mol à l'état triplet des chemins réactionnels d'addition de la réaction du but-1-ène avec $O(^3P)$ sur l'atome du carbone C1 de la double liaison calculé au niveau CBS-QB3 à 298,15 K.

En outre, 3TS5 , correspondant à l'isomérisation du 3IM1 en 3IM3 par la migration de l'atome H de l'atome de carbone portant l'atome d'oxygène à l'atome de carbone adjacent, est alors situé à 11,40 kcal/mol au-dessus des réactifs. L'intermédiaire 3IM3 peut conduire à deux chemins. Tout d'abord, 3IM3 peut se dissocier pour former le produit P3 ($C_2H_5 + CH_2CHO$), qui est à -32,74 kcal/mol au-dessous des réactifs, via 3TS6 en surmontant une barrière de -12,01 kcal/mol. D'autre part, une réaction unimoléculaire ultérieure de 3IM3 peut former le produit P4 ($n-C_3H_7 + HCO$), qui se trouve à -30,18 kcal/mol au-dessous des réactifs, via 3TS7 , qui est -12,93 kcal/mol au-dessous des réactifs, par la rupture de la liaison C-C. La barrière d'énergie nécessaire à 3IM1 pour libérer H est supérieure à celle de CH_3CH_2 et $n-C_3H_7$. Une liaison C-C a une énergie de liaison plus faible qu'une liaison C-H, donc le groupement alkyle devrait être repoussé préférentiellement.

Pour ce mécanisme, P1, P3 et P4 sont des produits importants, parmi lesquels P1 est cinétiquement le plus favorable. P4 est l'un des principaux produits trouvés dans ce travail même si ce produit a été obtenu avec un rendement faible [31]. L'encombrement stérique pour la migration 1,2 de l'atome d'hydrogène augmente avec l'augmentation de la taille des substituants. En conséquence, ce processus qui conduit à la formation de HCO devient de moins en moins important pour les alcènes à chaînes plus longues [54].

3.2.2 Addition de l'atome d'oxygène O(³P) sur l'atome de carbone C2 :

L'addition du O(³P) sur l'extrémité la plus substituée de la double liaison du but-1-ène conduit à la formation du biradical ³IM4 (CH₃CH₂C(O)HCH₂) (**Figure 2**) par l'intermédiaire de l'état de transition ³TS8 en surmontant la barrière 6,86 kcal/mol. La liaison C=C s'allonge de 1,330 Å dans le n-C₄H₈ à 1,497 Å dans ³IM4. Cet intermédiaire peut se dissocier en P5 (CH₂C(O)C₂H₅ + H) situé à -21,18 kcal/mol en surmontant une barrière de 5,32 kcal/mol au-dessous des réactifs via ³TS9. Cette voie de décomposition est la plus basse en énergie de ce biradical triplet ³IM4. Ce dernier peut également former le produit P3 (C₂H₅ + CH₂CHO) via ³TS10 en surpassant une barrière de 6,76 kcal/mol. En outre, ³IM5 est formé par la migration de l'atome H de l'atome de carbone (portant l'atome d'oxygène) vers l'atome de C adjacent dans ³IM4 via ³TS11 franchissant une barrière de 9,71 kcal/mol. Puis, ³IM5 donne lieu à trois chemins réactionnels.

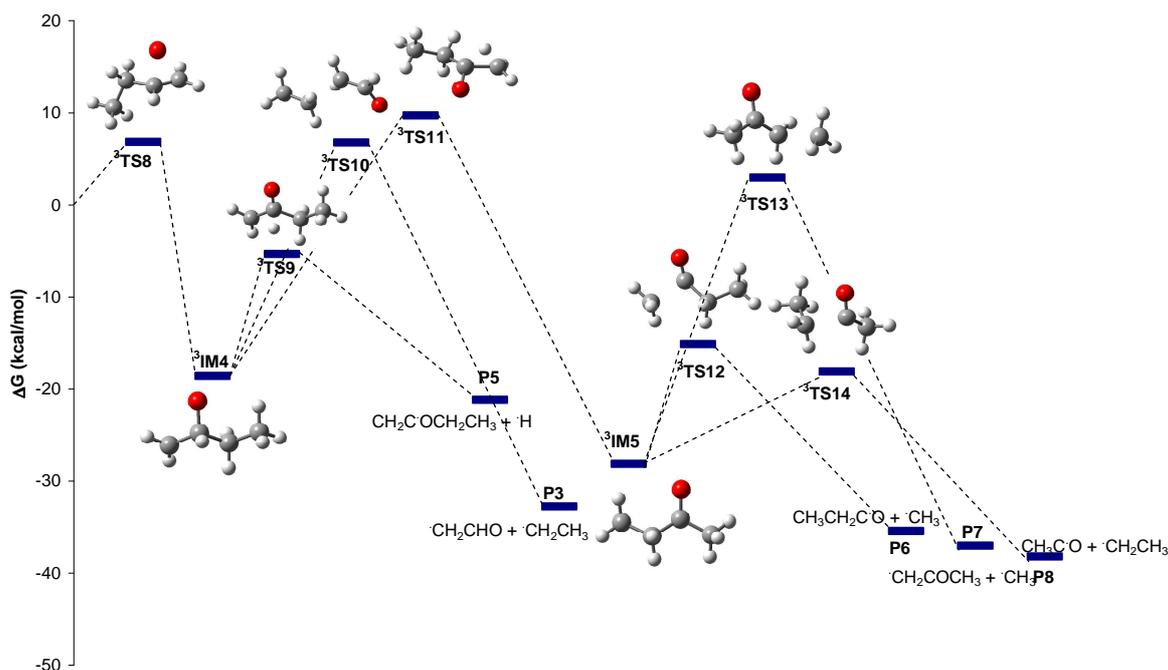


Figure 2 : Profil énergétique en kcal/mol à l'état triplet des chemins réactionnels d'addition de la réaction du but-1-ène avec $O(^3P)$ sur l'atome du carbone C2 de la double liaison calculé au niveau CBS-QB3 à 298,15 K.

En premier lieu, 3IM5 peut se décomposer en $C_2H_5CO + CH_3$ (P6), situé à 35,41 kcal/mol au-dessous des réactifs, via 3TS12 faisant face à une barrière de -15,13 kcal/mol. Deuxièmement, 3IM5 donne $CH_2C(O)CH_3 + CH_3$ (P7), situé à -37,02 kcal/mol, par l'intermédiaire de 3TS13 localisé à 2,96 kcal/mol au-dessus des réactifs. Enfin, le produit P8 ($C_2H_5 + CH_3CO$), situé à -38,20 kcal/mol, est formé via 3TS14 face à une barrière -18,09 kcal/mol. Les principaux produits obtenus à partir de 3IM4 sont : P5, P3, P6 et P8, parmi lesquels P5 est le plus favorable. Par conséquent, 3IM5 est un biradical important pour cette addition.

3.2.3. H-abstraction :

Quatre chemins réactionnels d'H-abstraction peuvent être envisagés (Schéma 1). Lorsque $O(^3P)$ attaque l'atome H lié directement à l'atome C terminal de la double liaison, la réaction d'abstraction procède via 3TS15 , avec une barrière de 15,39 kcal/mol, conduisant à la formation du produit P9 ($CH_3CH_2CHCH + OH$) se trouvant à 6,63 kcal/mol au-dessus des réactifs. $O(^3P)$ peut aussi attaquer l'atome H du second atome C de la double liaison, par conséquent, une autre réaction directe se produit par l'intermédiaire du 3TS16 avec une barrière de 12,80 kcal/mol donnant

lieu à la formation du produit P10 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{OH}$) situé à 2,60 kcal/mol au-dessus des réactifs. Un autre cas possible peut se produire lorsque $\text{O}(^3\text{P})$ attaque l'atome H appartenant au troisième atome de C du groupement $-\text{CH}_2$. Cette réaction se produit via $^3\text{TS17}$ (le TS le plus bas en énergie) localisé à 9,94 kcal/mol formant le produit P11 ($\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2 + \text{OH}$) situé à -20,65 kcal/mol au-dessous des réactifs. Le dernier cas possible aura lieu lorsque $\text{O}(^3\text{P})$ attaque l'atome d'hydrogène du quatrième atome de C du groupement terminal $-\text{CH}_3$, ainsi, cette réaction d'abstraction directe s'effectue via $^3\text{TS18}$ avec une barrière de 12,80 kcal/mol conduisant à la formation du produit P12 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{OH}$) se trouvant 3,24 kcal/mol au-dessous des réactifs. Parmi ces produits, le produit P11 est énergétiquement le plus favorable.

On note la sélectivité remarquable du $\text{O}(^3\text{P})$ pour l'attaque de l'atome H appartenant aux groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$. Cela devrait être la raison pour laquelle le signal OH observé était fort dans l'expérience de Quandt et al. [14]. $^3\text{TS17}$ est 3,69 et 3,07 kcal/mol plus élevé en énergie que $^3\text{TS1}$ et $^3\text{TS8}$, respectivement, par rapport aux barrières des réactions initiales de l'O-addition. Par conséquent, le chemin H-abstraction n'est pas très significatif et ne peut pas entrer en compétition avec l'O-addition.

Il est intéressant de noter que le produit P3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CHO}$) peut être obtenu par l'intermédiaire soit de l'état de transition $^3\text{TS6}$ ou $^3\text{TS10}$. Les deux TSs ont les barrières d'activation -12,01 et 6,76 kcal/mol, ce qui signifie que le produit P3 obtenu via $^3\text{TS6}$ est cinétiquement plus favorisé car elle nécessite beaucoup moins d'énergie, mais la majeure partie de ce produit sera produite par l'autre voie via $^3\text{TS10}$.

De façon générale, la réaction peut être résumée par deux réactions, O-addition et H-abstraction. Les chemins d'H-abstraction ne contribuent que par une petite partie de la réaction totale. En revanche, les chemins réactionnels d'addition représentent la majeure partie de la réaction totale du $\text{O}(^3\text{P})$ avec le but-1-ène et l'addition peut se produire à la fois sur les deux atomes de carbone de la double liaison. Par ailleurs, les résultats obtenus indiquent que $\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHO}$ (P1), $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{CHO}$ (P3), le $n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{HCO}$ (P4), $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}$ (P5), CH_3

+ CH₃CH₂CO (P6) et CH₃CH₂ + CH₃CO (P8), dont H + CH₃CH₂CHCHO (P1) et CH₂COCH₂CH₃ + H (P5) sont des produits importants, parmi lesquels P1 et P5 sont cinétiquement les plus favorisés. L'addition sur la double liaison est de loin la réaction la plus importante. Cette conclusion est en bon accord avec les résultats de Min et al. [55] qui stipulent que les chaînes latérales facilitent l'addition de l'atome d'oxygène sur un atome de carbone de la double liaison. Cela peut être dû à l'augmentation de la charge négative sur l'atome de carbone comme l'avait suggéré Cvetanović [5].

4. Conclusion :

Dans cette application, les différents mécanismes possibles de la réaction du O(³P) + CH₃CH₂CH=CH₂ sont révélés théoriquement. Les surfaces d'énergie potentielle correspondant aux différents chemins de la réaction sont explorées aux niveaux de théorie CBS-4M et CBS-QB3. Les enthalpies de réaction et d'activation calculées au niveau CBS-QB3 sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Ceci nous donne confiance dans le mécanisme trouvé et dans la qualité des données thermodynamiques et cinétiques trouvées pour cette réaction.

La sélectivité d'addition du O(³P) sur l'atome de carbone terminal de la double liaison n'est pas significative et l'addition du O(³P) sur le carbone le moins substitué est légèrement favorisée. Nos calculs indiquent que les produits majoritaires sont : H + CH₃CH₂CHCHO (P1), C₂H₅ + CH₂CHO (P3), n-CH₃CH₂CH₂ + HCO (P4), CH₂COCH₂CH₃ + H (P5), CH₃ + CH₃CH₂CO (P6) et CH₃CH₂ + CH₃CO (P8) ; tandis que, H₃C-CHCH₂ + H₂CO (³A'') (P2), CH₃ + CH₂C(O)CH₃ (P7), OH + CH₃CH₂CHCH (P9), OH + CH₃CH₂CCH₂ (P10) , OH + CH₃CHCHCH₂ (P11) et CH₂CH₂CHCH₂ + OH (P12) sont minoritaires.

Les produits P1 et P5 sont les plus favorisés énergétiquement. Il est fort intéressant de noter que les biradicaux ³IM1 (CH₃CH₂CHC(O)H₂), ³IM3 (CH₃CH₂CH₂C(O)H), ³IM4 (CH₃CH₂C(O)HCH₂) et ³IM5 (CH₃CH₂C(O)CH₃) sont des intermédiaires importants car ils conduisent à la formation des produits importants, à savoir P1, P3, P4, P5, P6 et P8.

Le biradical $^3\text{IM4}$, formé par l'addition du $\text{O}(^3\text{P})$ sur l'atome de carbone le plus substitué de la double liaison, produit P6 et P8 via $^3\text{IM5}$ très facilement par ses réactions de décomposition et réarrangement. Ainsi, $^3\text{IM4}$ contribue principalement à la formation des radicaux CH_3 et CH_3CH_2 déterminés par Oguchi et al. [15]. Il est important de noter que le radical CH_3CH_2 se forme avec une barrière très faible (-12,01 kcal/mol) ce qui explique le bon rendement expérimental de ce produit [15]. Les H-abstractions conduisant à la formation des produits P11 et P12 se produisent avec de faibles barrières (9,94 et 12,80 kcal/mol, respectivement) qui expliquent le fort signal OH obtenu expérimentalement [15].

Références de l'application IV:

- [1] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **23**, 1375 (1955).
- [2] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **25**, 376 (1956).
- [3] R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **36**, 623 (1958).
- [4] S. Sato, R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **36**, 1668 (1958).
- [5] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **30**, 19 (1959).
- [6] J. M. S. Jarvie, R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **37**, 529(1959).
- [7] R. J. Cvetanovic', *Can. J. Chem.* **38**, 1678 (1960).
- [8] R. J. Cvetanovic', *J. Chem. Phys.* **33**, 1063 (1960).
- [9] R. J. Cvetanovic', L. C. Doyle, *Can. J. Chem.* **38**, 2187 (1960).
- [10] H. W. Ford, N. Endow, *J. Chem. Phys.* **27**, 1277 (1957).
- [11] L. Elias, H. I. Schiff, *Can. J. Chem.* **38**, 1657 (1960).
- [12] R. J. Cvetanovic', L. Singleton, *Rev. Chem. Intermed.* **5**, 183 (1984).
- [13] R. Quandt, Z. Min, X. Wang, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 60 (1998).
- [14] Z. Min, T. H. Wong, R. Quandt, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A.* **103**, 10451 (1999).
- [15] T. Oguchi, A. Ishizaki, Y. Kakuta, H. Matsui, A. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A.* **108**, 1409 (2004).
- [16] B. Messaoudi, S. M. Mekelleche, N. J. Mora-Diez, *Theor. Comput. Chem.* **11**, 1 (2012).
- [17] S. Koda, Y. Endo, S. Tsuchiya, E. Hirota, *J. Phys. Chem.* **95**, 1241 (1991).
- [18] G. D. DeBoer, J. A. Dodd, *J. Phys. Chem. A.* **111**, 12977 (2007).
- [19] S. Zhao, W. Wu, H. Zhao, H. Wang, C. Yang, K. Liu, H. Su, *J. Phys. Chem. A.* **113**, 23 (2009).
- [20] O. K. Abou-Zied, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **109**, 1293 (1998).
- [21] T. L. Nguyen, L. Vereecken, X. J. Hou, M. T. Nguyen, J. Peeters, *J. Phys. Chem. A.* **109**, 7489 (2005).
- [22] F. Leonori, N. Balucani, G. Capozza, E. Segoloni, D. Strangesb, P. Casavecchia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1307 (2007).
- [23] W. C. Bridger, *Combustion Chemistry*, Springer, New York (1984).
- [24] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, New York (1986).

- [25] R. J. Cvetanović, D. L. Singleton, *Rev. Chem. Inter.* **5**, 183 (1984).
- [26] R. J. Cvetanović, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **16**, 261 (1987).
- [27] T. Ko, G. Y. Adusei, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.* **95**, 9366 (1991).
- [28] R. J. Cvetanović, *J. Chem. Phys.* **25**, 376 (1956).
- [29] N. Washida, S. Inomata, M. Furubayashi, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 7924 (1998).
- [30] F. P. Tully, *Chem. Phys. Lett.* **143** 510 (1988).
- [31] R. Baldwin, R.W. Walker, *Proc. Combust. Inst.* **18**, 819 (1981).
- [32] D. D. J. M. Ray, J. Waddington, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 7176 (1968).
- [33] Z. Min, T. H. Wong, R. Quandt, R. Bersohn, *J. Phys. Chem.* **98**, 3132 (1994).
- [34] H. Zhao, L. Pan, W. Bian, *Int. J. Quant. Chem.* **112**, 858 (2012).
- [35] I. W. M. Smith, *Trans. Faraday. Soc.* **64**, 378 (1968).
- [36] R. E. Huie, J. T. Herron, D. D. Davis, *J. Phys. Chem.* **76**, 3311 (1972).
- [37] J. T. Herron, R. E. Huie, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **2**, 467 (1973).
- [38] R. J. Cvetanović, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **16**, 261 (1987).
- [39] J. Warnatz, *Combustion Chemistry*, Ed. W.C. Gardiner, Jr., Springer-Verlag, New York (1984).
- [40] T. Ko, G. Y. Adusei, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.* **95**, 9366 (1991).
- [41] R. Browarzik, F. Stuhl, *J. Phys. Chem.* **88**, 6004 (1984).
- [42] R. Atkinson, J. N. Jr. Pitts, *J. Chem. Phys.* **67**, 38 (1977).
- [43] R. Atkinson, R. J. Cvetanović, *J. Chem. Phys.* **56**, 432 (1972).
- [44] D. L. Singleton, R. J. Cvetanović, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6812 (1976).
- [45] R. E. Huie, J. T. Herron, D. D. Davis, *J. Phys. Chem.* **75**, 3902 (1971).
- [46] L. Elias, *J. Chem. Phys.* **38**, 989 (1963).
- [47] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S.

Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.

[48] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

[49] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **104**, 2598 (1996).

[50] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **112**, 6532 (2000).

[51] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **110**, 2822 (1999).

[52] H. Su, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **115**, 217 (2001).

[53] H. Su, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9178 (2001).

[54] H. Su, S. Zhao, K. Liu, T. Xiang, *J. Phys. Chem. A* **111**, 9600, (2007).

[55] Z. Min, T. H. Wong, H. Su, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9941 (2000).

[56] K. J. Laidler, J. H. Meiser, B. C. Sanctuary, *Physical Chemistry*, 4th Edition, Houghton Mifflin (2003).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons mené une étude théorique de plusieurs réactions atmosphériques:

- 1- Etude de la régiosélectivité de l'addition de l'oxygène triplet sur une série d'alcènes substitués
- 2- Réaction du trans-but-2-ène avec l'oxygène triplet $O(^3P)$
- 3- Réaction du cis-but-2-ène avec l'oxygène triplet $O(^3P)$
- 4- Réaction du but-1-ène avec l'oxygène triplet $O(^3P)$

Dans la première application nous avons effectué des calculs ab initio de l'addition de $O(^3P)$ sur une série d'alcènes substitués. Les surfaces d'énergie potentielle correspondant à la réaction des deux chemins α et β ont été étudiées au niveau de calcul PMP2/6-311++G(d,p). Nos calculs montrent que ces additions sont toutes exothermiques. D'autre part, les barrières d'activation calculées montrent que les additions β sont cinétiquement plus favorisées que les additions α . Les densités de spin calculées et les indices de Fukui montrent que l'attaque de l'atome d'oxygène triplet aura lieu préférentiellement sur le site le moins substitué de la double liaison. On note que la régiosélectivité de l'atome $O(^3P)$ sur les alcènes substitués n'est pas régie par le contrôle thermodynamique (stabilité des produits), mais par le contrôle cinétique (vitesse de réaction).

Dans la deuxième application, les différents mécanismes possibles de la réaction complexe de $O(^3P)$ + trans-but-2-ène ont été examinés. Les surfaces d'énergie potentielle correspondantes aux différents chemins de réaction ont été explorées aux niveaux des théories CBS-QB3, CBS-4M, CCSD(T), PMP2 et MP2. Les enthalpies de réaction d'activation calculées au niveau CBS-QB3 sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux, ce qui nous donne confiance dans le mécanisme trouvé et les données cinétiques et thermodynamiques prédites pour cette réaction. $O(^3P)$ peut attaquer soit les deux carbones de la double liaison $C=C$, soit les atomes d'hydrogène du groupe méthyl. L'addition sur la double liaison est la réaction la plus importante.

Nos calculs indiquent que les produits P1 ($\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{H} + \text{CH}_3$) et P4 ($\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{CH}_3$) sont majoritaires. P1 est le produit le plus favorisé cinétiquement.

Dans la troisième application, les différents mécanismes possibles de la réaction complexe du $\text{O}(^3\text{P})$ avec le cis-but-2-ène sont étudiés. Les surfaces d'énergie potentielle correspondantes aux différents chemins réactionnels (l'addition du $\text{O}(^3\text{P})$ et les deux H-abstractions) sont explorées au niveaux MP2, PMP2, CBS-4M et CBS-QB3. L'addition du $\text{O}(^3\text{P})$ sur la double liaison carbone-carbone est la réaction la plus favorisée cinétiquement. En outre, nos calculs indiquent que, pareil à ce qui a été trouvé lors de l'étude de la réaction du trans-but-2-ène, $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{O})\text{H} + \text{CH}_3$ (P1) et $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{CH}_3$ (P4) sont les produits majoritaires de la réaction du cis-but-2-ène. L'énergie d'activation négative de la réaction d'addition est bien reproduite avec les deux méthodes CBS, mais le résultat CBS-QB3 montre le meilleur accord avec la valeur expérimentale disponible. Dans le cas du cis-but-2-ène, l'enthalpie d'activation de l'addition est la seule valeur expérimentale disponible, mais d'autres valeurs ont été utilisées pour la comparaison lors de l'étude de la réaction du trans-but-2-ène. Ces résultats indiquent que CBS-QB3 est une méthode de choix pour l'étude cinétique et thermodynamique de ce type de réactions.

Dans la quatrième application, les différents mécanismes possibles de la réaction de $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ sont révélés théoriquement. Les surfaces d'énergie potentielle correspondant aux différents chemins de la réaction sont explorées aux niveaux des théories CBS-4M et CBS-QB3. Les enthalpies de réaction et d'activation calculées au niveau CBS-QB3 sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Ceci nous donne confiance dans le mécanisme trouvé et dans la qualité des données thermodynamiques et cinétiques trouvées pour cette réaction. La sélectivité de l'addition du $\text{O}(^3\text{P})$ sur l'atome de carbone terminal de la double liaison n'est pas significative et l'addition du $\text{O}(^3\text{P})$ sur le carbone le moins substitué est légèrement favorisée. Nos calculs indiquent que les produits majoritaires sont : $\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHO}$ (P1), $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{CHO}$ (P3), $n\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{HCO}$ (P4), $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}$ (P5), $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ (P6) et $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$

(P8), tandis que, $\text{H}_3\text{C-CHCH}_2 + \text{H}_2\text{CO}$ ($^3\text{A}''$) (P2), $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{C(O)CH}_3$ (P7), $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}$ (P9), $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2$ (P10), $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHCHCH}_2$ (P11) et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{OH}$ (P12) sont minoritaires. Les produits P1 et P5 sont les plus favorisés énergétiquement. Il est fort intéressant de noter que les biradicaux $^3\text{IM1}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHC(O)H}_2$), $^3\text{IM2}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)HCH}_2$), $^3\text{IM4}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)H}$) et $^3\text{IM5}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)CH}_3$) sont des intermédiaires importants car ils conduisent à la formation des produits importants, à savoir P1, P3, P4, P5, P6 et P8. Le biradical $^3\text{IM2}$, formé par l'addition du $\text{O}(^3\text{P})$ sur l'atome de carbone le plus substitué de la double liaison, produit P6 et P8 via $^3\text{IM5}$ très facilement par ses réactions de décomposition et réarrangement.

Comme perspectives plausibles à ce travail, nous envisageons :

- D'étudier les constantes de vitesses des réactions atmosphériques en fonction de la température.
- D'étudier les complexes réactifs qui se forme entre les réactifs et l'état de transition pour les réactions à énergie d'activation négative.
- D'étudier d'autres réactions atmosphériques avec d'autres réactifs tels : OH, Cl,...

ملخص

يهدف العمل المقدم في هذه الأطروحة إلى الدراسة النظرية لبعض التفاعلات التي تحدث في الغلاف الجوي من خلال :

- 1- دراسة انتقائية إضافة الأكسجين الثلاثي على الأوليفينات
- 2- دراسة تفاعل *trans-but-2-ène* مع الأكسجين الثلاثي لفهم آلية التفاعل وشرح تشكيل النواتج الرئيسية
- 3 - دراسة تفاعل *cis-but-2-ène* مع الأكسجين الثلاثي لفهم آلية التفاعل وشرح تشكيل النواتج الرئيسية والمقارنة بين كلا تفاعلي *trans-but-2-ène* و *cis-but-2-ène*
- 4- دراسة تفاعل *but-1-ène* مع الأكسجين الثلاثي لفهم آلية تفاعله المعقدة

وقد أجريت الدراسة النظرية باستخدام مقاربات كمية مختلفة، وهي نظرية الحالة الانتقالية وطرق *MP2* و *CBS*.

تم إجراء الحسابات باستعمال برنامج *Gaussian 03* باستخدام طريقة *CBS-QB3*.

الكلمات المفتاحية : التفاعلات في الغلاف الجوي، آلية التفاعل، نظرية الحالة الانتقالية، الألسانات، $O(^3P)$ ، *CBS*.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse a pour objectif l'étude théorique de quelques réactions atmosphériques :

- 1- L'étude de la régiosélectivité de l'addition de l'oxygène triplet sur les oléfines substituées
- 2-Réaction du *trans-but-2-ène* avec l'oxygène triplet afin de mettre en évidence le mécanisme réactionnel et expliquer la formation des produits majoritaires.
- 3-Réaction du *cis-but-2-ène* avec l'oxygène triplet afin de mettre en évidence le mécanisme réactionnel, expliquer la formation des produits majoritaires et comparer entre les deux isomères *cis-but-2-ène* et *trans-but-2-ène*
- 4-Réaction du *but-1-ène* avec l'oxygène triplet afin de mettre en évidence le mécanisme réactionnel complexe de cette réaction

L'étude théorique a été menée à l'aide de différentes approches quantiques, en l'occurrence, la théorie de l'état de transition et la théorie *MP2* et les méthodes *CBS*. Les calculs ont été effectués avec le programme *Gaussian* en utilisant la méthode *CBS-QB3*.

Mots-Clés : Réactions atmosphériques ; Mécanisme réactionnel ; régiosélectivité ; Théorie de l'état de transition ; $O(^3P)$; alcènes ; *CBS*.

Abstract

The work presented in this thesis aims to the theoretical study of some atmospheric reactions:

- 1 - The study of the regioselectivity of the addition of triplet oxygen substituted olefins
- 2-Reaction of *trans-2-butene* with triplet oxygen to highlight the reaction mechanism and explain the formation of major products
- 3-Reaction of *cis-2-butene* with triplet oxygen to highlight the reaction mechanism, explain the formation of major products and compare both *cis-* and *trans-2-butene* reactions
- 4- Reaction of *1-butene* with triplet oxygen to highlight the complex reaction mechanism of this reaction

The theoretical study was performed by using different quantum approaches, namely, the transition state theory, the *MP2* theory and *CBS* methods. The calculations were performed with the *Gaussian* program using the *CBS-QB3* method.

Keywords: atmospheric reactions; reaction mechanism; regioselectivity; Theory of transition state; $O(^3P)$; alkenes; *CBS*.