

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar -  
BATNA 1



Faculté des Sciences de la Matière

Département de CHIMIE

## THÈSE

En vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat

Présentée par :  
**SAMAI SALIMA.**

Thème :

---

### **Etude Cinétique et Thermochimique des Réactions impliquant des Radicaux OH, Cl, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub> avec une série d'Amides Volatiles par Modélisation Moléculaire**

---

*Spécialité : Chimie-physique*

Soutenue le ..... / ..... / 20....

**Devant le jury :**

Président :	Bouhidel Kameleddine	Professeur	Université de Batna -1
Rapporteur :	Ferhati Azedine	Professeur	Université de Batna -1
Examineurs :	Zouchoune Bachir	Professeur	Université de Oum El Bouaghi
	Ouali Dehimi	Professeur	Ecole Normale Supérieure Boussaâda
	Belloum Mohamed	Professeur	Université de Batna -1
	Latelli Hmida	Professeur	Université de Msila

*A mes parents  
A mon conjoint  
A mes fils : Youcef Karim et Akram*

# Remerciements

*Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé à accomplir ce travail.*

*Mes plus vifs remerciements vont à mon directeur de thèse : Pr **Ferhati Azzedine** enseignant à l'université de BATNA -1.*

*Je tiens à le remercier pour son soutien, ses précieux conseils, sa grande disponibilité et son aide qui m'ont permis d'évoluer dans les meilleures conditions pendant cette thèse ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée.*

*J'adresse mes principaux remerciements aux membres du jury de thèse qui ont accepté de juger mon travail :*

*Je tiens à remercier Monsieur le **Pr Bouhidel Kameleddine**. Pour avoir accepté de présider ma thèse.*

*Je tiens à remercier Monsieur le **Pr Latelli Hmida** , Monsieur le **Pr Belloum Mohamed** , Monsieur le **Pr Zouchoune Bachir** , Monsieur le **Pr Ouali Dehimi**, pour avoir participé à mon jury de thèse en tant qu'examineurs.*

*Je remercie ma famille (frères et sœurs), surtout mes parents et mon conjoint c'est grâce à leur soutien et leurs encouragements que j'ai pu terminer ce travail.*

*A' ceux qui se sont présentés le jour de ma soutenance.*

.

.

*Samai Salima*

## Table de Matière

<b>Remerciement</b> .....	1
<b>Liste des figures</b> .....	6
<b>Liste des Tableaux</b> .....	8
<b>Liste des abréviations</b> .....	11
<b>Introduction générale</b> .....	12
<b>CHAPITRE I Context Atmosphyrique</b> .....	16
I-1- Composition de l'atmosphère.....	16
I-1-2- Structure verticale de l'atmosphère.....	18
La stratosphère :.....	18
- La mésosphère.....	19
- La thermosphère.....	19
II. Chimie troposphérique.....	20
III-Principaux effets des polluants atmosphériques sur la santé et l'environnement.....	21
Dioxyde de soufre(SO <sub>2</sub> ).....	21
Ammoniac (NH <sub>3</sub> ).....	21
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ).....	22
Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> ).....	22
III-1 Les composés organiques volatils COV.....	23
III-1-2 Les composés organiques volatils (COV) et semi volatils (COSV).....	24
III-3 Différentes sources de COV.....	24
III-4. Réglementation des émissions de COV.....	28
IV- Les principales voies de dégradation des COV dans l'atmosphère.....	29
V- La chimie des composés organiques volatils dans la troposphère.....	31
V-1 La photolyse.....	32
V-2 Les principaux oxydants de la troposphère.....	33
V-2-1 Le radical 'OH.....	33
V-2-2 L'ozone.....	35
V-2-3 Radicaux nitrates NO <sub>3</sub> •.....	37
V-2-4 L'atome de chlore.....	38
V-2-5 Le radical hydroperoxydes.....	39
VI- Mécanismes d'oxydation et temps de résidence des COV dans la troposphère.....	40
VI-1 Durée de vie des COV dans la troposphère.....	41

VII- Aérosol atmosphérique .....	44
VIII. Problématique des COV dans l'atmosphère .....	47
CHAPITRE II.....	48
<b>Exemple d'étude expérimentale sur les Amides .....</b>	<b>48</b>
I- Les Amides .....	49
-Le N,N-diméthylformamide ou DMF .....	51
-Le diméthylacétamide DMA.....	52
-Le N, N-diméthylpropionamide DMP .....	53
-La N-méthyl-2-pyrrolidone NMP .....	53
II-Etudes expérimentale (Gisel Dib et al) 2007 .....	54
II-1 Conditions expérimentales.....	55
III-Résultats .....	57
III- 1 Le mécanisme réactionnel:.....	59
III-2Les conditions initiales:.....	60
IV- Discussion .....	62
IV- Mécanisme .....	63
IV-1- Effet de la structure.....	63
IV-2. Comparaison avec les aldéhydes et les cétones correspondants .....	64
IV-3 Implications atmosphériques .....	65
V. Conclusion .....	71
CHAPITRE III.....	72
<b>Etude théorique et Méthode de Calcul .....</b>	<b>72</b>
III. 1Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT) .....	74
III. 1. 1 Méthode de Kohn-Sham.....	75
III. 1. 2 L'approximation de la densité locale .....	77
III. 1. 3 Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides .....	78
III. 2 Méthodes composites CBS-QB3 .....	78
III. 2. 1 Description de la méthode CBS-QB3.....	79
III. 3Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques .....	86
III. 3. 1 Corrections apportées à la fonction de partition.....	87
□ Facteur d'échelle .....	87
III. 3. 2 Calcul des enthalpies de formation.....	87
III. 4. Etude cinétique .....	89
III. 4. 1 Théorie de l'état de transition.....	89
III. 4. 2 Effet tunnel sur la constante de vitesse.....	91

III.4. 3 Constantes de vitesse : loi d'Arrhenius .....	93
III. 4. 4 Influence de la température sur les vitesses de réaction.....	93
III. 4.5 Influence de la pression sur les vitesses de réaction.....	94
III. 5 Les outils de calculs .....	94
III. 5. 1 Logiciel Gaussian .....	94
III. 5. 2 Logiciel ChemRate .....	95
III. 6. 1 Les travaux publiés sur les amides étudiés .....	96
CHAPITRE IV .....	98
<b>Etude théorique du mécanisme de la réaction des Amides avec Cl et OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub></b> .....	98
IV -1 Calcul quantique.....	100
IV -2 Calcul cinétique.....	101
IV .3 Réaction des amides avec les radicaux OH, NO <sub>3</sub> , HO <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> et les atomes Cl. ....	101
IV .3.1 La réaction avec Cl.....	114
IV.3.2 La réaction avec •OH .....	115
IV .3.3 La réaction avec NO <sub>3</sub> .....	116
IV .3.4 La réaction avec HO <sub>2</sub> .....	117
IV .3.5 La réaction avec O <sub>3</sub> .....	118
IV .4. Cinétique.....	133
IV 4.1 DMF+X .....	135
IV-4.2DMA+X .....	140
IV 4.3 DMP+X .....	143
IV 4.4 NMP+X .....	146
IV-5 Structure et Réactivité: .....	155
IV -6Comparaison avec les données expérimentales.....	156
IV-7 Implications atmosphériques.....	157
IV-8 <b>Conclusion Générale</b> .....	159
ANNEXES.....	161
<b>REFERENCES</b> .....	199

## Liste des figures

### CHAPITRE I

**Figure 1.1** Schéma représentatif des couches constitutives de l'atmosphère d'après (Finlayson- Pitts and Pitts Jr 2000)

**Figure 1-2** : Influence de différents facteurs sur le bilan radiatif de la terre d'après (Forster et Ramaswamy 2007)

**Figure I-3** : Les différentes familles de Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO)

**Figure 1-4:** Représentation schématique des principaux processus de chimie atmosphérique (COVO : composé organique volatil oxygéné) d'après (Delmas et al. 2005).

**Figure 1-5:** Schéma simplifié de l'oxydation d'un COV par le radical OH• au sein du réacteur Chimique atmosphérique

**Figure 1-7:** NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> cycle réactionnel en absence de COVs.

**Figure 1-8:** NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system en presence de COVs

**Figure 1- 7:** Schéma simplifié de l'oxydation des COV dans la troposphère d'après (Atkinson2000)

### CHAPITRE II

**FigureII-1** : les amides étudié DMF, DMP, NMP, DMP.

**Figure II-2** L logarithme de la densité optique de NMP à 662 en fonction de temps

**FigureII-3** : Droites d'Arrhenius pour la réaction de NO<sub>3</sub>avec DMF, DMA, DMP et NMP

**FigureII-4** : Le mécanisme de DMF et les produits secondaires (Gisel et al..)2007

**FigureII-5** : Le mécanisme de DMA et les produits secondaires (Gisel et al..) 2007

**FigureII-6** : Le mécanisme de DMP et les produits secondaires (Gisel et al..) 2007

**FigureII-7** : Le mécanisme de NMP et les produits secondaires (Gisel et al..) 2007

### CHAPITRE III

**FigureIII-1** : Résultat de la réaction de DMA+OH obtenue au niveau B3LYP/6-311G++ (2d, dp) par logiciel *Gaussian 03* [Frisch et al., 2003].

## CHAPITRE VI

**Figure IV- 1:** Structures de (DMF, DMA ) considérées pour la simulation cinétique déterminer avec B3LYP/6-311++G(2d,pd)

**Figure IV-2:** Structures de (DMP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, DMPR1(CH<sub>3</sub>)(•CH<sub>2</sub>)NC(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, DMPR2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)•CHCH<sub>3</sub> , DMPR3(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)CH<sub>2</sub>•CH<sub>2</sub> ) considérées pour la simulation cinétique déterminer avec B3LYP/6-311++G(2d,pd),

**Figure IV-3:** Structures de (NMP, NMPR1,NMPR2 ) considérées pour la simulation cinétique déterminer avec B3LYP/6-311++G(2d,pd)

**Figure IV-4a:** Structures de complexes (DMF+X) / X(Cl, OH ,NO<sub>3</sub>) considérées pour la simulation cinétique déterminer en B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure IV-4b:** Structures de complexes (DMF+X) / X(HO<sub>2</sub>etO<sub>3</sub>) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd)

**Figure IV-5a:** Structures de complexes (DMA+X) / X(Cl, OH ,NO<sub>3</sub>) considérées pour la simulation cinétique déterminer avec B3LYP/6-311++G(2d,pd),

**Figure IV-5b:** Structures de complexes (DMA+X) / X(HO<sub>2</sub>etO<sub>3</sub>) considérées pour la simulation cinétique déterminer avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons

**Figure IV-6:** Mécanisme de la réaction de DMF+Cl considéré pour la simulation cinétique déterminer avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons

**Figure IV-7:** Mécanisme de la réaction de DMA+O<sub>3</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminer avec B3LYP/6-311++G(2d,pd),

**Figure IV-8:** Mécanisme de la réaction de DMP+HO<sub>2</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminer avec B3LYP/6-311++G(2d,pd),

**Figure IV-9:** Mécanisme de la réaction de NMP+NO<sub>3</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminer avec B3LYP/6-311++G(2d,pd).

**Figure IV-10:** Fit d'Arrhenius; constant de vitesse k<sub>overall</sub> à différentes températures 273-380 pour la réaction DMF+X ; X=Cl, OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>etO<sub>3</sub>

**Figure IV-11:** Fit d'Arrhenius; constant de vitesse k<sub>overall</sub> à différentes températures 273-380 pour la réaction amide+X ; X=Cl, OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>etO<sub>3</sub>

## Liste des Tableaux

### CHAPITRE I

**Tableaux I-1:** Classification des COV toxiques selon le code de l'OMS et de l'EPA

**Tableau I-2** la durée de vie de quelques COV au regard de différents oxydants atmosphériques et la photolyse pour une température standard 20 °C et ensoleillement direct (Atkinson 2000)

**Tableau I-3 :** Sources d'émission des aérosols atmosphériques en Tg.an/1 (*Ortiz et al. 2006*)

### CHAPITRE II

**Tableau II-1 :** Conditions expérimentales (Gisel et al.)

**Tableau II-2 :** Constantes de vitesse (K en 10<sup>14</sup> molécule<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>) de la réaction du NO<sub>3</sub> avec NMP, DMP, DMA et DMF, obtenus par Gisel et al

**Tableau II-3 :** Schéma réactionnel utilisé dans l'expérimentale

**Tableau II-4 :** Durées de vie des amides vis à vis des différents oxydants

### CHAPITRE IV

**Tableau IV- 1:** Energies des réactants et produits espèce impliqué dans le mécanisme : CBS-H enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. CBS-E énergie. CBS (0 K) énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation at 0 K en kcal mol<sup>-1</sup> . <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Chaleur expérimentale de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. (1) CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003

**Tableau IV- 2:** Energies des radicaux atmosphériques et produits impliqué dans le mécanisme : CBS-H enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs énergie libre à 298.15 K. CBS-E énergie. CBS (0 K) énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation at 0 K en kcal mol<sup>-1</sup> . <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Chaleur expérimentale de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. (1) CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003

**Tableau IV- 3a:** TS's et Complexes formés réaction DMF+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup> . <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. TS<sub>n</sub>X: état de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente Cl, OH .

**TableauIV- 3b:** TS's et Complexes formés réaction DMF+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup>à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>.TSn<sub>X</sub>: etat de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente NO3 et HO2,O3.

**TableauIV- 4a:** TS's et Complexes formés réaction DMA+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup>à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>.TSn<sub>X</sub>: etat de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente Cl, OH .

**TableauIV- 4b:** TS's et Complexes formés réaction DMA+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup>à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>.TSn<sub>X</sub>: etat de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente NO3 et HO2,O3

**TableauIV- 5a:** TS's et Complexes formés réaction DMP+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup>à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>.TSn<sub>X</sub>: etat de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente Cl, OH .

**TableauIV- 5b:** TS's et Complexes formés réaction DMP+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup>à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>.TSn<sub>X</sub>: etat de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente NO3 et HO2,O3

**TableauIV- 6:** TS's et Complexes formés réaction NMP+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup>à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>.TSn<sub>X</sub>: etat de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente Cl, OH ,NO3 et HO2,O3

**TableauIV- 7a:** ΔCBS-H enthalpie à 298,15 K. pour la réaction de Amide(DMF,DMA) + X radicaux (OH, Cl et NO3, HO2, O3).

**Tableau IV- 7b:**  $\Delta$ CBS-H enthalpie à 298,15 K. pour la réaction de Amide(DMP,NMP)+ X radicaux (OH, Cl et NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>).

**Tableau IV-8:** Les constantes de vitesse ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) dans la gamme de température 273-380 pour la réaction DMF + Cl  $\delta$ : constantes de vitesse de Solignac et al.

**Tableau IV-9:** Les constantes de vitesse ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) dans la gamme de température 273-380 pour la réaction DMF + NO<sub>3</sub>  $\delta$ : constantes de vitesse de Gisel et al.

**Tableau IV-10:** Les constantes de vitesse ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) dans la gamme de température 273-380 pour la réaction DMA + OH  $\delta$ : constantes de vitesse de Solignac et al.

**Tableau V- 11:** Les constantes de vitesse ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) dans la gamme de température 273-380 pour la réaction DMP + NO<sub>3</sub>  $\delta$ : constantes de vitesse de Gisel et al.

**Tableau V- 12:** Les constantes de vitesse ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) dans la gamme de température 273-380 pour la réaction NMP + NO<sub>3</sub>  $\delta$ : constantes de vitesse de Gisel et al.

**Tableau V- 13-:** constant de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ) à température 273-380K pour la réaction amide avec Chlore

**Tableau V- 14-:** constant de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ) à température 273-380K pour la réaction amide avec OH

**Tableau V- 15-:** constant de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ) à température 273-380K pour la réaction amide avec HO<sub>2</sub>

**Tableau V- 16-:** constant de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ) à température 273-380K pour la réaction amide avec NO<sub>3</sub>

**Tableau V- 17-:** constante de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ) à température 273-380K pour la réaction amide avec O<sub>3</sub>

**Tableau IV-18-:** Durée de vie dérivée des données cinétiques mesurées par rapport à la réaction des amides avec CL, OH, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>

## Liste des abréviations

B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
COV	Composé organique volatil
CBS	Complete basis set
CCSD(T)	Coupled Cluster Singles and Doubles with perturbative Triples
DFT	Density Functional Theory
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
MP2	Second-order Moller-Plesset perturbation theory
DMF	N,N-dimethyl-Formamide
DMA	N,N-dimethyl-Acetamide
DMP	N,N-dimethyl-Propionamide
NMP	N,N-Dimethyl-2 Pyrrolidone

# Introduction générale

## Introduction générale

L'atmosphère a subi des modifications importantes depuis l'évolution industrielle et l'explosion démographique du 20<sup>ème</sup> siècle. En 1950, seulement deux villes au monde comptaient plus de 8 millions d'habitants. Aujourd'hui, plus de 23 villes ont une population supérieure à 10 millions d'habitants et 18 d'entre elles sont considérées comme des pays en voie de développement. Le Centre de Recherches pour le Développement International (CRDI) du Canada prédit qu'en 2030, 60% de la population mondiale vivra en milieu urbain, et que la croissance démographique urbaine la plus marquée existera dans les pays en voie de développement (CRDI, 2007). Cette croissance affectera la qualité de l'air (la qualité de l'atmosphère) beaucoup plus au niveau local (les villes) qu'au niveau global.

Suivant la Loi écrite le 30 décembre 1997 sur l'air et qui précise que la source de pollution est l'activité humaine, définit la pollution atmosphérique est définie comme *« 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 »*.

La Terre est menacée de plus en plus par l'émission dans son atmosphère de la matière organique par des sources naturelles ou anthropiques. En effet, Cette matière constitue une origine importante dans la dégradation de la composition chimique de l'atmosphère mettant ainsi en danger la vie de l'homme et bouleversant l'évolution naturelle de l'environnement. Parmi toutes les molécules responsables de ces effets néfastes, l'impact des Composés Organiques Volatils (COV), des composés polluants, peuvent avoir des impacts prépondérants directs (cancérogènes, tératogènes) ou indirects (contribution à la pollution photochimique) sur l'Homme et sur l'environnement.

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV peuvent subir des transformations chimiques et produire de polluants secondaire (d'autres composés) parfois plus toxiques que leurs précurseurs. La dégradation des COV dans l'atmosphère est provoquée par la réaction avec :

- *des radicaux libres comme les radicaux OH, NO<sub>3</sub> et les atomes Cl.*
- *des molécules principalement l'ozone.*

➤ *Des réactions photolytiques sous l'action du rayonnement solaire*

De ce fait il est essentiel d'effectuer des études de réactivité chimique des COV dans des conditions voisines des conditions de l'atmosphère (études de modélisation physico- chimique de l'atmosphère). En effet ces études aident principalement à fournir des paramètres cinétiques et mécanistiques pour développer les modèles atmosphériques. C'est dans ce domaine de recherche que se situe une partie de ce présent travail, qui a pour objectif l'étude des processus de dégradation atmosphérique de quelques COV afin d'enrichir les bases des données cinétiques et spectroscopiques intéressant ces espèces et leurs devenir et d'améliorer les modèles de chimie de l'atmosphère, en particulier ceux impliquant les composés organiques volatils oxygénés afin d'estimer leur durée de vie atmosphérique.

On a réalisé des études théoriques à l'aide de package Gaussian 09 disponible sur le calculateur CPO afin d'étudier la réactivité atmosphérique de certains Composés Organique Volatils( les Amides) ; N,N-dimethyl-Formamide (DMF) , N,N-dimethyl-Acetamide (DMA), N,N-dimethyl-Propionamide (DMP) et N,N-Dimethyl-2 Pyrrolidone (NMP) .L'impact atmosphérique de ces polluants est évidemment lié à leur structure multifonctionnelle.

Les amides étudiées ; N,N-dimethyl-Formamide (DMF) , N,N-dimethyl-Acetamide (DMA), N,N-dimethyl-Propionamide (DMP) et N,N-Dimethyl-2 Pyrrolidone (NMP) sont des composés semi volatils, ils sont des substituants potentiels aux solvants organiques classiques volatils comme les cétones et les aldéhydes. En effet, l'un des moyens de diminuer la pollution atmosphérique excitée par les COV, consiste à réduire leurs émissions. Dans l'atmosphère, ces composés se dégradent principalement sous l'effet des photooxydants atmosphériques OH, Cl, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. De ce fait, ce travail a été motivé par le fait que l'évolution atmosphérique des amides en présence de des photooxydants atmosphériques n'est pas bien connue.

Au cours de cette thèse, on a mesuré les différentes entités thermochimiques introduites au calcul des coefficients de vitesse des réactions d'abstractions d'Hydrogène des Amides étudiés par les photooxydants sous les conditions atmosphériques, afin d'évaluer leur impact sur l'environnement.

Ce manuscrit de thèse comporte quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons présenté le contexte atmosphérique en décrivant les différents processus chimiques qui se

produisent en phase gazeuse, la source de la pollution dans la troposphère et ensuite les différentes sources de polluants et plus particulièrement les COV.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les études expérimentales réalisées sur les amides principalement l'étude effectuée par *El Dib et al* concernant la réaction des amides; N,N-dimethyl-Formamide (DMF), N,N-dimethyl-Acetamide (DMA), N,N-dimethyl-Propionamide (DMP) et N,N-Dimethyl-2 Pyrrolidone (NMP) avec le radical  $\text{NO}_3$  dans une gamme de températures de 277 à 353K.

Le troisième chapitre présente les techniques théoriques de calculs que nous avons appliquées, la méthode DFT (Density Functional Theory) avec la fonctionnelle B3LYP et une base suffisamment large (6-31++G (2d,pd), méthode mixte très utilisée pour avoir des structures modélisées de toutes les espèces chimiques impliquées (Réactifs, complexes, états de transitions et produits) dans les mécanismes réactionnels. Les méthodes dite 'complete basis scale' CBS-QB3 pour obtenir les paramètres énergétiques thermochimique nécessaires pour la détermination des constantes de vitesses et des rapports de branchements par l'usage du package Chemrate ainsi qu'une description des logiciels utilisés.

Le quatrième chapitre présente l'étude théorique de la cinétique de dégradation des composés: N,N-dimethyl-Formamide (DMF), N,N-dimethyl-Acetamide (DMA), N,N-dimethyl-Propionamide (DMP) et N,N-Dimethyl-2 Pyrrolidone (NMP) par les radicaux atmosphériques.

Enfin ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion synthétique des principaux résultats.

# **CHAPITRE I**

## **CONTEXTE**

### **ATMOSPHERIQUE**

## I-Introduction

L'atmosphère terrestre est un milieu gazeux contenant une large variété d'éléments chimiques. Depuis la découverte des premières molécules dans l'atmosphère terrestre, la question de leur formation n'a pas arrêté de se poser. En ce sens, les différentes conditions rencontrées dans l'atmosphère en font d'importants réacteurs naturels contenant une variété de réactions chimiques entre les éléments existants. Par ailleurs, la modélisation détermine la chimie de ces environnements et utilise les paramètres cinétiques et mécanistiques de cette réactivité. Il est donc essentiel de préciser ces paramètres par des mesures en laboratoire sur une large gamme de conditions physico-chimiques.

La Terre est en danger à cause des émissions des composés organiques (sources naturelles ou anthropiques). En conséquence, Ces composés forment un élément responsable dans la dégradation de l'atmosphère plaçant ainsi en risque la vie humaine et perturbe l'évolution environnemental et climatique. Parmi toutes les molécules responsables de ces impacts, les Composés Organiques Volatils (COV), une catégorie fameuse de polluants peuvent avoir des impacts directs sur la vie humaine (cancérogènes, tératogènes), ou indirects sur l'environnement (contribution à la pollution photochimique et production de polluants secondaires).

Dans l'atmosphère, les COV peuvent avoir des transformations chimiques, par:

- Soit des radicaux libres comme les radicaux OH, NO<sub>3</sub> et les atomes Cl.
- Soit des molécules, surtout l'ozone.
- Soit par réactions photolytiques sous l'impact du rayonnement solaire et produire d'autres composés parfois plus toxiques« polluants » que leurs précurseurs.

Les phénomènes relatifs à la pollution atmosphérique se déclinent selon trois échelles d'espace et de temps :

- Le niveau local ou pollution de proximité dont l'échelle de temps est de l'ordre de l'heure,
- Le niveau régional ou pollution à longue distance dont l'échelle de temps est de l'ordre du jour,
- Le niveau global ou pollution planétaire dont l'échelle de temps est de l'ordre du mois ou de l'année.

Il est donc nécessaire d'étudier la réactivité des COV dans l'atmosphère afin de connaître leur durée de vie et leur contribution dans la production de l'ozone troposphérique et d'autres polluants secondaires.

## I-1- Composition de l'atmosphère

L'atmosphère est l'enveloppe externe gazeuse de notre planète qui protège la vie sur la terre. Les constituants importants sont l'azote ( $\approx 78\%$ ) et le dioxygène ( $\approx 21\%$ ), les pourcentages (volumiques) étant donnés par rapport à l'air sec. La vapeur d'eau est le troisième composant de l'atmosphère (0,33% en moyenne). Les gaz rares (argon, néon, hélium), chimiquement inertes, ont des concentrations entre 0,1 et 1%. Mais l'atmosphère comporte aussi une multitude d'autres espèces à l'état de traces en phases, gazeuse, liquide ou solide qui représentent en pourcentage de quelques millièmes en volume et dont la concentration présente une variabilité spatio-temporelle importante. Ce sont les composés organiques volatils (COV), les particules fines, les radicaux, etc. Actuellement, les observations atmosphériques mettent en évidence une augmentation relativement importante de certains de ces constituants présents à l'état de traces, donnée principalement par des émissions des diverses activités humaines (*Delmas et al. 2005*).

### I-1-2- Structure verticale de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est distribuée en plusieurs couches concentriques et superposées sont :  
- **La troposphère** qui s'étend jusqu'à environ 10 km d'altitude. C'est la zone où les composés chimiques réagissent entre eux. La pression de 1.01 bar à 0.2 bar et la température de 15°C à -56°C. Les espèces présentes dans cette couche sont  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ . La température décroît régulièrement jusqu'à environ -60°C à la tropopause, limite supérieure de la troposphère. C'est dans cette couche qu'on retrouve la plus grande partie des phénomènes météorologiques.

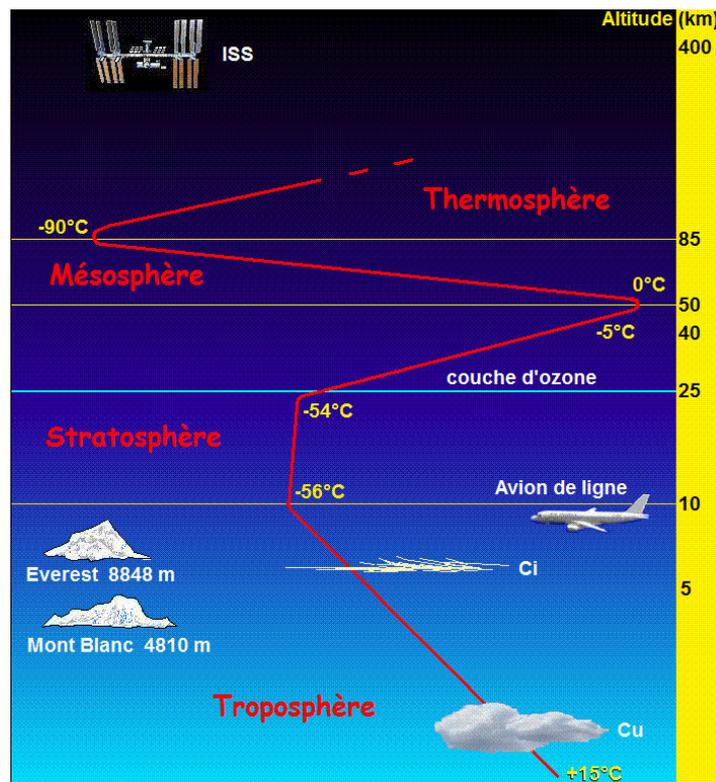
#### **La stratosphère :**

Cette couche est située à 50 km d'altitude. C'est dans la stratosphère qu'on trouve la couche d'ozone. Cette dernière joue le rôle de protecteur de la vie sur terre (protection contre les UV et apport de chaleur), car elle absorbe la majorité des rayons solaires ultraviolets qui sont extrêmement néfastes pour tout être vivant. Cette absorption provoque un dégagement d'énergie sous forme de chaleur. La température est de -60°C à -2°C, cette augmentation est due à la présence de l'ozone  $O_3$  environ 10 ppm/volume. Le temps de vie des molécules dans cette couche est assez long et conduit au risque de pollution globale (*Delmas et al. 2005*).

- **La mésosphère** est la dernière couche de l'homosphère. Elle possède une décroissance de la température jusqu'à environ  $-100^{\circ}\text{C}$  vers 80-90 km. La réactivité chimique en phase gazeuse est négligeable due à l'absence d'espèces absorbantes de l'UV comme l'ozone. La pression dans cette couche varie de 0.0011 bar jusqu'à  $3.74 \times 10^{-6}$  bar et la température décroît de  $-2$  à  $-92^{\circ}\text{C}$  avec l'altitude. Dans cette couche les espèces sont  $\text{O}_2$  et  $\text{NO}$ .

- **la thermosphère** a une altitude de 700 km. Dans cette couche, les molécules de gaz sont introuvables. La température augmente à nouveau en raison de l'augmentation de l'absorption du rayonnement solaire de longueurs d'onde  $< 200$  nm par  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  ainsi que par des espèces atomiques. Les molécules peuvent y être ionisées ou dissociées en atomes, on parle alors d'ionosphère.

**Figure 1.1** montre la structure verticale de l'atmosphère (troposphère, stratosphère, mésosphère et thermosphère) avec les variations de température avec l'altitude et leurs limites supérieures correspondantes (tropopause, stratopause et mésopause).



**Figure 1.1** Schéma représentatif des couches constitutives de l'atmosphère d'après (Finlayson- Pitts and Pitts Jr 2000)

## II. Chimie troposphérique

La chimie atmosphérique a été réellement initiée par l'apparition de brouillards photochimiques toxiques en 1960-1970 dans les zones urbaines et péri-urbaines des grandes métropoles. Depuis, la chimie atmosphérique a connue des avancées très importantes pour comprendre les modifications chimiques de la composition de l'atmosphère. Des travaux décrivent les études effectuées dans le domaine de la chimie atmosphérique (*Finlayson-Pitts et al., (2000), Wayne R.P, (1991)*).

L'atmosphère a évoluée naturellement (*Finlayson-Pitts et al., (2000)*), mais à un rythme très lent, depuis la révolution industrielle et l'énorme croissance démographique, les activités humaines produisent de très grandes quantités de gaz et de poussières rejetées dans l'atmosphère, comme des polluants qui conduisent au déséquilibre des écosystèmes. Bien que ces polluants résultants des activités humaines soient à l'état de trace par rapport à la composition totale de l'atmosphère, leur réactivité chimique est très impactante sur l'atmosphère. Certains polluants sont émis directement comme polluants primaires, et d'autres comme polluants secondaires sont produits par des réactions chimiques de polluants dans l'atmosphère. Selon leur nature, et leur mode de propagation et leur durée de vie dans l'atmosphère ces polluants peuvent entraîner différentes perturbations:

- **Pollution locale** est la pollution de l'air dans les grandes villes et les zones fortement peuplées parce que c'est là que se situent la plupart des sources de pollution dues aux activités humaines et que la majeure partie de la population réside. On peut citer l'apparition de brouillards photochimiques dus aux productions d'espèces photooxydantes comme l'ozone
- **Pollution régionale** : Les polluants émis par les activités humaines retombent à proximité des sources, mais aussi à des centaines, voire des milliers de kilomètres de leurs sources émettrices telles que :
  - les pluies acides
  - l'eutrophisation, la croissance des algues au détriment d'autres espèces
- **Pollution planétaire** : Ce type de pollution a été mis en évidence au cours des années 80 avec les observations des chercheurs sur l'effet de serre et la destruction de l'ozone stratosphérique.

Ces polluants sont notamment CO, SO<sub>2</sub>, les NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> et les gaz oxydants (l'ozone troposphérique) et les COV (Composés Organiques Volatils). Une fois émis dans l'atmosphère, ces polluants peuvent contribuer à diverses perturbations dans l'environnement et dans sa composition chimique comme l'acidification, l'eutrophisation, et le changement climatique (Ciccioli, P et al.. 1993)

D'un autre côté, ils ont des effets néfastes sur la santé humaine et notamment sur le système respiratoire et cardio-vasculaire (Muller et al.. 2002). Parmi tous ces polluants, l'importance des Composé Organique Volatil COV est remarquable.

### III-Principaux effets des polluants atmosphériques sur la santé et l'environnement

- **Dioxyde de soufre(SO<sub>2</sub>)** Il provient essentiellement de la combustion des matières fossiles contenant du soufre (comme le fuel ou le charbon) et s'observe en concentrations légèrement plus élevées dans un environnement à forte circulation.
  - C'est un gaz irritant. Des expositions courtes à des valeurs élevées (250µg/m<sup>3</sup>) peuvent provoquer des affections respiratoires (bronchites,...) surtout chez les personnes sensibles.
  - En présence d'eau, le dioxyde de soufre forme de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) qui contribue, comme l'ozone, à l'acidification de l'environnement.
  
- **Ammoniac (NH<sub>3</sub>)** L'ammoniac est un polluant lié surtout aux activités agricoles. En milieu urbain, sa production semble être fonction de la densité de l'habitat. Sa présence est liée à l'utilisation de produits de nettoyage, aux processus de décomposition de la matière organique et à l'usage de voitures équipées d'un catalyseur
  - Le NH<sub>3</sub> présent dans l'air n'a pas d'effet toxique sur la santé. Mais attention, sous forme liquide (NH<sub>4</sub>OH), l'ammoniaque se révèle très corrosif ! Mélangé avec de l'eau de Javel (chlore actif), il peut alors provoquer des dégagements gazeux toxiques (chloramines).
  - Comme l'ozone, le NH<sub>3</sub> contribue à l'acidification de l'environnement.

- **Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)** Il provient essentiellement de la combustion de carburant fossile pour le transport, le chauffage et les activités industrielles
  - L'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> accroît sensiblement l'effet de serre et contribue à une modification du climat planétaire.

*figure1- 2* montre l'estimation du forçage radiatif anthropique de CO<sub>2</sub> depuis l'ère préindustrielle est de  $1,60 \pm 0,15 \text{ W m}^{-2}$ , mais pour l'ozone troposphérique le forçage radiatif depuis l'ère préindustrielle est de  $0,35 \pm 0,15 \text{ W m}^{-2}$ , ce qui montre que ce gaz est le troisième plus important gaz à effet de serre à côté du dioxyde de carbone et du méthane.

- **Oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)** Les NO<sub>x</sub> proviennent surtout des véhicules et des installations de combustion. Ces émissions ont lieu principalement sous la forme de NO (90%) et dans une moindre mesure sous la forme de NO<sub>2</sub>.
  - Le NO n'est pas toxique pour l'homme au contraire du NO<sub>2</sub> qui peut entraîner une altération de la fonction respiratoire et une hyper activité bronchique. Chez les enfants et les asthmatiques, il peut augmenter la sensibilité des bronches aux infections microbiennes.
  - Les NO<sub>x</sub> interviennent dans la formation de l'ozone troposphérique et contribuent au phénomène des pluies acides qui attaquent les végétaux et les bâtiments.

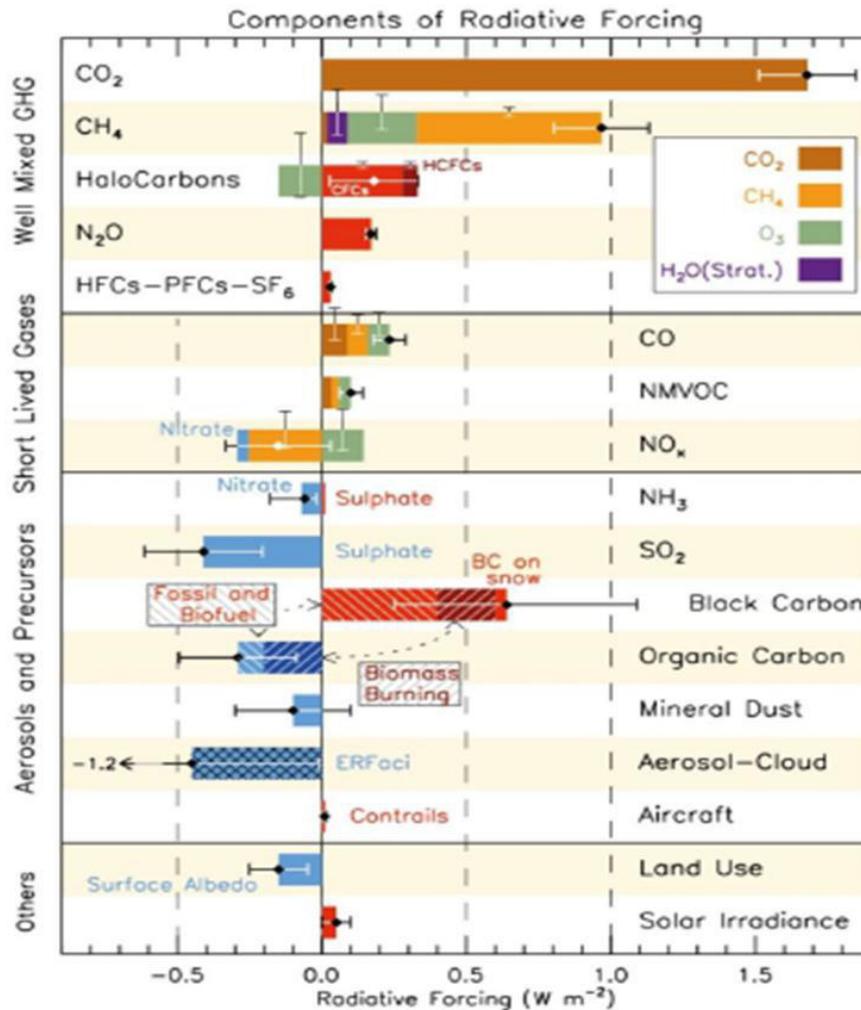


Figure 1-2 : Influence de différents facteurs sur le bilan radiatif de la terre (d’après Forster et Ramaswamy 2007)

### III-1 Les composés organiques volatils COV :

Un Composé Organique Volatil est défini comme COV toute molécule à l’exclusion du méthane(COVNM), procédant des atomes de carbone et d’hydrogène qui peuvent être ou non substitués par des atomes hétérogènes tels que soufre, phosphore, oxygène, azote ou halogènes, ayant une pression de vapeur de 0.01 kPa ou plus à une température de 293.15 K, ou une volatilité homologue dans des conditions d’utilisations particulières. On parle alors fréquemment de COV-NM (COV Non Méthanique) ou de HCNM (Hydrocarbures Non Méthanique).

### III-1-2 Les composés organiques volatils (COV) et semi -volatils (COSV)

La norme NF ISO 16000-6 a établi un classement des composés organiques suivant leur température d'ébullition.

- Les composés organiques très volatils de température d'ébullition compris dans l'intervalle 50 -100 °C ;
- Les composés organiques volatils de température d'ébullition située dans l'intervalle 100°C-260°C ;
- Les composés organiques semi-volatils (COSV) dont la température d'ébullition est située dans l'intervalle 240 - 400°C ;
- Les composés organiques adsorbés ou associés à des particules, leur température d'ébullition est supérieure à 400 °C.

La dégradation atmosphérique de ces composés est adaptée par les photooxydants.

La réaction principale se déroule essentiellement par transfert d'hydrogène et/ou par addition du photooxydant sur une double liaison éthylénique si elle existe.

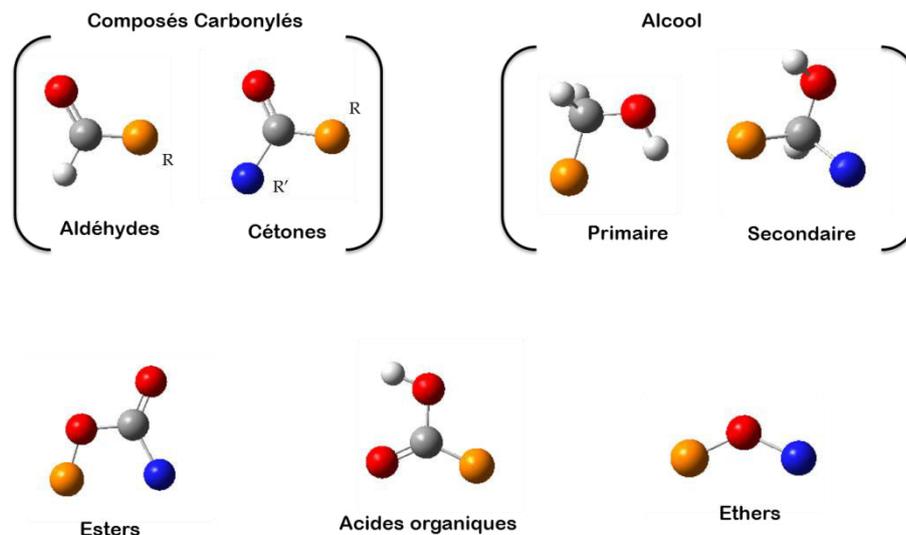
Les composés organiques volatils se dégradent en grande partie en phase gazeuse or la dégradation des COSV peut se produire dans les phases gazeuse et condensée.

### III-3 Différentes sources de COV

Les COV constituent une vaste famille de différents groupes ou des composés, chacun ayant ses propres particularités physico-chimiques.

Les COV oxygénés ' COVO' sont caractérisés par la présence d'au moins un atome d'oxygène dans leur structure ; ils sont polaires, et relativement hydrophiles, comme les composés carbonylés, les acides organiques, éthers, esters et alcools. **Figure I-3.**

En effet, ces composés sont rejetés dans l'atmosphère de façon directe, par des sources anthropiques (*Passant et al., 2002*) et biogéniques (*Fuentes et al., 2000*) ; ou secondairement, suite à la dégradation d'autres espèces atmosphériques (*Atkinson et al., 2000 ; Atkinson et Arey, 2003*). De plus, la réactivité de certains membres de COVO (alcools et aldéhydes) a une grande importance de la réactivité atmosphérique, encore inexplicée à ce jour (*Goldstein et Galbally, 2007 ; Fuentes et al., 2000*).



**Figure I-3** : Les différentes familles de Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO)

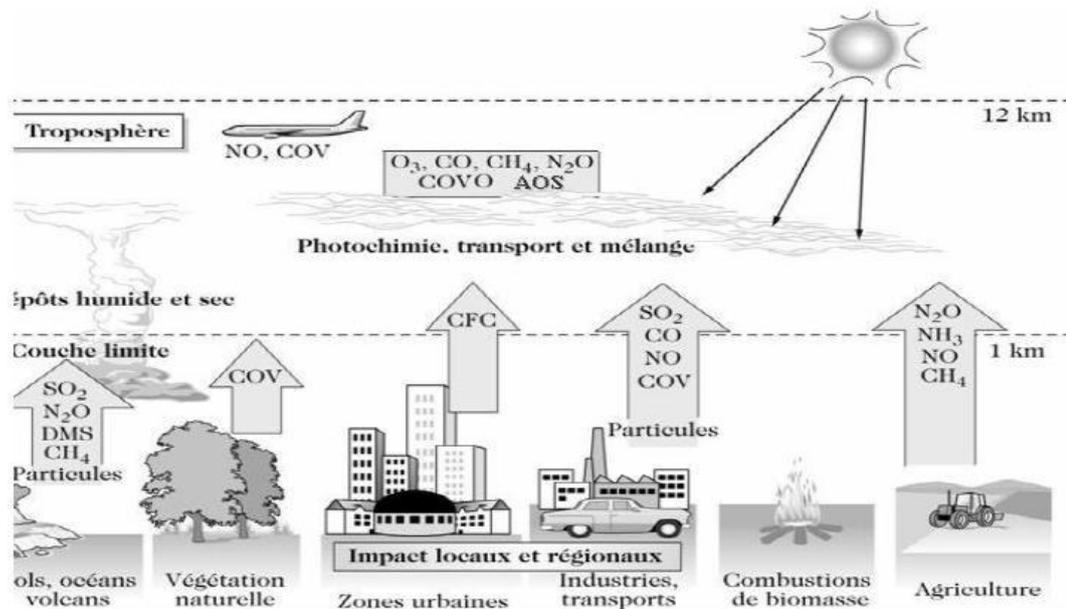
Parmi les groupes de composés les plus problématiques actuellement on distingue les terpènes, des composés particulièrement émis par les végétaux. Cette famille se compose des hydrocarbonés, ils peuvent être cycliques ou à chaîne ouverte.

L'isoprène est l'élément le plus volatil de la famille. Aujourd'hui, il est très étudié comme composés biogéniques, plus abondant dans la troposphère (*Guenther et al., 2000*)

Ces espèces sont parmi les plus réactives des COV (*Atkinson, 2000*). Si leur Source est particulièrement biogénique, ils ont également des origines anthropiques (parfums de synthèse, produits ménagers, cosmétiques).

Il existe aussi de très nombreuses familles de COV, par exemple les composés halogénés (comprenant au moins un atome halogène dans leur structure), les composés aromatiques (comportant un cycle aromatique – exemple du toluène), les alcènes, les alcynes. Les composés organiques volatils sont émis par des sources naturelles (type végétation, océan, sol, volcans,  $\lambda$ ) et par des sources anthropiques (trafic routier, industrie, agriculture,  $\lambda$ ). Les COV primaires sont habituellement des molécules réduites. La végétation constitue une source naturelle importante d'émission de COV biogéniques (COVB) (*Padhy and Varshney 2005*). D'autre part, les émissions de COVB dépendent de la température (*Owen et al. 2002*). A l'échelle globale, les COV émis (Tg/an) dans l'atmosphère sont essentiellement d'origine naturelle (~90 %), et ~ 10 % sont d'origine anthropique (*Guenther et al. 1995*).

De nombreuses sources des constituants importants atmosphériques sont situées à la surface de la Terre (**Figure 1-4**); cependant, les composés secondaires comme l’ozone et les aérosols secondaires sont produits majoritairement au sein du réservoir atmosphérique.



**Figure 1-4 :** Représentation schématique des principaux processus de chimie atmosphérique (COVO : Composé Organique Volatil Oxygéné) d’après (*Delmas et al. 2005*).

- L’impact de ces émissions est resté mystérieux, des études récentes ont montré son importance à l’échelle régionale que globale (*Bell & Ellis, 2004*).

Les composés biogéniques sont des précurseurs des Aérosols Organiques Secondaires (AOS). De plus, les réactifs participent, lorsque les conditions s’y prêtent (important rayonnement solaire et présence de NO<sub>x</sub>), à la formation d’ozone troposphérique (*Fesenfeld et al., 1992*). Quand les niveaux de NO<sub>x</sub>, et surtout NO<sub>2</sub>, sont insuffisants pour agréer la formation d’ozone, ils peuvent enfin établir un important puits d’ozone (*Kurpius et Goldstein, 2003 ; Goldstein et al., 2004*).

Ces émissions résultent essentiellement de facteurs d'ordre biologique et météorologique. Certaines espèces émettront un composé en excès à un moment donné de leur cycle de vie (cas des hormones végétales), ou lorsqu'elles sont soumises à une attaque particulier (sécheresse, attaque d'une bactérie, ...). De plus, des études ont révélé les liens existant entre l'émission de certains COV et différents paramètres environnementaux. Il existe un lien direct entre les niveaux d'isoprène émis et la température (*Guenther et al., 1995 ; Liakakou et al., 2007*) et le PAR (Photosynthetically Active Radiation – Fraction du rayonnement solaire disponible par les végétaux ; (*Guenther et al., 1995,2000*).

En ce qui concerne les terpènes, les paramètres agissant sur les émissions varient selon l'espèce étudiée : les émissions de la majorité des mono terpènes sont liées au PAR ou à la température, (*Guenther et al., 2000 ; Simon et al., 2006*) .

Le type de COV émis et ses proportions dépendent de l'espèce concernée. En générale, les émissions de COV biogéniques sont d'importante variation saisonnière ; elles sont plus importantes l'été, lorsque l'activité photosynthétique est à son maximum, et plus faibles en hiver.

- L'impact de certains COV a montré une importante toxicité pour les organismes vivants.

Les signes observés sont différentes suivant les composés dont il est question, le type et la durée de l'exposition, le mode de contamination – respiratoire, ingestion ou contact cutané – et quantité de substance mise en cause. Parmi les principales conséquences sanitaires de ces composés, on peut mentionner :

- Action cancérigène (formaldéhyde, benzène, 1- 3butadiène...), mutagène, tératogène (induisant une malformation du fœtus - cas des éthers de glycol).
- Irritation de la peau, des yeux et des muqueuses (cas de la majorité des aldéhydes) .
- Troubles du système respiratoire, maux de tête, troubles du système nerveux.
- Disfonctionnement du foie, des reins, ou du système digestif, etc.

L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) et l'EPA (Environmental Protection Agency) ont décrit une classification stricte permettant de d'écrire les impacts possibles d'un composé sur la santé (**tableau I-1**)

**Tableaux I-1:** Classification des COV toxiques selon le code de l'OMS et de l'EPA

Composé	Toxicité spécifique	Notation EPA	Notation OMS
Formaldéhyde	Cancérogène	B1, T	1
Acétaldéhyde	Cancérogène possible	B2, T	2B
Methanol	Toxique	T	3
Benzène	Cancérogène probable	B1, T	1
Toluene	Térogène	T	3
Xylènes	Toxique	T	3
Acétate de Vinyl	Cancérogène possible	T	2B
Trichlorethylène	Cancérogène probable	B1, T	2A
1-3 butadiène	Cancérogène probable	B1, T	2A
Methyl Terbutyl Ether	Toxique non classé	NC, T	3
Furane	Cancérogène possible	B2, T	2B

### III-4. Réglementation des émissions de COV

A cause leurs impacts néfastes, sanitaires et environnementaux (production d'ozone troposphérique, formation d'aérosols organiques secondaires), diverses réglementations ont été mises en place pour limiter les émissions de COV.

- La directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control – 96/65/CE) :

Cette directive met en évidence le contrôle de la quantité de polluants rejetés par les industries et exploitations agricoles les plus émettrices. Lors de sa première publication, la directive ne mentionne aucun contaminant de façon particulière, mais bien la masse totale de polluants jetés dans l'atmosphère par une industrie donnée. Un décret européen des émissions de polluant est créé afin de réduire l'émission, et fixer leur d'exploitation.

- La directive solvant (99/13/CE) note des valeurs limites à l'émission pour les activités et les installations concernées.
- La directive sur l'incinération des déchets (2000/76/CE) intéresse les émissions de polluants notamment les COV. Cette directive est écrite par deux arrêtés du 20/09/2002.

- La directive relative aux plafonds nationaux d'émissions (National Emissions Ceilings – NEC 01/81/CE). Son objectif est d'arrêter les émissions de polluants acidifiants, eutrophisants et précurseurs de l'ozone troposphérique et aussi fixer des plafonds nationaux d'émissions pour certains atmosphériques dont les COV : 1050 tonnes en 2010.
- La directive 96/62/CE concerne l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant. Elle vise à mettre des objectifs de la qualité de l'air afin de protéger la santé humaine et environnementale pour cinq polluants réglementés (SO<sub>2</sub>, particules en suspension, NO<sub>2</sub>, plomb et ozone) et sept composés ou famille de composés non encore réglementés (le benzène, le monoxyde de carbone, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, l'arsenic, le cadmium, le nickel, et le mercure).
- la directive 2000/69/CE veut limiter la quantité pour le benzène (5 µg.m<sup>-3</sup> en moyenne annuelle) et le monoxyde de carbone.
- la directive 2002/03/CE établit une liste de quelques COV sont surtout s'agissant des émissions en tant que précurseurs importants d'ozone dont la surveillance est recommandée. Au regard de ces directives, uniquement le benzène est tenu par les objectifs de la qualité de l'air.

#### **IV- Les principales voies de dégradation des COV dans l'atmosphère**

Les composés organiques volatils peuvent être éliminés de l'atmosphère par des procédés physiques, y compris les dépôts humides et secs, et/ou par la dégradation physicochimiques.

Les transformations physico-chimiques des COV sont généralement des réactions d'oxydation qui ont un rôle important dans la composition de la troposphère. La présence de dioxygène au sein de l'atmosphère terrestre aide à oxyder ces composés. Cependant, l'oxygène moléculaire n'intervient pas directement dans les transformations des constituants chimiques dans l'atmosphère.

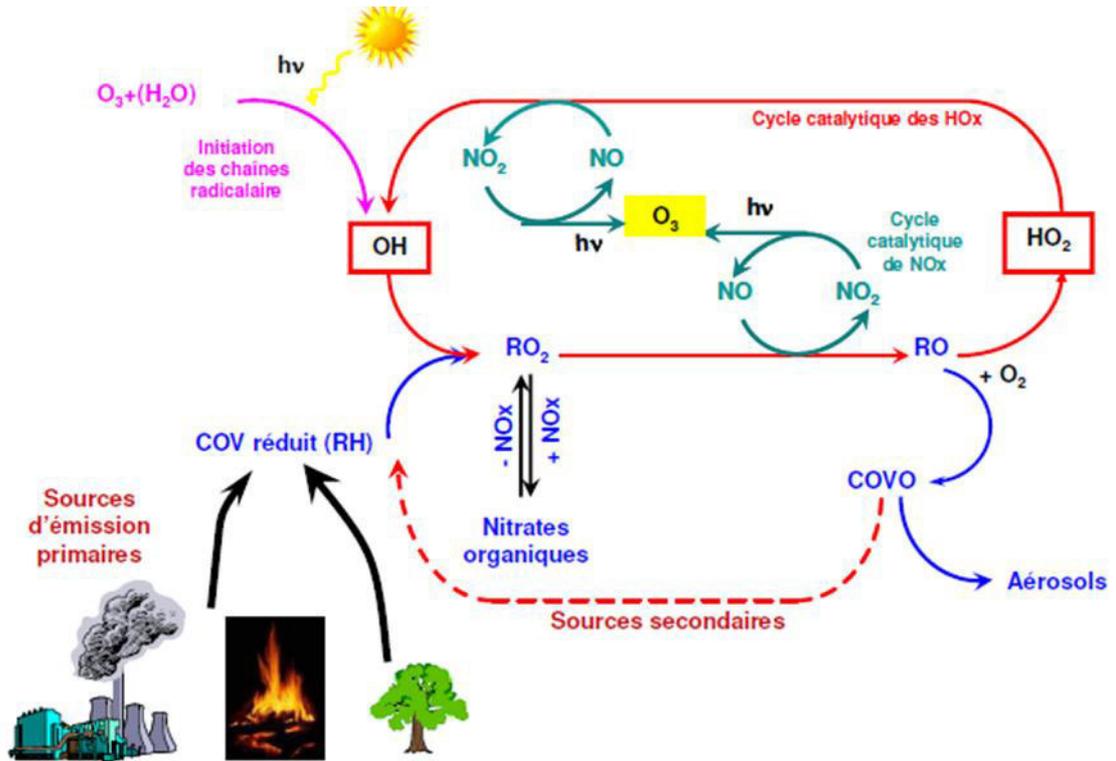
Les phénomènes d'oxydation dans l'atmosphère proviennent de réactions photochimiques, initiées par le rayonnement solaire, et engageant des espèces radicalaires réactives. Ces espèces, présentes en quantités infimes, agissent comme des catalyseurs des réactions chimiques atmosphériques.

Les composés chimiques ont donc tendance à se transformer au sein de l'atmosphère vers des états d'oxydation supérieurs, avant d'être éliminés du réservoir atmosphérique par les processus de dépôts secs ou humides (Atkinson 2000).

Le radical  $\text{OH}\cdot$  est le principal oxydant de l'atmosphère. Cette espèce est très réactive, réagissant avec la majorité des composés émis, en particulier les COV. La photolyse de l'ozone est la principale source de la génération de  $\cdot\text{OH}$ . En effet, cette espèce contrôle la chimie diurne dans l'atmosphère de la plupart des COV.

La **Figure 1-5** montre d'une façon simplifiée le cycle radicalaire d'oxydation d'un COV, impliquant l'interconversion de  $\text{NO}_x$  et mettre en jeu plusieurs espèces radicalaires :  $\text{HO}_2\cdot$  (radical hydroperoxyde),  $\text{RO}_2\cdot$  (radicaux peroxydes) et  $\text{RO}\cdot$  (radicaux alcoxydes). Cette oxydation mène à la formation de composés organiques secondaires comme les nitrates organiques, les PANs et notamment des COVO. L'importance des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{HO}_2\cdot$  qui subissent une interconversion en présence de  $\text{NO}_x$ . Le radical  $\cdot\text{OH}$  reformé réagit de nouveau sur d'autres COV. La transformation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  est à l'origine d'une production d'ozone troposphérique caractéristique du phénomène de smog urbain. Les COVO formés pendant ce cycle catalytique peuvent être oxydés par le radical  $\cdot\text{OH}$  et former de nouveaux composés secondaires peu volatils qui pourraient être fonctionnalisés.

Ces composés polyfonctionnels sont adsorbés sur les aérosols et/ou solubilisés dans les hydrométéores où ils subissent des oxydations et/ou des polymérisations, contribuant ainsi à la charge en AOS. Cette capacité oxydante de l'atmosphère définit la capacité des radicaux à consommer les COV dans l'atmosphère. Ce paramètre explique en grande partie le temps de résidence troposphérique d'un grand nombre de composés organiques volatils. La capacité oxydante de la troposphère est en fonction des concentrations des principaux oxydants de la troposphère, en majorité les radicaux  $\text{OH}_x$  ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  et  $\text{RO}_2\cdot$ ), les  $\text{NO}_x$ , les radicaux nitrates et l'ozone, mais aussi des niveaux des composés organiques volatils (*Elshorbany et al. 2009*). Par conséquent, la variation des concentrations de ces oxydants aura un impact sur l'évolution des différents COV dans la troposphère.



**Figure 1-5:** Schéma simplifié de l'oxydation d'un COV par le radical  $\bullet\text{OH}$  au sein du réacteur chimique atmosphérique

## V- La chimie des composés organiques volatils dans la troposphère

La troposphère est un milieu à caractère oxydant capable de dégrader et de transformer la plupart des composés chimiques émis tels que les composés organiques volatils (COV), les composés organiques semi volatils (COSV), les oxydes d'azotes, les oxydes de soufre, etc. La composition de l'atmosphère en composés « traces » et leur persistance dépendent de ces processus de transformation, ils sont principalement initiés par photolyse directe sous l'action des rayonnements solaires, ou par réaction avec des agents oxydants qui sont généralement les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), les radicaux nitrates ( $\text{NO}_3\cdot$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ) et les radicaux chlores ( $\text{Cl}\cdot$ ).

## V-1 La photolyse

On définit la photolyse comme étant la dissociation des molécules par absorption du rayonnement solaire. Les réactions de photolyse se produisent dans la troposphère pour des longueurs d'onde supérieures à 290 nm.

Quand l'énergie du photon est suffisante, permettant à la molécule de passer à un niveau d'énergies supérieures, donc la molécule est excitée, elle peut soit céder cette énergie et revenir à l'état fondamental, ou bien se dissocier dans une réaction de photolyse de premier ordre.



$$-\frac{d[A]}{dt} = Jp [A] \quad 2$$

Avec :

A est le composé photolysé.

hv est l'énergie absorbée d'une fréquence v.

J<sub>p</sub> la constante de réaction qui dépend de quatre paramètres, reliés par l'équation suivante

$$Jp = \int \sigma(\lambda) \cdot \varphi(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot d(\lambda) \quad 3$$

Avec :

λ correspond aux longueurs d'onde de radiation solaire au niveau de la troposphère de 290-800 nm.

F(λ) Le flux actinique est l'intégralité de lumière que la molécule peut recevoir aux différents angles de l'espace. Ces rayonnements proviennent directement du soleil ou bien des rayonnements réfléchis par des surfaces.

σ(λ) est la section efficace d'adsorption qui explique l'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde de λ par une molécule. Elle est exprimée en cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup>.

φ(λ) est le rendement quantique, ou la probabilité qu'une molécule soit photolysée par l'absorption du photon de longueur d'onde λ.

La réaction de photolyse dépend des conditions climatiques, de l'ensoleillement et de la position géographique (angle zénithal). Ce processus est très important dans la formation des photooxydants et explique ainsi le caractère oxydant à l'atmosphère.

La chimie atmosphérique est une chimie oxydante qui dépend des chemins complexes, impliquant différents processus et de nombreuses espèces intermédiaires (catalyseurs, radicaux,  $\lambda$ ). La différence des processus et des espèces impliqués, souvent couplés, représente une difficulté à décrire parfaitement des mécanismes réactionnels atmosphériques. La durée de vie d'un COV photolysé sera évaluée à partir de la constante de photolyse calculée dans des conditions données, expérimentalement ou bien théoriquement à partir des valeurs de  $\sigma(\lambda)$  et  $\phi(\lambda)$ . Le temps de vie concordera alors à l'inverse de la constante cinétique  $J_p$  :

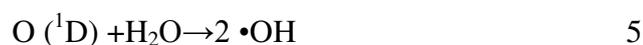
$$\tau_i = \frac{1}{J_p}$$

## V-2 Les principaux oxydants de la troposphère

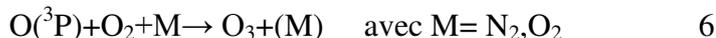
### V-2-1 Le radical •OH

Le radical hydroxyle (•OH) est le principal oxydant dans la troposphère. Il réagit avec la plupart des composés organiques volatils et contrôle ainsi leur durée de vie et leurs concentrations dans l'atmosphère (*Atkinson 2000*).

La source essentielle de radicaux •OH dans la troposphère est la source photochimique qui correspond à la photodissociation de l'ozone en présence de vapeur d'eau (*Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000*) (réactions (4) et (5)). La réaction de photodissociation de l'ozone par le rayonnement solaire UV résulte un atome d'oxygène excité  $O(^1D)$ . Cette photodissociation est suivie par la réaction de l'atome d'oxygène excité avec la vapeur d'eau pour produire les radicaux •OH (*Atkinson and Arey 2003*) :



On note qu'environ 10% des  $O(^1D)$  se transforme en radicaux  $\bullet OH$  ; l'autre partie revient à l'état fondamental  $O(^3P)$  par collision, elle réagit avec  $O_2$  pour produire  $O_3$  via la réaction (6) :



la photolyse des composés organiques oxygénés, principalement le formaldéhyde (HCHO) et l'acétone ( $CH_3C(O)CH_3$ ) en présence de NO peut produire des radicaux  $OH\bullet$  (Delmas *et al.* 2005). Par exemple, pour le formaldéhyde, on a :



Le radical  $HO_2\bullet$ , produit de la photodissociation du HCHO, conduit à la formation de radicaux  $\bullet OH$  et  $NO_2$  suivant la réaction (10)



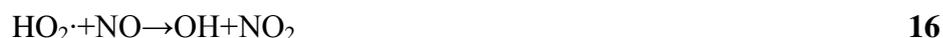
La photolyse de l'acide nitreux (HONO) et du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) forme des sources minoritaires de radicaux  $OH\bullet$  (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000)



La réaction (10) peut tenir de l'importance au moment du lever du soleil, l'accumulation de l'acide nitreux pendant la nuit réduit l'importance de la photolyse de l'ozone, due au faible niveau d'UV dans le spectre solaire. Finalement, la réaction d'ozonolyse des alcènes peut être une source significative de radicaux  $OH\bullet$ , notamment la nuit (Atkinson 2000).

Les importants puits des radicaux  $\bullet OH$  sont l'oxydation du  $CH_4$ , du CO et des COV.

Le radical  $\cdot\text{OH}$  initialement détruit, le NO dans l'atmosphère conduit habituellement à une formation d'un ou plusieurs radicaux  $\cdot\text{OH}$  (*Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000*). Ainsi, le schéma de dégradation troposphérique du méthane par  $\cdot\text{OH}$  (l'hydrocarbure le plus abondant dans l'atmosphère) en présence de NO conduit à la reformation d'un radical  $\cdot\text{OH}$  (bilan neutre) selon le schéma réactionnel suivant :



D'autres réactions – puits de  $\cdot\text{OH}$  peuvent se produire en milieu abondant en  $\text{NO}_x$  qui participent à la formation des acides nitrique et nitreux :

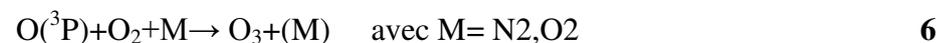


### V-2-2 L'ozone

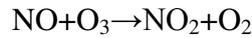
L'ozone ( $\text{O}_3$ ) est important dans le contrôle de la composition chimique de la troposphère (*Guicherit and Roemer 2000*). C'est une espèce relativement permanente dont la durée de vie dans la troposphère est d'environ 1 à 2 mois (*Atkinson 2000*).

L'ozone troposphérique est un composé secondaire formé lors de deux réactions successives :

1. la photolyse de  $\text{NO}_2$  par le rayonnement UV solaire pour former un atome d'oxygène dans son état fondamental  $\text{O}({}^3\text{P})$  et une molécule de monoxyde d'azote NO.
2. la réaction de  $\text{O}({}^3\text{P})$  avec  $\text{O}_2$  de l'air pour produire l'ozone (*Guicherit and Roemer 2000*)



Une fois formé, le NO est oxydé en NO<sub>2</sub> par réaction avec O<sub>3</sub> :



21

L'équilibre entre O<sub>3</sub>, NO et NO<sub>2</sub>, est appelé cycle de Leighton. La photolyse de NO<sub>2</sub> est le seul puits chimique d'ozone dans l'atmosphère. Une autre source additionnelle d'ozone troposphérique arrive de la pénétration de l'ozone stratosphérique dans la troposphère (Atkinson 2000; Guicherit and Roemer 2000) (Figure 1-7).

D'une façon générale, les concentrations d'ozone ont connu une augmentation importante dans la troposphère dès le début de l'ère industrielle, en raison de cette augmentation des émissions de ses précurseurs, à savoir CO, COV et NO<sub>x</sub>. Cette production concerne étroitement les réactions d'oxydation du CO, CH<sub>4</sub> et COV par les radicaux <sup>•</sup>OH en présence d'oxydes d'azote (Atkinson 2000; Guicherit and Roemer 2000).

L'ozone est éliminé dans la troposphère surtout par photolyse dans les longueurs d'ondes inférieures à 320 nm suivant la réaction (4).

Un deuxième puits d'ozone se représente par sa réaction avec des COV oléfiniques tels que les monoterpènes. Ce dernier peut être à proximité des sources de ces composés.

Les réactions de l'ozone avec les radicaux <sup>•</sup>OH et HO<sub>2</sub><sup>•</sup> sont des processus additionnels d'élimination de l'ozone troposphérique en absence de NO ou bien à de faibles concentrations inférieurs à 10 pptv), (Atkinson 2000) :

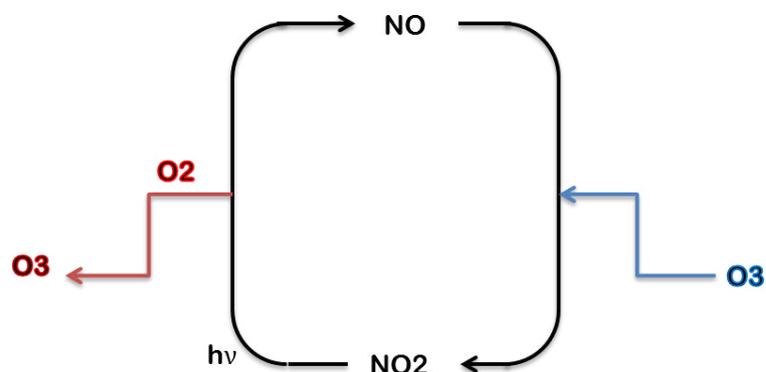


Figure 1-7: NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> cycle réactionnel en absence de COV.

Toutefois, en présence de COV, y compris le méthane et les composés organiques non biogène et anthropique - les réactions de dégradation conduisent à la formation des radicaux alkyle-peroxy (RO<sub>2</sub>) et HO<sub>2</sub> intermédiaires. Ces radicaux RO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub> réagissent avec NO, la conversion de NO en NO<sub>2</sub>, qui peuvent ensuite photolyser pour former de l'ozone. Ce NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> en présence de COV donne une production nette d'ozone, voir **la figure 1.8** (Atkinson 2000):

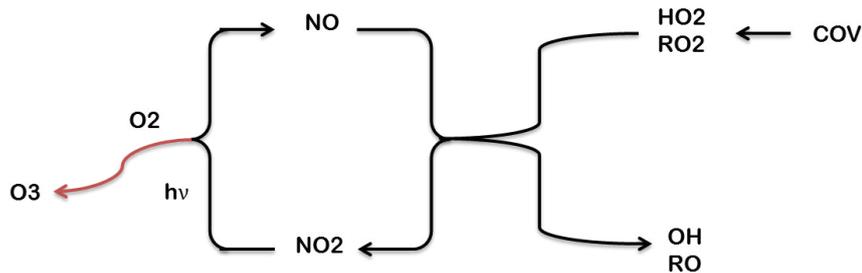


Figure 1-8: NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system en presence de COVs

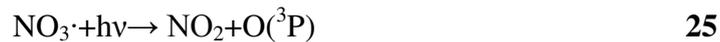
### V-2-3 Radicaux nitrates NO<sub>3</sub>•

La source majoritaire de NO<sub>3</sub>• est l'oxydation relativement lente de NO<sub>2</sub> avec l'ozone (Brown and Stutz 2012) :



D'autres sources importantes existent, comprenant la réaction  $\cdot\text{OH} + \text{HNO}_3$  et la photolyse de certains nitrates organiques.

La concentration de NO<sub>3</sub> est faible, mais ce radical peut avoir un rôle important dans les réactions d'oxydation nocturnes. En effet, le jour, ces radicaux sont rapidement photolysés à des longueurs d'onde inférieures à 670 nm, formant du NO<sub>2</sub> ou NO selon :



La première réaction indique environ 90% du processus de photolyse globale. La durée de vie de ces radicaux n'exaspère pas 5 s durant une journée sans nuages, c'est pourquoi l'implication du  $\text{NO}_3 \cdot$  dans la chimie troposphérique n'est importante que la nuit (*Atkinson 2000*).

Pendant la nuit, le puits important de  $\text{NO}_3 \cdot$  est sa réaction avec les COV, surtout les hydrocarbures insaturés comme l'isoprène et les monoterpènes, et aussi certains composés soufrés réduits. L'autre puits principal de  $\text{NO}_3 \cdot$  est sa réaction avec NO (*Brown and Stutz 2012*) :



En tenant une constante de vitesse à température ambiante  $T=298 \text{ K}$ ,  $k = 2,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , la durée de vie de  $\text{NO}_3 \cdot$  en présence de concentration de  $[\text{NO}] = 2,5 \times 10^9 \text{ molécule cm}^{-3}$  est seulement de 15 s, ce qui révèle l'importance de ce puits durant la journée en milieu pollué.

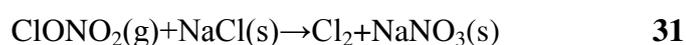
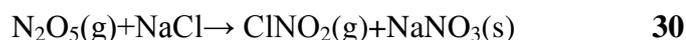
Le radical  $\text{NO}_3 \cdot$  peut réagir avec  $\text{NO}_2$  pour produire  $\text{N}_2\text{O}_5$  selon l'équation (28), constituant aussi un réservoir de  $\text{NO}_x$  ;  $\text{N}_2\text{O}_5$  est instable et peut former le radical  $\text{NO}_3 \cdot$  selon l'équation (30)



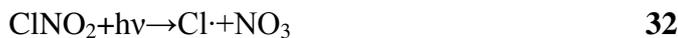
#### **V-2-4 L'atome de chlore**

Une découverte progressive montre que  $\text{Cl} \cdot$  joue un rôle clé dans la chimie de la couche limite marine, et aussi un rôle important dans la troposphère continentale (*Young et al. 2014*).

La source principale de l'atome de chlore est la réaction des espèces gazeuses comme  $\text{N}_2\text{O}_5$  et  $\text{ClONO}_2$  avec les particules solides de NaCl en suspension dans l'atmosphère (*Keene et al. 2007*) selon:



La photolyse de  $\text{ClNO}_2$  et  $\text{Cl}_2$  libère et produit les atomes de chlore suivant :



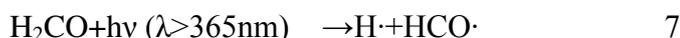
En région côtière, la concentration peut arriver à  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  (Keene et al. 2007). Des quantités importantes de précurseur  $\text{ClNO}_2$  ont été observées en zone continentale, jusqu'à 1400 km de la côte (Thornton et al. 2010), et avec des concentrations importantes distinguées au cours de la majorité des nuits (jusqu'à  $[\text{ClNO}_2] = 800 \text{ pptv} \sim 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) (Mielke et al. 2011). En effet, le matin, la production de  $\text{Cl}\cdot$  pourrait surpasser de façon significative celle du radical  $\cdot\text{OH}$  par photolyse de l'ozone, conduisant apparemment à une augmentation de la formation de  $\text{O}_3$  (Thornton et al. 2010; Mielke et al. 2011).

D'autres sources marginales peuvent contribuer à la production de l'atome de chlore (Keene et al. 2007).

Le puits important de l'atome de chlore est l'oxydation de COV, autant que de nombreuses espèces dans l'atmosphère y compris le méthane et le mercure (Keene et al. 2007). Les constantes de vitesse de  $\text{Cl}\cdot$  avec les COV sont fréquemment plus élevées que celles du radical  $\cdot\text{OH}$ .

### V-2-5 Le radical hydroperoxyde

La principale source de radicaux hydroperoxydes provient de la photolyse du formaldéhyde  $\text{H}_2\text{CO}$  en présence d'oxygène :

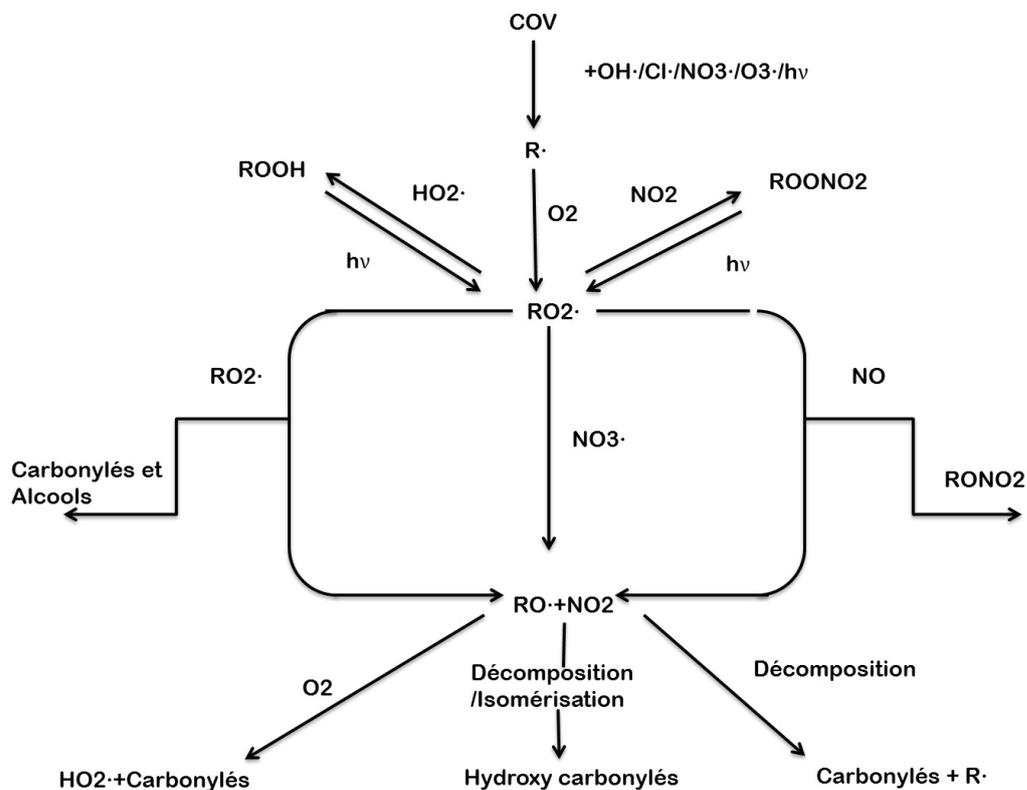


On peut distinguer d'après les réactions (7) et (8), tout processus qui sert à la formation de radicaux  $\text{HCO}\cdot$  ou d'atome d'hydrogène sera, susceptible de produire des radicaux hydroperoxydes (tel que la photolyse des aldéhydes). Les concentrations des radicaux hydroperoxydes dans l'atmosphère sont comprises dans l'intervalle de  $(0,4-9) \times 10^8$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  (Creasey et coll. (2001))

## VI- Mécanismes d'oxydation et temps de résidence des COV dans la troposphère

La dégradation d'un COV est adaptée soit par l'action d'un oxydant ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3\cdot$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{Cl}\cdot$ ) soit par photolyse, conséquence à l'absorption d'un photon solaire. Les constantes de vitesse relatives à chacune de ces voies d'oxydation ont une importance dans le comportement et l'évolution de ces composés dans la troposphère.

**Figure 1-7** ci-dessous montre un schéma général de mécanisme d'oxydation des COV dans la troposphère.



**Figure 1- 7:** Schéma simplifié de l'oxydation des COV dans la troposphère (Atkinson 2000)

En général, ces réactions impliquent la formation d'un radical alkyle  $R\bullet$  qui réagit avec  $O_2$  pour produire des radicaux peroxy  $RO_2\bullet$ . Les radicaux peroxy réagissent avec  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3\bullet$ ,  $HO_2\bullet$  et les autres radicaux peroxy (*Atkinson and Arey 2003b; Atkinson 2007*) menant soit à la formation de radicaux alkoxy  $RO\bullet$ , soit à la formation d'espèces oxygénées stables comme les carbonyles, les alcools,  $ROOH$  et les nitrées. Dans les conditions troposphériques, les  $RO\bullet$  subissent des réactions avec  $O_2$ , des isomérisations et des décompositions unimoléculaires, pour produire d'autres produits, surtout les carbonyles, qui peuvent être fonctionnalisés (dicarbonyles, hydroxy carbonyles,  $\lambda$ ) (*Atkinson and Arey 2003b; Atkinson 2007; Devolder 2003*). Ces composés carbonyles présentent une importance atmosphérique en affectant la capacité oxydante de l'atmosphère et la formation des AOS.

### VI-1 Durée de vie des COV dans la troposphère

Plusieurs contraintes physiques et chimiques sont soumis les COV concernant leur durée de vie dans l'atmosphère. D'après les travaux de *Sportisse (2008)*, on peut estimer que l'évolution de la concentration d'un composé  $X_i$  dans l'atmosphère est fonction de l'évolution de ses paramètres de production  $P_i$  et de consommation  $L_i$ .

Soit l'équation 1:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = P_i - L_i[X_i] \quad 1$$

On considère que  $P_i$  et  $L_i$  sont des termes constants, cette équation peut alors s'écrire :

$$[X_i](t) = \left[ [X_i]^0 - \frac{P_i}{L_i} \right] e^{-tL_i} + \frac{P_i}{L_i} \quad 2$$

La durée de vie de  $X_i$  est définie par le temps  $\tau_i$  au bout duquel sa concentration initiale est divisée par  $e=2,718$ , donc :

$$\tau_i = \frac{1}{L_i} \quad 3$$

La durée de vie d'une espèce dans l'atmosphère est fonction de la vitesse des différentes réactions conduisant à la dégradation, désignée par une constante de vitesse  $k$ , dans le cas de la majorité des COV anthropiques, seule la dégradation par  $HO\bullet$  est significative, dans le cas des composés biogéniques, il faut également avoir les actions de l'ozone et du radical  $NO_3$ .

On obtient donc l'équation (4) :

$$\tau_i = \frac{1}{k(OH)[OH] + k(O_3)[O_3] + k(NO_3)[NO_3]} \quad 4$$

La durée de vie d'une espèce s'obtient donc en fonction de la réactivité propre de cette espèce vis-à-vis d'un oxydant, et aussi en fonction de la concentration atmosphérique de cet oxydant. De plus, la température ambiante augmente la réactivité des espèces (Loi d'Arrhenius). Le **tableau I-2** présente les durées de vie calculées pour différentes espèces pour une température standard de 20°C. Elle est de l'ordre de quelques minutes pour les espèces les plus réactives (limonène), à quelques jours pour les plus stables (méthanol). On remarque, dans le cas des composés carbonylés, les phénomènes de photodissociation doivent également être pris en compte.

**Tableau I-2** la durée de vie de quelques COV au regard de différents oxydants atmosphériques et la photolyse pour une température standard 20 C° et ensoleillement direct (Atkinson 2000)

COV	Radical OH <sup>a</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>b</sup>	O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	Photolyse
Propane	10jr	7 ans	4500ans	
n-Butane	4,7jr	2,8 ans	4500ans	
n-Octane	1,3jr	240jr		
Ethene	1,4jr	225jr	10jr	
Prpene	5,3 h	4,9jr	1,6jr	
Isoprene	1,4 h	50min	1,3jr	
a-Pinene	2,6h	5min	4,6h	
Limonene	50min	3min	2h	
Pinonaldhyde	2,9 h	2,3jr	2,2ans	
Benzéne	9,4 jr	4ans	4,5ans	
Toluene	1,9 jr	1,9ans	4,5ans	
Xylénes	5,9 h	200jr	4,5ans	
Formaldéhyde	1,2 jr	80jr	4,5ans	4h
Acetaldéhyde	8,8 h	17jr	4,5ans	6h
Acetone	53 jr	11ans	60jr	
Methacrolein	4,1 h	11jr	15jr	1jr
Glyoxal	1,1 jr	5h		
Methylglyoxal	9,3 h	4,5ans	2h	
Methanol	12 jr	1an		
Ethanol	3,5 jr	26jr		
2-Butanol	1,3 jr	17jr		
Methyl tert-butyl-ether	3,9 jr	72jr		

a : Niveau diurne moyen de OH de  $2,00 \cdot 10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup> pendant 12 h.

b : Niveau nocturne moyen en NO<sub>3</sub> de  $5 \cdot 10^8$  molécule.cm<sup>-3</sup> pendant 12h.

c : Niveau moyen d'O<sub>3</sub> de  $7 \cdot 10^8$  molécule .cm<sup>-3</sup> pendant 24h.

Ces différentes voies d'évolution physico-chimiques des COV et leurs importances relatives détermineront les temps de vie atmosphériques des différents composés et leur impact sur l'environnement, notamment en termes de concentrations résultantes. La distribution des concentrations en COV résulte non seulement de ces processus, mais aussi des processus de mélange qui viennent disperser et transporter les composés.

## VII- Aérosol atmosphérique

En 1960, un phénomène de brouillard bleu a été observé au-dessus des forêts européennes visible à des kilomètres de distance. La formation de ce brouillard a été expliquée par la présence de particules fines issues de la photo-oxydation des composés terpéniques et qui diffusaient la lumière naturelle.

Le terme d'aérosol atmosphérique désigne seulement les particules solides ou liquides en suspension dans une masse d'air, à l'exclusion des gouttelettes de nuages et de pluie, définis sous le terme « hydrométéores ». L'aérosol atmosphérique est composé d'un mélange complexe de composés organiques et inorganiques qui jouent un rôle important sur la physico-chimie de l'atmosphère (*Delmas et al. 2005*).

**Tableau I-3, les Sources (naturelles et anthropiques) d'émission des aérosols atmosphériques en Tg.an/1**. Les particules primaires sont émises directement dans l'atmosphère à partir de différentes sources telles que la combustion de la biomasse et des combustibles fossiles, le trafic routier, les activités de l'agriculture, les océans (sels marins), les éruptions volcaniques, l'érosion des sols (*Hallquist et al. 2009*).

Les particules secondaires sont formées dans l'atmosphère par des processus de conversion gaz-particules quand se produit la nucléation homogène ou hétérogène ou encore la condensation de produits de réaction en phase gazeuse sur les particules préexistantes (*Delmas et al. 2005; Hallquist et al. 2009*).

Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont les produits du transfert des produits d'oxydation des composés organiques volatils en phase gaz vers la phase particulaire.

Les COV émis dans l'atmosphère sont oxydés en formant des composés plus ou moins volatils qui peuvent se condenser pour donner des AOS **Tableau I-3** (*Ortiz et al. 2006*).

Ces AOS présentent la majorité des aérosols organiques dans l'atmosphère (jusqu'à 80 %) (*Zhang et al. 2007*) et peuvent être transportés sur de longues distances. Cependant, il existe des incertitudes considérables sur les mécanismes de formation des AOS.

Les aérosols atmosphériques affectent de façon importante le climat et sensiblement le bilan radiatif de la Terre (*Forster and Ramaswamy 2007*). Ils diffusent et absorbent le rayonnement solaire et terrestre, ils réduisent la visibilité et la distribution des précipitations en favorisant la croissance des nuages (*Hallquist et al. 2009*). De plus, il est actuellement bien connu que les processus atmosphériques en phase aqueuse sont une source importante d'aérosols organiques secondaires (*Ervens and Kreidenweis 2007; Lim et al. 2010*).

**Tableau I-3** : Sources d'émission des aérosols atmosphériques en Tg.an/1 (*Ortiz et al. 2006*)

		Composition de l'aérosol	IPPC2001	Taille des aérosols
Naturel	<b>primaire</b>	sel-marin	3340	grossier maj
		poussière minérale	2150	grossier maj
		aérosol organique/biogénique	56	grossier
		poussière volcanique	33	grossier
	<b>secondaire</b>	Sulfate biogénique	57	fin
		Sulfate volcanique	21	fin
		nitrate	3,9	fin/grossier
		COV biogénique	16	fin
Anthropique	<b>primaire</b>	industriel	100	fin/grossier
		organique	82	fin
		noir de carbone	12,1	fin maj
		combustion de biomasse	59,7	fin
	<b>secondaire</b>	Sulfate	122	fin
		nitrate	14,2	fin/grossier
		COV	0,6	fin

\*IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)

### VIII. Problématique des COV dans l'atmosphère

Les COV subissent des modifications chimiques initiées par les photooxydants atmosphériques. Ces réactions chimiques conduisent à la production des polluants photochimiques secondaires tels que l'ozone et de nouveaux COV comme les aldéhydes, et les composés organiques nitrés, puits d'oxydes d'azote. Ces mécanismes sont responsables de pollution par l'ozone sur de larges surfaces. Cette pollution atmosphérique induite et les oxydes atmosphériques telle que OH et NO<sub>3</sub> et l'atome de Chlore par les COV est un problème qui angoisse la population en raison des effets néfastes qu'elle génère sur la santé de l'homme et de son environnement.

Des rapports ont été demandés par les ministères concernés pour faire le point sur les risques sanitaires liés à la pollution atmosphérique:

- rapport du Haut Comité de la Santé Publique (juin 2000): "Politiques publiques, pollution atmosphérique et santé".
- rapport de l'Agence européenne de sécurité sanitaire environnementale (AESSE, en décembre 2004): "Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine".

Des protocoles ont été élaborés pour délimiter l'emploi des COV (protocole de Genève 1991). Ce protocole prend des mesures pour diminuer l'émission des COV et leurs flux transfrontaliers. Il est essentiel de développer des techniques qui nous aident à quantifier la présence des COV et de trouver des procédés éventuels de réduction de leurs émissions dans la troposphère en proposant un meilleur compromis coût et efficacité. Donc il est nécessaire de suivre avec précision l'évolution chimique de ces composés dans l'atmosphère.

# **CHAPITRE II**

## **Exemple d'étude expérimentale sur les Amides**

## I- Les Amides

Les Amides, une catégorie de COV, sont largement utilisés comme des solvants organiques et des plastifiants, lubrifiants, et comme matériaux ou intermédiaires dans différentes industries par exemple Polymères, fabrication de colorants, synthèse de pesticides, étant donné que les amides sont semi-volatils, ils pourraient remplacer les solvants organiques classiques tels que les cétones et les alcools.

En dépit de leur faible pression de vapeur, l'utilisation de ces composés peut conduire à leur rejet dans l'atmosphère comme polluants primaires, car ils sont largement introduit comme matières premières ou intermédiaires dans plusieurs industries (lubrifiants, polymères, colorants, pesticides, médicaments, pétrochimie, pigments) (*Manahan (Ed.) et al., (1994), Finlayson-Pitts et al., (2000), Carter et al., (1994)*), et comme polluants secondaires puisqu'ils peuvent être formés in situ en tant que produits intermédiaires dans la dégradation des Amines. (*Finlayson-Pitts et al., (2000), Carter et al., (1994), Tuazon et al., (1994)*).

En effet, un des moyens de minimiser la pollution atmosphérique excitée par les COV, consiste à réduire leurs émissions. Dans ce but, des dispositions sont en cours de réalisation pour réduire les émissions de COV à usage de solvants. Ces mesures consistent à remplacer les solvants actuels, surtout les hydrocarbures, par des composés organiques oxygénés, moins volatils et moins réactifs dans l'atmosphère. Donc, les amides peuvent être des candidats parfaits de remplacement des solvants classiques.

Dans la troposphère, Les amides se dégradent sous l'effet des réactions photooxydants atmosphériques OH, Cl, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub>. (*Schade et al., (1995), Atkinson (2003b)*).

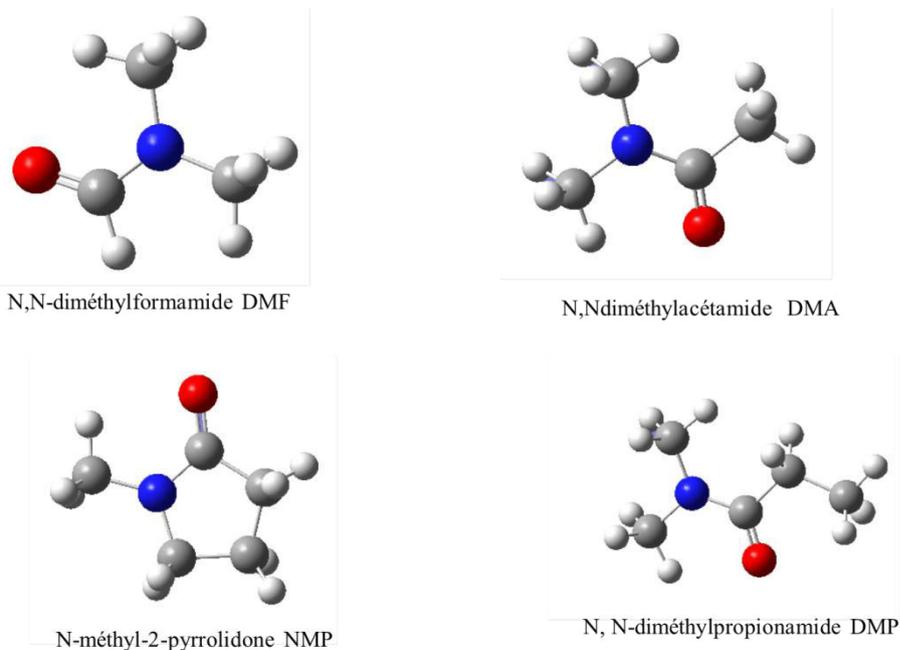
Ces processus influent considérablement la chimie de la pollution de l'air et ont connu des effets néfastes présumés sur la santé humaine et l'environnement. Donc il est nécessaire de bien connaître leur évolution au sein de l'atmosphère et plus spécialement les produits formés de leur oxydation par les radicaux atmosphériques. Des études sont réalisées pour bien caractériser la Dégradation des amides dans l'atmosphère, et aussi de bien connaître leur mécanisme chimique de photooxydation dans des conditions voisines des conditions troposphériques pour mieux évaluer les effets néfastes de ces composés sur la pollution photooxydante de l'air.

Cette partie est consacrée à déterminer la constante de vitesse, à différentes températures, de la réaction entre quatre amides la N, N-diméthylformamide DMF ; N,N-diméthylacétamide DMA ; N, Ndimethylpropionamide DMP et de 1-méthyl-2-pyrrolidinone NMP et les principaux oxydants troposphériques.

➤ Le choix de ces composés a été initié par le fait qu'ils sont émis dans l'atmosphère et en raison de leur structure chimique. L'étude de leur développement de relations structure-réactivité, ainsi que des applications à l'atmosphère.

Actuellement, l'évolution atmosphérique des quatre amides en présence des photooxydants atmosphériques OH, Cl, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub>.n'est pas bien connu et nécessite plusieurs études.

- ✓ *Koch et al., (1997)* ont pu mesurer le coefficient de vitesse pour la réaction des radicaux OH avec le N, Ndiméthylacétamide à deux températures (300 et 384 K) par photolyse éclair / fluorescence de résonance (FP-RF), néanmoins, les difficultés expérimentales rencontrées par les chercheurs font que les résultats obtenus soient incertains.
- ✓ *Aschmann et al., (1999)* ont réalisé une étude cinétiques de la réaction du NMP avec OH et NO<sub>3</sub> à température ambiante (298 K). Quant à la cinétique avec O<sub>3</sub>, le seul amide (NMP) est étudié jusqu'à présent (*Aschmann et al., (1999)*).
- ✓ *Solignac et al., (2005a)* : les expériences ont été réalisées en utilisant deux systèmes différents dans Wuppertal et Orléans. Le but de leur étude était d'étendre la base des données cinétiques pour les amides par des mesures de coefficients de vitesse pour les réactions des radicaux OH et des atomes de chlore avec trois amides: le N-méthylformamide (MF, HC (O) NHCH<sub>3</sub>), N, N-diméthylformamide (DMF, HC (O) N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et N, N-diméthylacétamide (DMA, CH<sub>3</sub>C (O) N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) à température 298 ± 2K. Cette étude a montré la relation entre la réactivité et la structure de l'amide
- ✓ *Gisele Dib et al(2007)* ont étudié les réactions du radical nitrate avec de la N, N-diméthylformamide ; N, N-diméthylacétamide ; N, Ndimethylpropionamide et de 1-méthyl-2-pyrrolidinone , dans une gamme de températures (277-353) K.



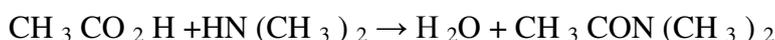
**FigureII-1** : les amides étudiés DMF, DMP, NMP, DMA.

Ces quatre amides sont moins réactifs avec OH que les amines correspondantes. Les amides étudiés sont sous forme de liquides incolores, à faible tension de vapeur (inférieure à 1 Torr pour le NMP, à 2 Torr pour le DMA et le DMP et à 3,5 Torr pour le DMF) ce qui explique leur étude difficile.

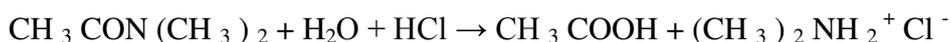
- **-Le N,N-diméthylformamide ou DMF** est un solvant courant en chimie organique de formule  $\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$ . Ce liquide incolore est miscible à l'eau et à la majorité des liquides organiques. C'est un solvant aprotique polaire à haut point de fusion/ébullition utilisé couramment pour les réactions chimiques. Le DMF est un amide dérivé de l'acide formique et de la diméthylamine. Il peut être synthétisé à partir de l'acide formique et de la diméthylamine. Il n'est pas stable en présence de base forte comme la soude ou d'acide fort comme l'acide sulfurique, ou encore l'acide chlorhydrique. À haute température, il se décompose en acide formique et diméthylamine. Le DMF pur est inodore tandis qu'il acquiert souvent une odeur de poisson lors de sa dégradation, en raison de la présence de diméthylamine.
- Le DMF a été corrélé au cancer chez l'humain, et on le suppose à l'origine de défauts de naissance. Dans certains secteurs de l'industrie, les femmes sont écartées de l'utilisation du DMF. Pour beaucoup de réactions, il peut être remplacé par le DMSO (Diméthylsulfoxyde), le DMA (Diméthylacétamide) ou la NMP (N-méthyl-2-

pyrrolidone). D'après l'IARC (*International agency for research on cancer*), le DMF pourrait être une substance cancérigène, bien que l'agence de protection de l'environnement ne le considère pas comme un risque de cancer.

- **-Le diméthylacétamide DMA** est le composé organique avec la formule  $\text{CH}_3\text{-C(O)-N(CH}_3)_2$ . Ceci, miscible à l'eau liquide incolore, point d'ébullition élevée est couramment utilisé comme solvant polaire du solvant dans la synthèse organique. DMA est miscible avec la plupart des autres solvants, mais il est peu soluble dans l'aliphatiques hydrocarbures
- DMA est produit par la réaction de diméthylamine avec de l'anhydride acétique et les esters d'acide acétique. La déshydratation du sel de diméthylamine et de l'acide acétique fournit également ce composé:



- Les réactions chimiques de diméthylacétamide sont typiques de *N, N* disubstituées amides. Il va hydrolyser en présence d'acides :



Il est cependant résistant aux bases. Pour cette raison DMA est un solvant utile pour des réactions impliquant des bases fortes telles que l'hydroxyde de sodium.

Diméthylacétamide est couramment utilisé comme solvant pour les fibres (par exemple, le polyacrylonitrile, le spandex) ou dans l'adhésif industriel. Il est également utilisé dans la production de produits pharmaceutiques et des plastifiants comme milieu réactionnel.

Diméthylacétamide est également utilisé comme excipient dans les médicaments, par exemple sous (téniposide), Busulfex (busulfan), ou Amsidine (amsacrine).

Diméthylacétamide est toxique pour la reproduction de la puissance moyenne (toxiques pour la reproduction, catégorie 1B) et peut nuire à la fertilité à l'enfant à naître. Il est nocif par contact avec la peau ou par inhalation, et provoque une irritation des yeux.

Diméthylacétamide peut provoquer une hépatotoxicité, y compris professionnelle hépatotoxicité induite par l'exposition-diméthylacétamide. À des concentrations élevées (400 mg / kg de poids corporel par jour), le diméthylacétamide provoque des effets sur le système nerveux central (par exemple, la dépression, les hallucinations et l'illusion).

Diméthylacétamide peut être incompatible avec le polycarbonate ou ABS . Des dispositifs (par exemple des seringues) qui contiennent du polycarbonate ou de l'ABS peuvent se dissoudre lorsqu'il vient en contact avec le diméthylacétamide.

➤ **-Le N, N-diméthylpropionamide DMP** est un composé organique ayant la formule  $C_5H_{11}NO$ . En outre, c'est un liquide incolore, qui devrait être stocké dans un endroit frais et sec fermé. Très soluble dans l'eau, Stable à la température ambiante.

➤ Il provoque une irritation des voies respiratoires. Les propriétés toxicologiques de cette substance n'ont pas été entièrement étudiées. Il provoque une irritation de la peau.

**-La N-méthyl-2-pyrrolidone NMP** est un composé organique constitué d'un 5 chaînon lactame. C'est un liquide incolore, bien que les échantillons impurs il peut apparaître jaune. Il est miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques usuels. Il appartient également à la classe des dipolaires aprotiques, des solvants tels que le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde .

Ce composé est principalement utilisé comme solvant à cause de ses propriétés physiques faible volatilité, stabilité thermique, solvant polaire et aprotique. Ses propriétés toxicologiques en font un bon candidat pour le remplacement de solvants chlorés.

Les domaines d'utilisation sont vastes : en pétrochimie, il sert de solvant d'extraction pour les composés aromatiques et le butadiène ou de purification des gaz (récupération du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène); en électronique, il sert de solvant de nettoyage pour les wafers de silicium; en chimie, il est utilisé comme solvant de réaction ou de formulation comme agent de nettoyage dans l'industrie des métaux (dégraissage). Le NMP est sur la liste des produits chimiques connus à l'état pour causer le cancer ou les toxicités reproductives citées dans Californie Proposition 65 (1986). Dans les études limitées avec les humains, "contact direct de la peau avec de la NMP a causé une rougeur, un gonflement, un épaissement et des vésicules douloureuses quand NMP a été utilisé comme un nettoyant ou comme décapant de peinture», tandis que de nombreuses études sur les rats ont montré que l'exposition a conduit à l'irritation, aux changements de poids , à l'apathie, aux troubles de la reproduction, à des malformations congénitales et de la mortalité selon le niveau et la méthode d'exposition.

**II-Etudes expérimentales (El Dib et al) 2007**

Les réactions du radical nitrate avec de la N,N-diméthylformamide ; N,N-diméthylacétamide ; N,Ndimethylpropionamide et de 1-méthyl-2-pyrrolidinone, ont été étudiées au moyen d'un procédé de débit absolu. Les expériences ont été effectuées en utilisant une technique de photolyse laser couplée à une détection d'absorption UV-visible sur gamme de pression (100-200) Torr et de température (277-353) K. Cette étude expérimentale fournit la première détermination de constante de vitesse pour des réactions de NO<sub>3</sub> avec quatre amides sur une grande gamme de températures.

La seule détermination rapportée dans la littérature en ce qui concerne la réaction des amides avec des radicaux NO<sub>3</sub> est trouvé par (*Aschmann et Atkinson, 1999*) où NMP est étudié à la température ambiante en utilisant une technique de vitesse relative. En outre, des études sur les amides en phase gazeuse avec d'autres radicaux sont actuellement limitées (*Koch et al., 1997*; *Solignac et al, 2005*).

Le sujet principal de l'étude réalisée par EL Dib et al est d'évaluer l'importance de la réaction de radicaux comme NO<sub>3</sub> dans la contribution à la pollution atmosphérique, il est nécessaire de comprendre leur sort atmosphérique. À ce jour, la chimie atmosphérique des amides dans la phase gazeuse est pas bien définit et nécessite d'autres études. La seule détermination rapportée dans la littérature en ce qui concerne la réaction des amides avec des radicaux NO<sub>3</sub> est trouvée par (*Aschmann et Atkinson, 1999*) où NMP est étudié à la température ambiante en utilisant une technique de vitesse relative. En outre, des études sur les amides en phase gazeuse avec d'autres radicaux sont actuellement limitées à deux enquêtes (*Koch et al., 1997*; *Solignac et al, 2005*). L'étude de El Dib et al.. rapporte la cinétique de la réaction des radicaux NO<sub>3</sub> avec une série d'amides. Le radical nitrate est un dominant composant dans l'oxydation nocturne de bio composés. L'étude a été réalisée en utilisant les rapports de débit absolu, pour la première fois, la température et les effets de substitution de la réactivité avec les radicaux NO<sub>3</sub>. L'importance de la réaction de radicaux NO<sub>3</sub> comme processus de perte atmosphérique est de déterminer la structure et les effets de la température sur la réactivité. Ces résultats nous permettent de calculer les durées de vie des amides dans la troposphère.

## II-1 Conditions expérimentales

Les constantes cinétiques des réactions sont déterminées en utilisant la technique de *Photolyse laser couplée à un système de détection UV-visible*. Cette technique nous permet de déterminer les constantes de vitesse absolues.

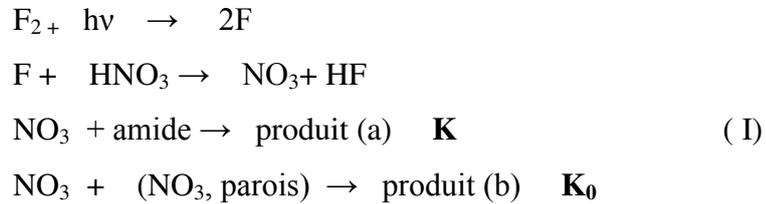
Les expériences ont été réalisées dans un large domaine de conditions expérimentales **tableau II.1**. La pression dans le réacteur est mesurée par des capteurs (0 -1000) mbar MKS Baratron et la température dans la cellule par deux sondes Platine (Pt 100-DIN 43760) positionnées aux deux extrémités de la cellule (à l'entrée et à la sortie des gaz). Ces sondes peuvent mesurer des températures variant de  $-70^{\circ}\text{C}$  à  $+200^{\circ}\text{C}$ . Le gradient de la température ne dépasse pas  $0.5^{\circ}\text{C}$  durant nos expériences. L'introduction des réactifs est contrôlée par des débitmètres massiques calibrés préalablement. Telle que l'amide a une pression de vapeur très faible à température ambiante, un mélange de l'amide dans  $\text{N}_2$  est préparé dans un ballon en verre de volume 10L. Le pourcentage d'amide dans le mélange varie de 0,1 à 0,4 % à une pression de 1000 Torr. (*El Dib et al.*)

**Tableau II-1** : Conditions expérimentales (*El Dib et al.*)

Pression (Torr)	150-200
Température (K)	277-353
Longueur optique (Cm)	56
t séjour (s)	2-3
$\lambda$ (nm)	662
Les concentrations initiale (molécule* $\text{Cm}^{-1}$ )	
[ $\text{F}_2$ ]	$(1-3) \times 10^{16}$
[ $\text{HNO}_3$ ]	$(1-3) \times 10^{16}$
[amide]	$(2-5) \times 10^{14}$
$[\text{HNO}_3] \gg [\text{F}]$ $[\text{amide}] \gg [\text{NO}_3]$ pseudo premier ordre $[\text{NO}_3] \sim [\text{F}_2] \gg [\text{amide}]$ $[\text{NO}_3] = (1-15) \times 10^{12}$ (radicaux $\text{Cm}^{-3}$ )	

Le radical  $\text{NO}_3$  a été produit par photolyse du mélange de gaz  $\text{F}_2 / \text{N}_2 / \text{HNO}_3 /$  amide à 351 nm et détecté à 662 nm sous conditions pseudo statiques ( $t_{\text{réaction}} \ll t_{\text{séjours}}$ ) où sa section est bien connue.

Le radical nitrate est produit en un temps très court, suivant le processus:



L'utilisation de  $\text{HNO}_3$  en excès par rapport à F permet un changement total des atomes de fluor en  $\text{NO}_3$ . La concentration initiale de  $\text{NO}_3$  formée est de l'ordre de  $5 \times 10^{12}$  à  $1 \times 10^{13}$  radicaux  $\text{cm}^{-3}$  de ce fait, au moins égale à la concentration initiale du radical fluor.

Afin de minimiser les réactions secondaires, surtout la réaction entre l'amide et le radical fluor, les concentrations de  $\text{F}_2$  et  $\text{HNO}_3$  sont 100 à 500 fois plus supérieures que celles des amides. Les concentrations sont calculées à partir du débit, de la température et de la pression dans la cellule, ou bien elles sont mesurées directement in situ par la méthode optique d'absorption UV en appliquant la loi de Beer-Lambert.

- Pour l'amide les mesures optiques ont été réalisées à 220 nm en utilisant les sections efficaces déterminées préalablement (*Chakir et al., (2003)*) et (*Chakir et al., (2004)*).
- Pour  $\text{F}_2$ , la concentration initiale a été exprimée à 300 nm, avec utilisation de la section efficace d'absorption suggérée par la référence (*Holland et al., (1987)*):  

$$\sigma_{\text{F}_2,300} = 2,11 \times 10^{20} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}.$$
- Pour l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , la concentration initiale a été déterminée à 220 nm, à l'aide de l'utilisation de la section efficace d'absorption proposée par la référence (*De More et al., (1994)*):  $\sigma_{\text{HNO}_3,220} = 1,49 \times 10^{19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ .

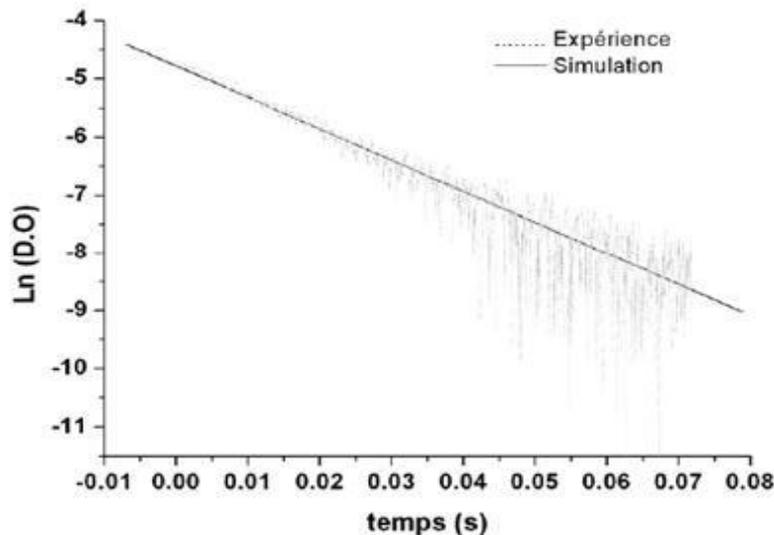
### III-Résultats

L'évolution du radical nitrate à 662 nm a été suivie par voie optique, ce qui correspond à un maximum d'absorption de  $\text{NO}_3$ . A cette longueur d'onde (662nm) la section efficace d'absorption de  $\text{NO}_3$  à température ambiante est de  $\sigma_{\text{NO}_3,662}=1,49 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$  (*De More et al., (1994)*). La source du faisceau d'analyse est une lampe à tungstène émettant une longueur d'onde entre 400 et 700 nm. La variation de la concentration est stockée et transformée en densité optique  $[\text{DO}]_{\text{NO}_3}$  en fonction du temps.

Les expériences ont été réalisées dans des conditions de pseudo premier ordre :

$D.O=(D.O)_0 \exp(-k_{ap}t)$ , où l'amide est en excès par rapport à  $\text{NO}_3$ . Le signal D.O est dérivé de l'expression  $[\text{NO}_3]_0/[\text{NO}_3]_t = \exp[(k_0+k[\text{amide}]_0)(t-t_0)]$  où  $[\text{NO}_3]_0$  et  $[\text{NO}_3]_t$  sont les concentrations de  $\text{NO}_3$  à  $t_0$  et  $t$ , respectivement, et  $k_{ap}=k_0+k[\text{amide}]$  est la constante de vitesse de premier ordre de la réaction de  $\text{NO}_3$  via la réaction (I),  $k_0$  correspond la constante de premier ordre de la réaction de dégradation du  $\text{NO}_3$  en absence d'amide, selon les conditions expérimentales, la valeur de  $k_0$  varie entre 5 et 40  $\text{s}^{-1}$ .  $k$  est la constante de vitesse de second ordre de la réaction de  $\text{NO}_3$  en présence de l'amide.

(**FigureII-2**), montre que la cinétique est bien de pseudo-premier ordre, une variation linéaire dont la constante de vitesse de premier ordre augmente avec la concentration de l'amide.



**Figure II-2** Logarithme de la densité optique de NMP à 662 en fonction du temps ; les conditions expérimentales :  $P=132 \text{ Torr}$  ,  $T=280\text{K}$  ,  $[\text{F}_2]_0= [\text{HNO}_3]_0= 1.40 \times 10^{16} \text{ molécule Cm}^{-3}$  ;  $[\text{NMP}]_0=4.97 \times 10^{14} \text{ molécule Cm}^{-3}$

Une variation linéaire et positive pour les quatre amides étudiés est observée en fonction de la concentration. La pente de la droite correspond à la constante de vitesse de second ordre est obtenue par moindres carrés suivant l'équation (1). La pente augmente avec la température montre une corrélation positive de la température. (El Dib et al...)

La réactivité des quatre amides étudiés est comparée, où  $k_{ap}$  sont en fonction de la concentration en amide à 298 K et 333 K.

Il montre que la réactivité des amides par rapport à leur réaction avec les radicaux  $NO_3$  est sensible à l'effet de structure comme dans le cas des radicaux OH et des atomes de chlore (Solignac et al., 2005, Koch et al., 1997). En fait, la NMP est montrée comme l'amide le plus réactif dans cette étude. Cependant il existe peu de différence dans la réactivité entre le DMA et le DMF qui semble être Plus réactif que le DMP. Quant au composé DMP, sa constante de vitesse est environ 3 fois inférieure à celles des composés DMA et DMF. Les résultats sont regroupés au **tableau II-2**

**TableauII-2 :** Constantes de vitesse ( $K$  en  $10^{14} \text{ molécule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) de la réaction du  $NO_3$  avec NMP, DMP, DMA et DMF, obtenus par Gisel et al..

Composé	273 K	289K	313K	333K	353K
NMP	/	16,6± 3,1	22,3± 3,4	28,8± 2,6	36,3± 1,2
DMP	2,3± 0,2	4,6± 1,8	5,2±1,3	8,2± 1,3	12,0± 2,3
DMF	3,4± 0,6	4,5±1,1	5,6±0,7	7,5±0,5	13,9± 2,8
DMP	0,67±0,2	1,6± 0,2	1,8± 30,2	3,7± 0,2	6,8± 1,5

Cette étude a montré l'effet de la température sur la constante de vitesse de la réaction de l'amide avec  $NO_3$ . La température est variée de 277 à 353 K pour les composés DMF, DMA, DMP. Quant au NMP, les expériences ont été réalisées entre 298-353 K, à cause de sa faible tension de vapeur.

Dans la **FigureII-3** sont apparues les droites d'Arrhenius où  $\ln k$  est représenté graphiquement par rapport à  $1/T(K)$ , pour chaque amide. Une analyse de moindres carrés des graphes donne l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Les constantes de vitesse dépendent de la température dans la gamme de 277-353 K:

Les expressions d'Arrhenius sont obtenues en  $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

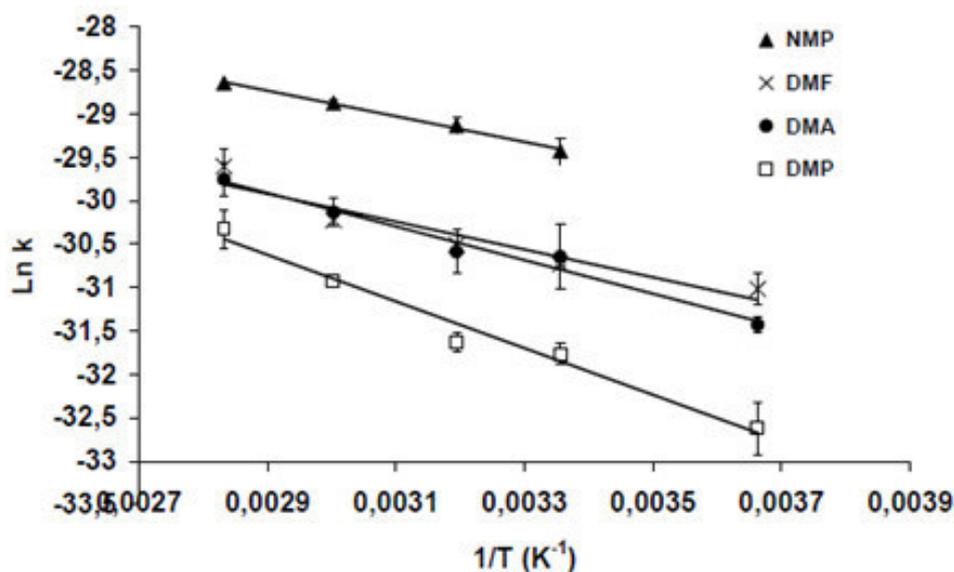
$$\text{NMP} \quad K=2,42 \times 10^{-11} \exp ((-1478,7 \pm 72,9)/T)$$

$$\text{DMP} \quad K=2,82 \times 10^{-11} \exp ((-1937,8 \pm 170,8)/T)$$

$$\text{DMF} \quad K=1,06 \times 10^{-11} \exp ((-1605,4 \pm 282,9)/T)$$

$$\text{DMP} \quad K=12,52 \times 10^{-11} \exp ((-2695,5 \pm 236,9)/T)$$

- ❖ Les graphiques représentés sur la **FigureII-3** sont relativement parallèles, et présentent une légère variation positive avec la température. Les droites d'Arrhenius concordant au NMP, au DMF et au DMA sont relativement parallèles certifiant des énergies d'activation relativement proches, à l'exception du DMP qui présente un Coefficient relativement élevé par rapport aux autres amides.



**FigureII-3** : Droites d'Arrhenius pour la réaction de NO<sub>3</sub> avec DMF, DMA, DMP et NMP

### III- 1 Le mécanisme réactionnel:

Une étude bibliographique est réalisée sur des systèmes réactifs similaires ou voisins des expériences. Afin d'inventorier les différentes espèces chimiques qui peuvent être mises en jeu dans le système réactif en se fondant sur les données de la littérature cinétiques et mécanistiques et aussi d'identifier les réactions chimiques qui peuvent se produire dans le milieu réactionnel.

Des simulations ont été élaborées à l'aide d'un programme cinétique pour décrire conformément l'évolution du milieu réactionnel. Ce modèle est présenté dans le **Tableau II- 3** comporte les réactions de formation de NO<sub>3</sub> et les réactions de consommation de NO<sub>3</sub>, et aussi les réactions secondaires prépondérantes.

Des simulations des expériences ont été effectuées afin de valider les paramètres cinétiques extraits directement à partir des signaux à 662 nm. Le modèle cinétique effectué détermine les réactions consommant le radical  $\text{NO}_3$ , réactions (III), (IV), (V), (VI), (XI), (XII) et (XV) et les réactions formant le radical  $\text{NO}_3$ , les réactions (I), (VII), les autres réactions secondaires prépondérantes. Les paramètres cinétiques ont été extraits de la littérature ou estimés par analogie avec des réactions similaires, à l'exception de celles pour les réactions (II), (III) et (XII). Les paramètres cinétiques de la réaction (III) ont été déterminés dans travail présent. Pour la réaction (II), la constante de vitesse est censée être égale à la réaction du chlore atomique avec l'amide déterminé par (Solignac *et al.*, 2005). Les paramètres cinétiques de la réaction (XII), ont été ajustés par simulation jusqu'à obtenir le meilleur accord entre l'expérience et les profils de densité optique calculés. On note que la limite la plus élevée de la constante de vitesse est fixée égale à  $k_0$  ( $k_0$  est la constante de premier ordre pour l'élimination des radicaux  $\text{NO}_3$  en l'absence des Amides).

### III-2 Les conditions initiales:

Les concentrations initiales des réactifs (F / amide /  $\text{HNO}_3$ ), la pression, la température et le temps de séjour. La concentration initiale de l'atome de Fluor est égale à la concentration initiale de  $\text{NO}_3$  (conversion totale des atomes de Fluor en  $\text{NO}_3$ ).

La concentration initiale de  $\text{NO}_3$  a été extraite à partir de la loi de Beer – Lambert

$$DO = l \sigma_{\text{NO}_3} NO$$

Avec:

- $D.O$  est la densité optique initiale à 662 nm,
- $\sigma_{(\text{NO}_3)}$  en ( $\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ ) est la section efficace du radical  $\text{NO}_3$  concordant à un maximum d'absorption de  $\text{NO}_3$  ( $\sigma_{(\text{NO}_3)} = 2,10 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$  à 662 nm et à température ambiante (Wayne *et al* (1991b)),
- $l$  (cm) est la longueur optique (56 cm).

**TableauII-3 : Schéma réactionnelle utilisé dans l'expérimentale**

	Réaction	Constante de Vitesse <sup>a</sup>	Référence
(I)	$\text{HNO}_3 + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{NO}_3$	$6,0 \times 10^{-12} e^{790/RT}$	<i>Atkinson et al 2001</i>
(II)	$\text{F} + \text{amide} \rightarrow \text{P}_1$	$4,89 \times 10^{-11}$	<i>b</i>
(III)	<b>NO3 +amide → P<sub>2</sub></b>		<b><i>El Dib et al</i></b>
(IV)	$\text{F} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{FO} + \text{NO}_2$	$3,1 \times 10^{-11}$	<i>Rahman et al (1988)</i>
(V)	$\text{NO}_3 + \text{FO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{FO}_2$	$1,0 \times 10^{-12}$	<i>Rahman et al (1988)</i>
(VI)	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$1,9 \times 10^{-12} (\text{T}/298\text{K})^{0,20}$	<i>Atkinson et al (2004)</i>
(VII)	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$1,33 \times 10^{-3} (\text{T}/298)^{-3,50} e^{-21860/RT}$	<i>Atkinson et al (2004)</i>
(VIII)	$\text{NO}_2 + \text{F} \rightarrow \text{FONO}$	$2,01 \times 10^{-10}$	<i>Atkinson et al (1989)</i>
(IX)	$\text{FO} + \text{FO} \rightarrow \text{F} + \text{F} + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^{-11} (\text{T}/298)^{0,85}$	<i>Bedzhanyan et al (1993)</i>
(X)	$\text{FO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{FONO}_2$	$2,01 \times 10^{-11}$	<i>Atkinson et al (1989)</i>
(XI)	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$8,5 \times 10^{-13} e^{-4870/RT}$	<i>DeMore et al (1997)</i>
(XII)	$\text{NO}_3 + \text{parois} \rightarrow \text{P}_3$		<i>b</i>
(XIII)	$\text{NO} + \text{FO} \rightarrow \text{F} + \text{NO}_2$	$8,2 \times 10^{-12} e^{0,6/RT}$	<i>Atkinson et al (2001)</i>
(XIV)	$\text{F} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FO}_2$	$1,2 \times 10^{-10}$	<i>Atkinson et al (1997)</i>
(XV)	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1,6 \times 10^{-3}$	<i>Johnston et al (1986)</i>

<sup>a</sup>  $\text{Cm}^3 \text{molecul}^{-1} \text{s}^{-1}$  pour les réactions biomoléculaires et  $\text{s}^{-1}$  pour les réactions unimoléculaires. <sup>b</sup> valeur estimée.

## IV- Discussion

Les concentrations de ces réactifs (Amides) sont déterminées in situ par voie optique durant l'expérience. Les précisions de ces mesures dépendent essentiellement:

- ✓ des mesures de la densité optique à 220 nm. Sa variation ne dépasse pas 10% à chaque expérience.
  - ✓ des sections efficaces des amides à 220 nm. L'incertitude de ce paramètre est évaluée à 15% (*Chakir et al., (2005)*).
- La constante apparente  $k_{ap}$  de pseudo premier ordre est déterminé à partir des signaux à 662 nm. Son incertitude est liée à:
- ✓ l'allure des signaux ( $D.O_{662}=f(t)$ ). Plus le signal est bruité plus l'incertitude sur  $k_{ap}$  est grande. (erreur estimée à moins de 5%, le rapport signal sur bruit étant élevé)
  - ✓ la méthode utilisée pour « fitter » le signal. Les expériences sont fittées à l'aide de l'algorithme *Levenberg-Marquardt* pour obtenir la constante de vitesse apparente avec une incertitude de l'ordre de 2%.

Jusqu'à présent, il n'existe aucune donnée cinétique dans la littérature concernant la réaction de DMF, DMP et DMA avec  $NO_3$ . Le travail de Gisel et al. présente la première étude cinétique de ces amides avec le radical nitrate. Seulement la cinétique de la réaction de NMP avec le radical  $NO_3$  a été étudiée (*Aschmann et al., (1999)*) en utilisant une méthode cinétique relative (FP-RF) à température ambiante. La valeur de la constante de vitesse est de  $(12,6 \pm 0,4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  est adéquat à celle déterminée dans cette étude  $(14,9 \pm 2,0) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  avec un écart d'environ 15%. L'origine de cet écart est d'ordre expérimental. Par contre, il n'existe pas de données cinétiques de la réaction de  $NO_3$  avec le NMP à d'autres températures.

#### IV- Mécanisme

L'ordre de grandeur des constantes de vitesse est relativement élevé ( $> 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Par contre, ces réactions présentent une énergie d'activation proportionnellement faible ( $E_a/R$  varie de 1478,7 à 2695,5K) due à la dépendance en température conjuguée avec les données obtenues par (*Aschmann et al., (1999)*), lors des études mécanistiques de la réaction de  $\text{NO}_3$  avec NMP. Les réactions débutent par la formation d'un adduit  $\text{NO}_3$ -amide:



Où  $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

Dans le cas de NMP, la réaction se déroule de la manière suivante:



où  $R = \text{CH}_3$

Suite à cette addition se produit l'arrachement d'un atome d'H.

Les travaux de (*Aschmann et al., (1999)*) et (*Solignac, (2005)*), montrent que l'arrachement peut se faire sur tous les sites contenant un atome H. Mais le site d'attaque le plus probable est le groupement méthyle lié à l'atome d'azote. Cela a été prouvé par (*Solignac, (2005)*) lors de l'étude mécanistique des réactions des amides avec OH.

En plus de ce mécanisme (adduit-arrachement), il peut y avoir un arrachement direct d'autant plus facile que l'hydrogène est labile, ce qui est le cas de l'H du groupement  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$  du DMF (la réaction entre le DMF et OH (*Solignac, (2005)*)), cette voie réactionnelle peut se faire avec une probabilité aussi majeure que l'arrachement d'un atome d'hydrogène des deux groupements méthyles liés à l'atome d'azote.

#### IV-1- Effet de la structure

Les constantes de vitesse obtenues augmentent selon l'ordre suivant: DMP ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ ) < DMF ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ) ~ DMA ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ ) < NMP ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ ). Le NMP est le seul composé cyclique étudié, il réagit plus vite que les autres amides.

Une faible différence de réactivité entre le DMA et le DMF, par contre ils sont plus réactifs que le DMP d'un facteur ~ de 3 à température ambiante.

Dans les amides étudiés, la présence d'une liaison hydrogène entre le groupement méthyle lié à l'azote et le groupement carbonyle stabilise plus ou moins la molécule.

La présence d'un groupe éthyle (dans le DMP) adjacent au groupe carbonyle stabilise cette liaison par un effet Mésomère donneur. Cela rend plus difficile l'abstraction d'hydrogène du groupe méthyle lié à l'Azote. Cette stabilisation montre la plus faible réactivité du DMP vis-à-vis de  $\text{NO}_3$  par rapport au DMA et au DMF qui possèdent respectivement un groupement méthyle et un atome H à la place de l'éthyle. Par ailleurs, la présence du cycle dans le NMP implique un affaiblissement de la liaison hydrogène. Cela expliquerait la plus grande réactivité entre le NMP et  $\text{NO}_3$  par rapport aux autres amides.

#### IV-2. Comparaison avec les aldéhydes et les cétones correspondants

En outre, la réactivité entre  $\text{NO}_3$  les amides étudiés est considérablement supérieure à celle des cétones et des aldéhydes correspondants (*Glasius et al. (1997)* et *Calvert et al. (2002)*), montrant respectivement l'effet d'activation de l'atome d'azote :

$\text{NO}_3 + \text{DMA}$  ( $k_{\text{DMA}} = 4,9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (*Gisel et al.*)) et  $\text{NO}_3 + 3\text{-methyl butanone}$  ( $k_{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3} < 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (*Glasius et al., (1997)*). La différence due au remplacement de l'atome C par un atome N augmente la constante de vitesse d'un facteur 100. En effet la présence d'un atome d'azote entraîne un effet activant sur le processus. Cet effet est aussi observé dans le DMF.

Une augmentation de la constante de vitesse d'un facteur de 3 est observée dans la réactivité de DMF et celle de l'aldéhyde (l'isobutanal) vis à vis du radical  $\text{NO}_3$ :

( $k_{\text{DMF}} = 4,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (*El Dib et al.*),  $k_{\text{C}_3\text{H}_7\text{-CHO}} = 1,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (*Martinez et al., (2002)*)).

Afin d'étudier l'effet du groupe carbonyle sur la réactivité des amides avec le  $\text{NO}_3$ , il est important d'étudier la réactivité des amines correspondantes par rapport à  $\text{NO}_3$ . Cependant, aucune étude n'a été réalisée sur la réactivité de  $\text{NO}_3$  avec les amines.

Les études concernant la réaction de l'hydroxyle et les amides (*Solignac et al., 2005*) dévoilent que le groupe carbonyle a un effet de désactivation sur la réactivité avec les amides, par conséquent, dans le cas de  $\text{NO}_3$ , on peut s'attendre à la même conclusion.

### IV-3 Implications atmosphériques

La vie troposphérique en vue des réactions avec des oxydants atmosphériques a été estimés selon l'équation :

$$\zeta = 1/k[X]$$

Où  $[X]$  est la concentration moyenne du radical oxydant, et  $k$  est le coefficient de vitesse pour la réaction de amide avec l'oxydant.

Les constantes de vitesse obtenues peuvent être combinées avec la moyenne concentration troposphérique des radicaux  $\text{NO}_3$ , pour évaluer le processus majeur de perte atmosphérique de ces Amides et leur durée de vie dans l'atmosphère. Dans le **tableau II-3**, les durées de vie des amides étudiés et les radicaux  $\text{NO}_3$  sont calculés et comparés aux radicaux  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$  et  $\text{O}_3$  trouvés dans la littérature. Les durée de vie atmosphérique des amides par rapport au  $\text{OH}$  et  $\text{Cl}$  ont été dérivés en utilisant les données cinétiques rapporté par *Aschmann et Atkinson (1999)*, *Koch et al. (1997)* et *Solignac et al. (2005)*.

Les calculs ont été effectués en utilisant une concentration moyenne sur 12 h de nuit de  $\text{NO}_3$  égale à  $5 \times 10^8$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  (*Atkinson, (2003)*) et une concentration moyenne sur 12 h de journée d' $\text{OH}$  égale à  $2 \times 10^6$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  (*Aschmann et al, (1999)*), une concentration de  $\text{Cl}$  égale à  $1 \times 10^5$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  correspondant à un matin dans les régions côtières (*Spicer et al., (1998)*) et une concentration de  $\text{O}_3$  égale à  $7 \times 10^{11}$  molécule  $\text{cm}^{-3}$  (*Logan, (1985)*) pour estimer la vie troposphérique.

**Tableau II-4** : Durées de vie des amides vis à vis des différents oxydants

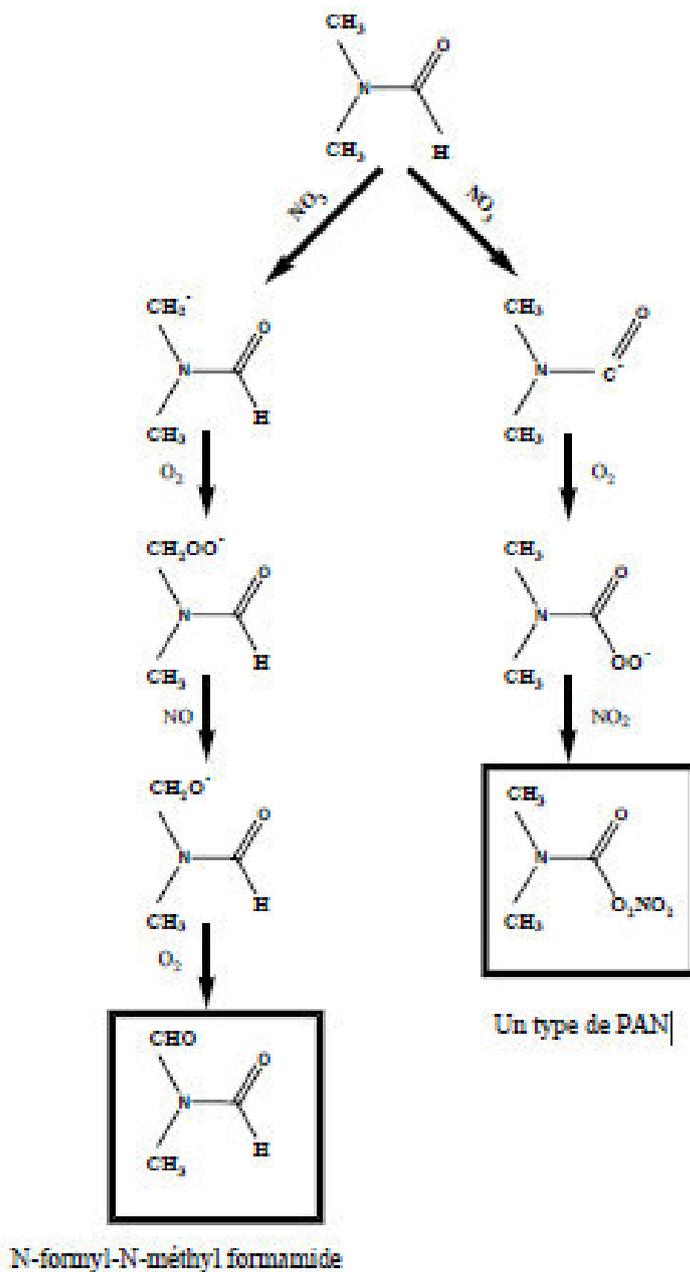
Composé	$\zeta(\text{amide})\text{NO}_3^d$	$\zeta(\text{amide})\text{OH}$	$\zeta(\text{amide})\text{Cl}$	$\zeta(\text{amide})\text{O}_3$
NMP	~3,4h	~ 6,5 h <sup>a</sup>	/	>165 jours <sup>a</sup>
DMA	~11,3h	~ 7 h <sup>b</sup>	~ 11h <sup>b</sup>	/
DMF	~12,4h	~ 10 h <sup>b</sup>	~ 15h <sup>b</sup>	/
DMP	~35h	~ 8 h <sup>c</sup>	/	/

<sup>a</sup> *Aschman et al., (1999)* ; <sup>b</sup> *Solignac et al.,* ; <sup>c</sup> *Koch et al., (1997)* ; <sup>d</sup> *Gisel et al.*

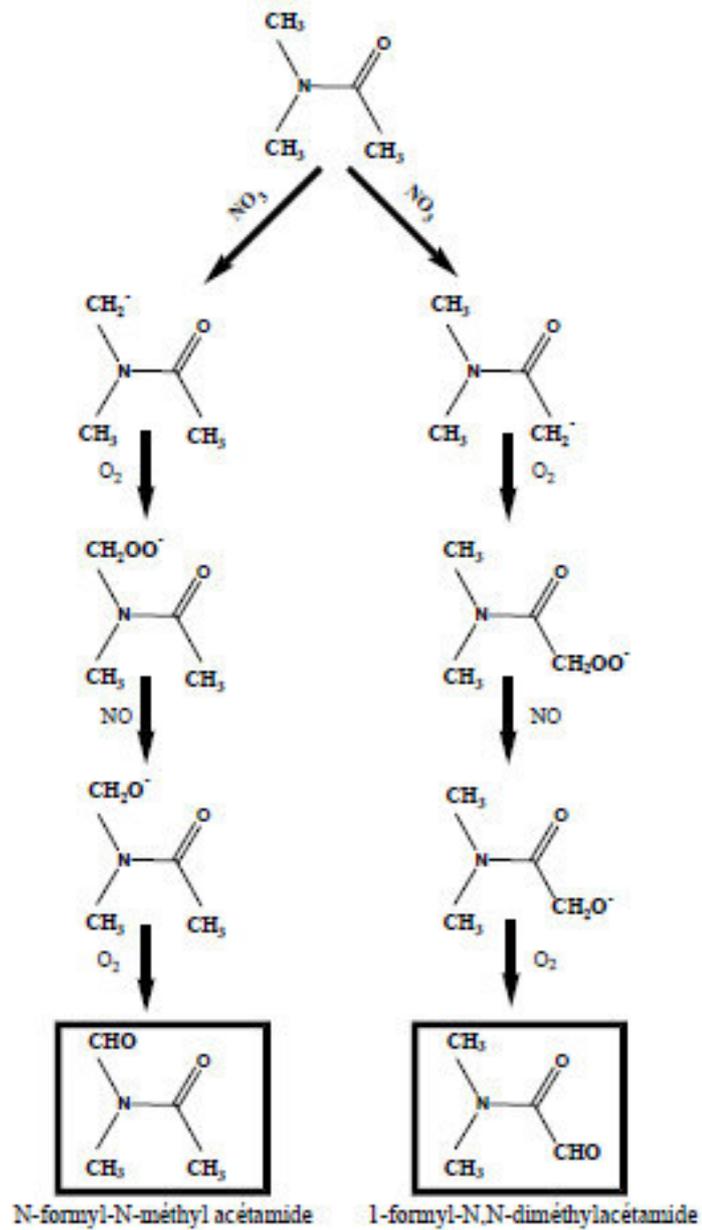
Les données cinétiques montrent que la réaction nocturne de radicaux NO<sub>3</sub> avec des amides est une dégradation majeure pour les amides, et compétitive avec leur processus de dégradation atmosphérique en raison de leur réaction avec les radicaux OH et avec les atomes Cl dans les émissions de chlore. Toutes ces réactions ont une courte durée de vie (quelques heures). Ces de courtes durées indiquent que les amides subiront une dégradation contribuant à la formation de polluants secondaires. Les autres processus de dégradation, tels que la réaction avec O<sub>3</sub> (*Aschmann et Atkinson, 1999*) et Photolyse (*Chakir et al., 2005*) sont négligeables. Cependant, la photolyse des amides a été étudiée par (*Chakir et al., (2005)*), les résultats ont montré que la photolyse est un processus de dégradation négligeable de ces amides dans la troposphère parce que leurs sections efficaces au-delà de 260 nm sont très faibles ( $\leq 1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ ).

En s'appuyant sur les études effectuées dans la littérature (*Ashammnn et al., (1999)*, *Solignac et al., (2005)*, *Koch et al., (1997)*) sur les quatre amides, nous présentons ci-dessous le mécanisme troposphérique de dégradation des amides avec les produits secondaires stables attendus. La majorité des produits secondaires sont des composés multifonctionnels.

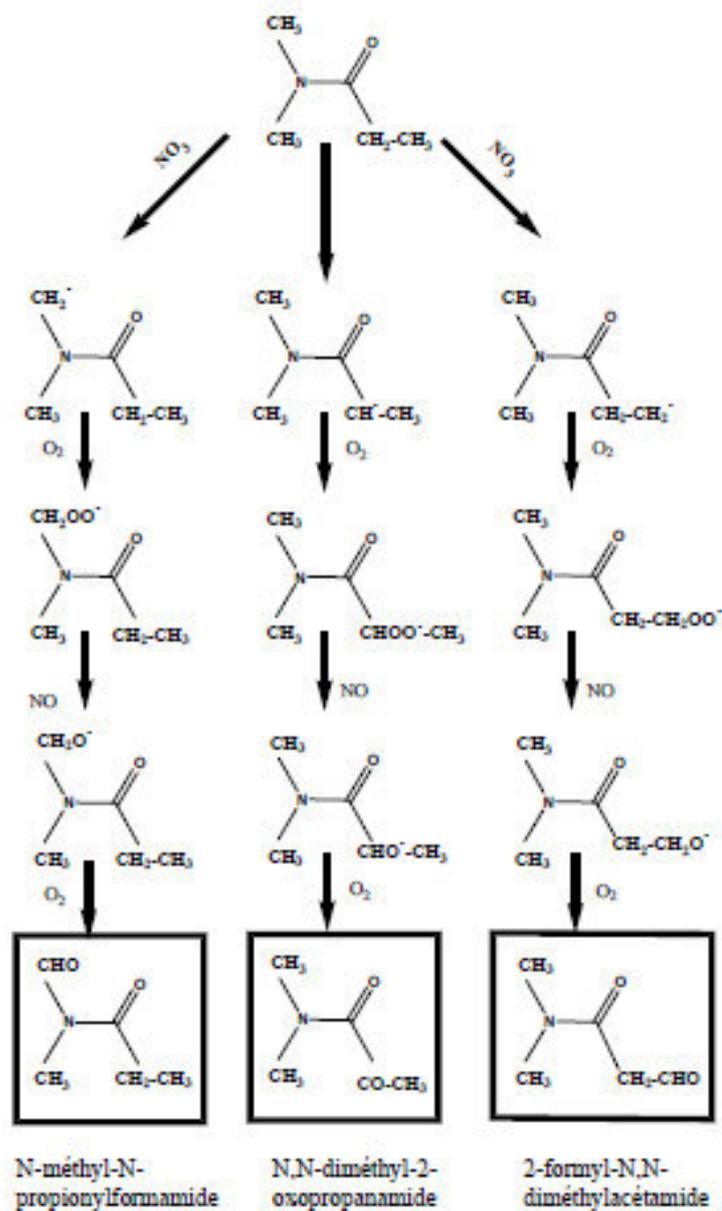
**(Figures II 4-7).**



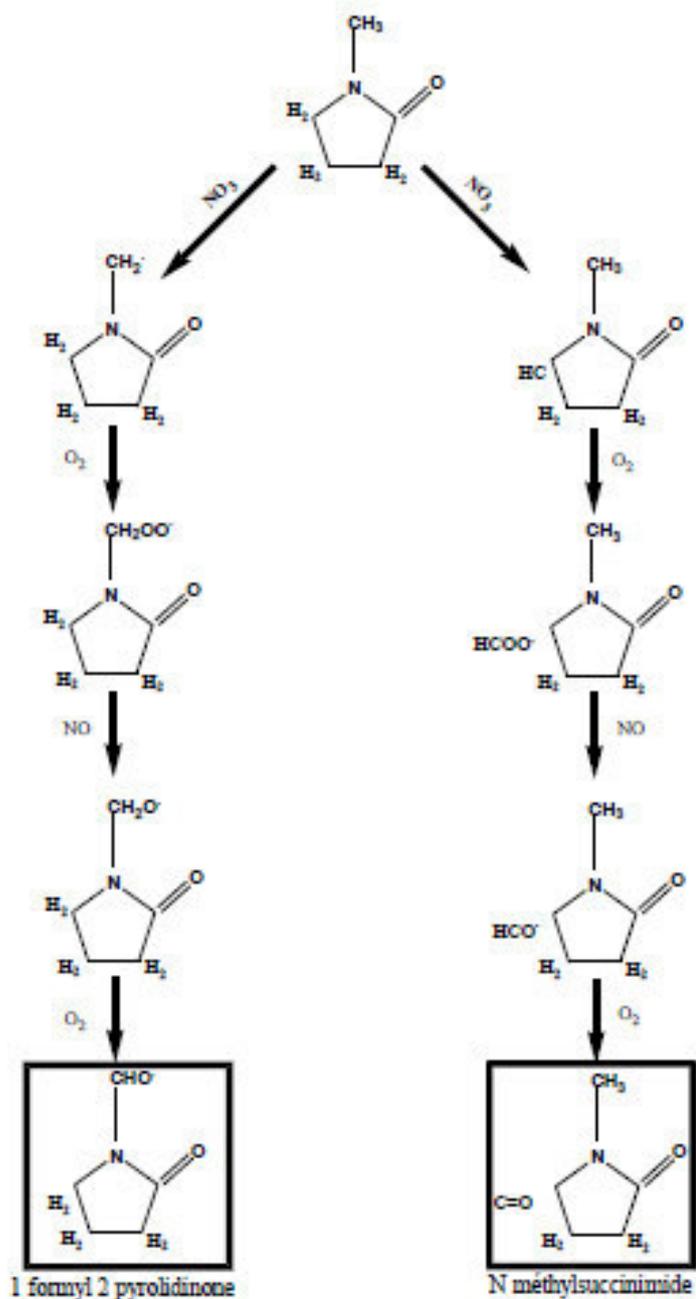
FigureII-4 : Le mécanisme de DMF et les produits secondaires (El Dib et al.)2007



FigureII-5 : Le mécanisme de DMA et les produits secondaires (El Dib et al..)2007



FigureII-6 : Le mécanisme de DMP et les produits secondaires (El Dib et al.)2007



FigureII-7 : Le mécanisme de NMP et les produits secondaires (El Dib et al.)2007

## V. Conclusion

Les données cinétiques de la réaction d'une série d'amides avec des radicaux  $\text{NO}_3$  sont inférieures à leurs réactions avec des radicaux OH et des atomes Cl et sensibles à la structure de l'amide. Dans tous les cas, les énergies d'activation sont positives et le mécanisme devrait procéder par une abstraction globale de l'atome-H (addition suivie d'une abstraction d'atomes H).

Les durées de vie atmosphériques des amides ont été calculées par rapport à  $\text{NO}_3$  en utilisant des constantes de vitesse à température ambiante, en combinaison avec des concentrations moyennes de radical  $\text{NO}_3$  dans la troposphère. Ces durées de vie permettent d'évaluer l'importance absolue et relative du radical  $\text{NO}_3$  pour ces composés émis. Les données cinétique montrent que la réaction de  $\text{NO}_3$  avec les amides est un processus de dégradation important durant la nuit pour les amides et que ce processus est concurrentiel avec leur dégradation nocturne en ce qui concerne les radicaux OH et leur dégradation dans les zones où les émissions industrielles de chlore.

Ce travail est la première étude cinétique sur la réaction des radicaux  $\text{NO}_3$  avec une série d'amides dans le domaine de température: 277 – 353 K. Une étude mécanistique détaillée serait nécessaire pour comprendre et valider le mécanisme de la réaction du radical nitrate avec ces amides et l'effet de la température sur ce mécanisme.

# CHAPITRE III

## Etude théorique et Méthode de Calcul

La Chimie Quantique sert à donner des informations précises sur les propriétés moléculaires et électroniques du système moléculaire afin d'étudier les processus et les propriétés chimiques. La taille du système, la problématique et les moyens de calcul disponibles exigent le choix de la méthodologie à employer.

Les méthodes semi-empiriques de chimie quantique sont fondées sur un formalisme Hartree-Fock, mais dérivent à de nombreuses approximations et utilisent des paramètres résultant de données empiriques. Elles sont très essentielles en chimie pour résoudre de grands ensembles moléculaires dans lesquels une méthode Hartree-Fock pure sans approximations est trop coûteuse. L'utilisation de paramètres empiriques peut accéder aux effets de corrélation dans les méthodes employées.

Les méthodes semi-empiriques remplacent parfois les méthodes empiriques dont la partie à deux électrons du hamiltonien n'est pas incluse de manière explicite. Pour les systèmes à électrons  $\pi$ , il s'agit de la méthode de Hückel présentée par Erich Hückel, et pour tous les systèmes d'électrons de valence, la méthode de Hückel étendue fondée par Hoffmann. Les méthodes de résolution sont classées en :

- méthodes empiriques
- méthodes semi empirique
- méthodes ab -initio
- méthodes DFT

Pour de petites molécules, la certitude des solutions de l'équation de Schrödinger concurrence l'exactitude des résultats expérimentaux. Mais, ces calculs précis ab-initio ou DFT demandent un énorme temps de calcul et sont donc exclusivement appropriés aux systèmes moléculaires qui ont une petite ou moyenne taille.

Dans ce chapitre nous nous sommes attachés à présenter, les méthodes de la chimie théorique qui ont été adaptées à l'étude du mécanisme et de la cinétique des réactions des amides avec les oxydants atmosphériques

### III. 1 Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)

Les méthodes DFT (Density Functionnal Theory), sont souvent contribuer comme des méthodes HF et post HF pour la détermination de la structure électronique moléculaire (ou autre). Elles sont engendrées sur des équations différentielles dans lesquelles l'énergie est calculée en fonction de la densité électronique totale (En DFT, l'énergie totale est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde.). La densité totale est exprimée à partir d'un déterminant de Slater, ce qui nécessite une base convenable d'orbitales atomiques. Les électrons sont considérés comme un gaz homogène (LDA: Local Density Approximation). Des corrections de gradient, ainsi que 'd'améliorations des méthodes d'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation ont attribué plusieurs formes. Les méthodes DFT peuvent être extrêmement définies pour un coût de calcul faible. Le défaut important est, contrairement aux méthodes *ab\_ initio* classiques, qu'il n'existe pas de procédé systématique d'amélioration des méthodes par correction de la forme de la fonctionnelle

Dans les méthodes mixtes, l'énergie d'échange d'HF est usée. Ces méthodes sont souvent en collaboration aux paramètres empiriques dans l'expression de l'hamiltonien. Suivant le package Gaussian (G03-G09) leur identification est BP86 et BP91, et aussi B3LYP. La B3LYP est principalement considérée comme une méthode mixte très utile pour les calculs des chimistes. en effet l'énergie d'échange est calculée par la " méthode de Becke à 3 paramètres" et la corrélation par la méthode de *Lee, Yang et Parr (Lee et al., 1988)*.

La performance des calculs de DFT est voisine de celle de MP2 avec une durée de calcul plus courte, cependant, ils décrivent mal quelques interactions à longue distance telle que la liaison hydrogène. Leurs aptitudes évoluent avec la dimension de la base d'OA mais arrivent plus vite à une valeur similaire aux les méthodes HF et post HF classique (*patrick chaquin ellipses, 2000*)

Le fondement de la méthode DFT est engendré par le théorème de à *Hohenberg et Kohn (Hohenberg, et Kohn, W.,1964)* qui ont prouvé que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont totalement résolues par sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

Donc il est très clairement que l'énergie se présente comme une fonctionnelle de la densité, (fonctionnelle inconnue du fait de l'incompétence de résoudre précisément un problème à plusieurs électrons.)

*Kohn et Sham (Kohn et Sham, (1965))* ont évolué à la densité le principe variationnel, en considérant que la fonction  $\rho(\vec{r})$  exacte coïncide au minimum de l'énergie, ce qui permet la recherche d'évaluer l'énergie, et avoir des résultats approchées, une analyse de celle-ci selon un terme d'énergie cinétique, un terme d'interaction coulombienne des électrons entre eux et avec les noyaux et un terme supplémentaire combinant les contributions liées aux effets d'échange et de corrélation, la difficulté entraîne à la recherche d'une expression approchée pour évaluer le terme d'échange-corrélation à partir de la densité qui transforme en une fonctionnelle de la densité *Malick, D et al(1998),(Rivalet al..1999)*

**III. 1. 1 Méthode de Kohn-Sham**

L'énergie est présentée comme suit en termes d'énergie cinétique  $T$ , d'énergie potentielle noyaux-électrons  $V_{Ne}$  et électrons-électrons  $V_{ee}$ , tous fonctionnelles de  $\rho$ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{III.1}$$

Seulement, le deuxième terme s'analyse facilement : la charge d'un volume élémentaire de

Coordonnée  $r_1$  étant  $\rho(r_1)dv_1$ , on a:

$$V_{Ne}[\rho] = \int \sum_{i,k} \frac{z_k \rho(\vec{r}_1) dv_1}{R_{iK}} \tag{III.2}$$

Par contre les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut être exprimé sous la forme de la répulsion de deux charges  $\rho dv$  placées en deux points distants de  $r_{12}$ , soit :

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (\text{III.3})$$

Cependant ,ce terme entraine autres inconvénients, pas de corrélation, puisque le produit des densités de probabilité doit être modulé en fonction de  $r_{12}$ .

L'énergie d'échange n'y est pas incluse. Tous les électrons adhèrent à la densité totale, en outre un électron a une certaine densité en  $r_1$  et en  $r_2$ , et interagit avec lui-même (self interaction). Selon la méthode désignée par *Kohn-Sham*, la densité est exposée fréquemment en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (mono électroniques). Ces orbitales de *Kohn-Sham* ne sont pas semblables aux orbitales HF. Ces orbitales font appartiens d'un système irréel d'électrons sans interaction, mais possèdent la même densité que le système réel. Ce qui permet de calculer sans approximation les termes  $V_{Ne}$  et  $J$ . L'énergie cinétique de ce système, comme l'opérateur associé et mono électronique est:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \quad (\text{III.4})$$

Mais elle n'est pas équivalente à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est rassemblé dans un terme  $E_x$  'échange-corrélation, en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int \sum_{i,k} \frac{z_k |\varphi_i(r_1^{\rightarrow})|^2}{R_{ik}} dv_1 + \sum_{i,j>i} \iint_{\infty} \left( |\varphi_i(r_1^{\rightarrow})|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(r_2^{\rightarrow})|^2 \right) dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(r^{\rightarrow})] \quad (\text{III.5})$$

Le terme d'échange-corrélation doit appartenir explicitement à  $r_1$  et  $r_2$ . Son expression dessine l'importante difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été présentées. Une méthode itérative est donc usée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée. (P. Chaquin (LCT-UPMC) *Pratique de la Chimie Théorique*).

### III. 1. 2 L'approximation de la densité locale

L'approximation LDA (Local Density Approximation), dont la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r^{\rightarrow}) \varepsilon_{xc}(\rho(r^{\rightarrow})) dv \quad (\text{III.6})$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) porte le nom de LSD

(Local Spin Density). La fonctionnelle d'échange-corrélation concessif les densités  $\alpha$  et  $\beta$

Sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int \rho(r^{\rightarrow}) \varepsilon_{xc}(\rho_{\alpha}(r^{\rightarrow}), \rho_{\beta}(r^{\rightarrow})) dv \quad (\text{III.7})$$

Les mots-clés semblable dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes donnent fréquemment suffisamment de meilleures propriétés moléculaires en ce qui concerne la géométrie, et les fréquences, par contre **elles donnent habituellement de très mauvaises résultats énergétiques comme les énergies de liaison.** (P.chaquin (LCT-UPMC) *pratique de la chimie théorique*)

### III. 1. 3 Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides

Afin de minimiser les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé examine des fonctions d'échange-corrélation dépendant non exclusivement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dv \quad (\text{III.8})$$

Habituellement, la partie d'échange est la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de *Lee, Yang et Parr* (LYP) ou celle de *Perdew-Wang* (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où les identifications sont BLYP, BPW86 et BPW91. Finalement, la méthode HF désignait correctement l'énergie d'échange, par contre des méthodes hybrides sont basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus utilisée est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP qui utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour recalculer les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être aussi les fonctionnelles PW91 et PW86.

### III. 2 Méthodes composites CBS-QB3

Les méthodes composites de chimie quantique CBS étendues par *Petersson et ses collaborateurs* (*Petersson et al., 1991*), dont l'objectif est d'avoir une précision **par combinaison des résultats de plusieurs calculs**. Cette combinaison est formée de méthodes d'un haut niveau théorique avec une base étreécie, et de méthodes d'un niveau théorique plus bas avec une base plus étendues. Habituellement elles servent à calculer des quantités thermodynamiques comme, les enthalpies de formation  $\Delta_f H$ , les énergies d'atomisation  $D_0$ , les énergies d'ionisation  $E_i$  et les affinités électroniques  $A_p$ . Les méthodes composites CBS disposent des ressemblances avec les méthodes G2 et G3 toutefois elles renferment une étape d'extrapolation  $MP_n$ .

### III. 2. 1 Description de la méthode CBS-QB3

L'objectif à atteindre par les méthodes composites est d'obtenir une précision chimique essentielle aux calculs quantitatifs  $\sim 1-2$  kcal/mol. Dans le calcul ab-initio des grandeurs thermodynamiques sont résultat de l'approximation consistant à retrancher la base. Les méthodes CBS (*Complete Basis Set*) arrachent leur principe de cette observation. Quand l'on augmente l'ordre de développement dans le calcul de la corrélation électronique (successivement HF, MP2, MP4, etc.) les contributions individuelles à l'énergie totale s'abaissent pour chaque ordre, malgré cela, le coût de calcul augmente très vite. Fondé sur ce comportement, la théorie CBS sert à utiliser des bases de plus en plus petites à mesure que le niveau de théorie augmente. Les modèles CBS tirent aussi du comportement convergent asymptotique des orbitales naturelles afin d'extrapoler les résultats obtenus avec une base finie à une base complète étendue –infinie-(*Ochterski et al., 1996*). De ce fait la méthode CBS-QB3 assemble certains niveaux de calculs, avec une optimisation de géométrie et un calcul de fréquences parvenus de calcul DFT avec une base étendue, un calcul d'énergie au niveau MP2 avec une base moyenne (*c'est également au niveau de calcul MP2 que la base est extrapolée à la limite d'une base complète infinie*) et des calculs d'ordres augmenté (CCSD(T) et MP4SDQ) avec des bases de tailles inférieures.

Les étapes distinctes de la méthode CBS-QB3 ont été optimisées pour représenter avec une précision des propriétés expérimentales de molécules connues, le détail de ces étapes de calcul est présenté ici :

- ✓ Opt Freq / Optimisation de la géométrie et un calcul de fréquences au niveau B3LYP/6-311G++ (2d, dp). On note que les valeurs des fréquences sont modérées par un facteur 0.99 acceptant d'obtenir des valeurs de l'énergie de point zéro (ZPE) plus voisines des valeurs expérimentales. Toutes les autres étapes de calcul sont appliquées sur la géométrie optimisée au niveau B3LYP/CBSB7 qui est fixée.

La signification (2d, pd) désigne que 2 fonctions de type *d* sont additionnées à la base pour les éléments de la seconde ligne de la classification périodique des éléments (Na - Ar) et une fonction de polarisation de type *d* est ajoutée pour les éléments de la première ligne (Li -Ne). La fonction de type *p* représente les fonctions de polarisation additionnée à la base pour les hydrogènes. On peut aussi nommer la base 6-311G (2d, pd) par la base CBSB7.

- ✓ Un calcul d'énergie au niveau du calcul MP2/CBSB3. L'application CBS est appliquée à ce niveau de calcul.

```
#P Geom=AllCheck Guess=Read SCRF=Check MP2/CBSB3 CBSExtrap=(NMin=10,Mi
nPop)
```

- ✓ Un calcul d'énergie au niveau MP4SDQ/CBSB4

-----

```
#P Geom=AllCheck Guess=Read SCRF=Check MP4SDQ/CBSB4
```

-----

```
1/29=7,38=1,40=1,46=1/1;
```

```
2/40=1/2;
```

```
3/5=13,11=9,16=1,25=1,30=1,70=2/1,2,3;
```

```
4/5=1/1;
```

```
5/5=2,38=6/2;
```

```
8/6=3,9=120000,10=1,27=8053063680/1,4;
```

```
9/5=4,6=200,27=8053063680/13;
```

```
6/7=2,8=2,9=2,10=2/1;
```

```
99/5=1,9=1/99;
```

```
Leave Link 1 at Tue May 3 15:39:58 2011, MaxMem= 2147483648 cpu: 0.8
```

```
(Enter /opt/Gaussian/g03/1101.exe)
```

-----

```
Title Card Required
```

-----

```
Z-Matrix taken from the checkpoint file:
```

```
dmaoh5.chk
```

```
Charge = 0 Multiplicity = 2
```

- ✓ Un calcul d'énergie au niveau CCSD(T)/6-31+G(d).

%chk=dmaoh5.chk

%rwf=.,-1

%mem=16gb

%nproc=8

-----  
 # freq ub3lyp/6-311++g(2d,pd) guess=save geom=connectivity  
 -----

Dmaoh5

N

C	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
C	1	B5	2	A4	3	D3	0
H	6	B6	1	A5	2	D4	0
H	6	B7	1	A6	2	D5	0
H	6	B8	1	A7	2	D6	0
O	2	B9	1	A8	3	D7	0
H	3	B10	1	A9	2	D8	0
C	2	B11	1	A10	3	D9	0
H	12	B12	2	A11	1	D10	0
H	12	B13	2	A12	1	D11	0
H	12	B14	2	A13	1	D12	0
O	3	B15	1	A14	2	D13	0
H	16	B16	3	A15	1	D14	0

--link1--

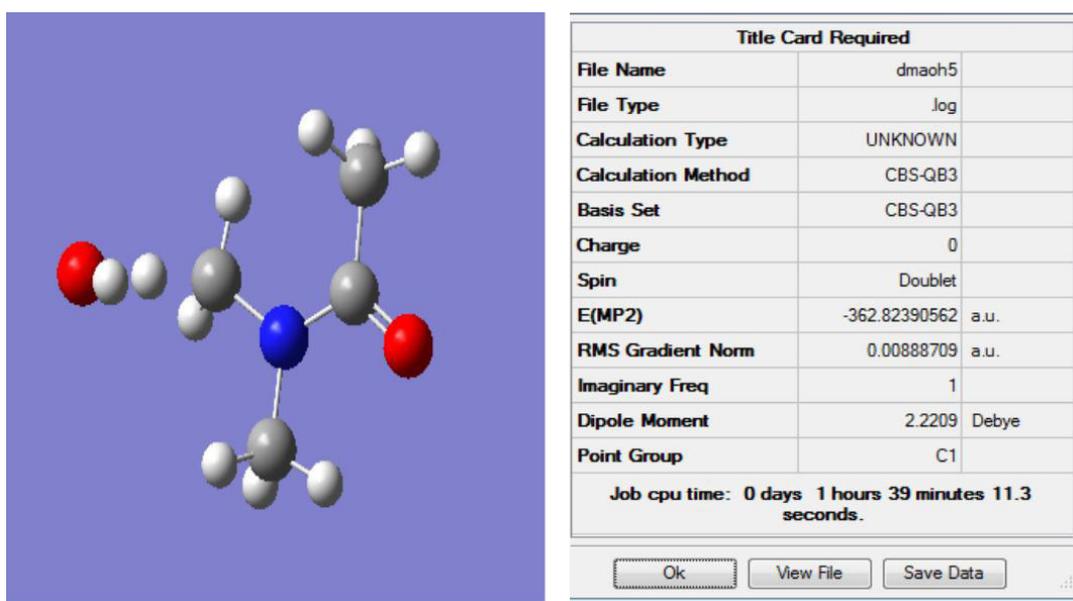
%chk=dmaoh5.chk

%rwf=./,-1

%mem=16gb

%nproc=8

#p cbs-qb3(startmp2)ccsd=maxcyc=200 guess=(read,save) geom=allcheck



**FigureIII-1** : résultat de la réaction de DMA+OH obtenue au niveau B3LYP/6-311G++ (2d, dp) par logiciel *Gaussian 03* [Frisch et al., 2003].

\*\*\*\*\*

Gaussian 03: IA64L-G03RevD.02 1-Mar-2006

3-May-2011

\*\*\*\*\*

%chk=dmaoh5.chk

%rwf=./,-1

%mem=16gb

%nproc=8

Will use up to 8 processors via shared memory.

Default route: MaxDisk=60GB

```
-----
#p cbs-qb3(startmp2)ccsd=maxcyc=200 guess=(read,save) geom=allcheck
-----
```

Temperature= 298.150000 Pressure= 1.000000

E(ZPE)= 0.133147 E(Thermal)= 0.143003

E(SCF)= -361.490434 DE(MP2)= -1.333471

DE(CBS)= -0.135389 DE(MP34)= -0.067893

DE(CCSD)= -0.043310 DE(Int)= 0.043522

DE(Empirical)= -0.066670

CBS-QB3 (0 K)= -362.960498 CBS-QB3 Energy= -362.950642

CBS-QB3 Enthalpy= -362.949698 CBS-QB3 Free Energy= -362.996170

On tire l'énergie totale CBS-QB3 à partir de :

$$E(CBS - QB3) = E(MP2) + \Delta E(CBS) + \Delta E(MP4) + \Delta E(CCSD(T)) + \Delta E(ZPE) + \Delta E(emp) + \Delta E(CBS - int) + \Delta E(spin) \quad (III.9)$$

Avec  $\Delta E(CBS)$  est obtenu par le processus d'application CBS,

$$\Delta E(MP4) = E(MP4/6 - 31^+ G(d(f), p)) - E[MP2/6 - 31^+ G(d(f), p)] \quad (III.10)$$

et

$$\Delta E(CCSD(T)) = E[CCSD(T)/6 - 31^+ G^*] - E[MP4SDQ/6 - 31^+ G^*] \quad (III.11)$$

A partir du calcul de fréquence au niveau B3LYP/CBSB7, on obtient l'énergie de point zéro,  $\Delta E(ZPE)$ . Cette dernière est pondérée par un facteur de 0,99.  $\Delta E(emp)$  désigne le terme de correction empirique d'ordre supérieur, il est déterminé par :

$$\Delta E(emp) = -5,79mE_H \sum_{i=1}^{n_\alpha} \left[ \sum_{\mu=0}^{N_{virtuelles}} \Gamma_{\mu ii} \right] |S|_{ii}^2 \quad (III.12)$$

Avec

- $5,79mEH$  est un paramètre empirique déterminé par (Montgomery et al., 1999) ( $mEH$  signifie milihartree, avec 1 Hartree = 627,5095 kcal/mol).
- $|S|_{ii}^2$  est la valeur absolue de l'intégrale de recouvrement entre les orbitales de type  $\alpha$  et  $\beta$  similaires :

$$|S|_{ii} = \int |\psi_i^\alpha \psi_i^\beta| d\tau \quad (III.13)$$

- la quantité  $\left[ \sum_{\mu=0}^{N_{virtuelles}} \Gamma_{\mu ii} \right]^2$  est appelé facteur d'interférence, il est déterminé comme le carré de la trace de la fonction d'onde de premier ordre. Le terme de correction empirique d'ordre supérieur est utilisé pour compenser les erreurs déduites de l'utilisation de petites bases dans les équations (III.10) et (III.11).

Le terme  $\Delta E$  (CBS-int) corrige les termes d'ordre supérieur dans la théorie des perturbations pour des états quasi dégénérés.  $\Delta E$  (CBS-int) définit une correction à  $\Delta E(MP4)$  et  $\Delta E$  (CCSD(T)). Ce terme est due à une correction d'interférence pour les énergies de pair dans l'étape de calcul MP2/6-311+G(d) / extrapolation CBS.

Le dernier terme de l'équation (III.9) est:

$$\Delta E(spin) = -9,54mE_H \Delta \langle S^2 \rangle_{UHF} \quad (III.13)$$

Qui présente une correction empirique proportionnelle à la déviation de la valeur de  $S^2$  obtenue au niveau HF/6-311+G(d) par rapport à la valeur théorique de  $S^2$  (systèmes à couche ouverte).

Toutes les grandeurs thermo-cinétiques présentées dans ce travail sont obtenues de calculs au niveau CBS-QB3 standard à partir du logiciel *Gaussian 03* (Frisch et al., 2003).

La méthode de B3LYP surestime l'énergie de la réaction d'abstraction Hydrogène (Gonzalez, C et al.(1989)/(1990) ; - Kuwata, K. T et al.(2003)) et donne des prévisions thermochimiques. Par conséquent, la méthode B3LYP n'a été utilisée que pour optimiser les molécules étudiées et les géométries états de transitions TS, alors que le modèle CBS-QB3 de (Petersson et al (1991)) a été utilisé pour calculer les énergies des différents systèmes étudiés.

Des études récentes montrent que la méthode CBS-QB3 fournit une bonne concordance avec les énergies de réaction expérimentale et les barrières énergétiques pour les molécules ayant une taille similaire ou voisine à celles étudiées dans ce travail ( Fenske, J. D et al.(2000) et aussi J Frisch M.J.,et al.(2003)). Il convient de noter que les énergies de toutes les structures ont été obtenues en utilisant la méthode CBS-QB3 et corrigées pour tenir compte des différences de point zéro énergies mises à l'échelle par vibration 0,99 (J.A. Montgomery J.A et al.(1999)). De plus, l'étude de ( Dybala ;Defratyka et al.(2004)) suggère que dans la méthode CBS-QB3, les erreurs de l'énergie d'atomisation sont inférieures de 4 kcal / mol.( Malick, D. K et al.(1998) et Radom et al.(2003)) ont révélé que la méthode CBS-QB3 standard nécessite une correction de contamination -spin des espèces open-shell doit être ajoutée à l'énergie totale. Le formalisme «open-shell» des systèmes à couche ouverte entraîne une contamination de spin. En conséquence, la valeur de  $\langle S^2 \rangle$  associée a été systématiquement calculée et la densité de spin analysée afin de vérifier la validité des résultats. Les corrections spin (en mh) pour les atomes proviennent des tables de (Moore et al., 1952) : C (-0,14) ; O (-0,36); Cl (-1,34), et pour le radical OH (-0,32) (Huber et Herzberg, 1979).

### III. 3 Calcul des grandeurs thermodynamiques et cinétiques

Un ensemble de molécules est défini par des grandeurs thermodynamiques qui sont des grandeurs macroscopiques. En mécanique statistique se trouve une fonction fondamentale appelée fonction de partition, à partir de laquelle toutes les fonctions macroscopiques telles que la capacité calorifique  $C_v$ , l'enthalpie  $H$ , l'entropie  $S$  peuvent être exprimées. Pour le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$ , et la température  $T$  sont constants (l'ensemble canonique), la fonction de partition se définit par :

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i(N, V) / K_B T} \quad (\text{III.14})$$

- ✓ La somme accès sur tous les états possibles d'énergie  $E_i$  du système.
- ✓  $K_B$  égale à  $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , est appelée la constante de Boltzmann.

Suivant un système macroscopique,  $Q$  représente une fonction exceptionnellement complexe introduisant un nombre très important de niveaux d'énergie. Selon l'hypothèse du gaz idéal, on peut considérer seulement les niveaux énergétiques moléculaires, des quels la fonction de partition  $Q$  est exprimée comme le produit des fonctions de partition électronique, de translation, de rotation, et de vibration, comme suit :

$$Q = Q_{elec} Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} \quad (\text{III.15})$$

Chaque terme doit être calculé afin d'avoir la fonction de partition totale. Concernant  $Q_{vib}$ , un calcul des fréquences de vibration est effectué avec des corrections nécessaires afin d'atteindre des grandeurs thermodynamiques précises.

### III. 3. 1 Corrections apportées à la fonction de partition

#### ➤ Facteur d'échelle

La première correction qui a été apportée à la fonction de partition de vibration consiste à pondérer les fréquences de vibration calculées par un facteur empirique variant entre 0.99 et 0.95. Il a été remarqué, que les valeurs des fréquences de vibration calculées déviaient des valeurs expérimentales. Cette différence est presque systématique et peut donc être corrigée en multipliant les fréquences de vibrations par un facteur empirique déterminé, pour un niveau de calcul et une base donnée.

Cette différence entre les valeurs théorique par rapport aux valeurs expérimentales est principalement conséquence des différentes approximations attribuées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Donc on remarque qu'un niveau de calcul décrit l'énergie de corrélation avec une petite base entraîne de grande erreurs sur la géométrie optimisée par rapport à la géométrie réelle, ce qui conduit aussi à des erreurs sur les fréquences de vibrations calculées (dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées, donc de la géométrie).

### III. 3. 2 Calcul des enthalpies de formation

Dans ce travail nous sommes intéressés à calculer méthodiquement les enthalpies de formation standard ( $\Delta_f H^\circ$ ) des différentes espèces à l'aide de la méthode des réactions isodesmiques. Les résultats obtenus ont été comparés aux valeurs expérimentales disponibles. La méthode des réactions isodesmiques sert à calculer une enthalpie de formation en considérant l'équation chimique équilibrée :



Où

A, B, C et D sont des espèces chimiques,

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\chi$  sont les coefficients stœchiométriques.

L'enthalpie de réaction  $\Delta_r H^\circ$  est déterminée par la différence entre l'enthalpie standard de formation des produits et l'enthalpie standard de formation des réactifs. La réaction de  $\Delta_r H^\circ$  (à 298 K) est définie par :

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\delta \Delta_f H_{298}^0(C) + \chi \Delta_f H_{298}^0(D)] - [\alpha \Delta_f H_{298}^0(A) + \beta \Delta_f H_{298}^0(B)] \quad (\text{III. 17})$$

Le calcul qui résulte du package Gaussian, permet d'avoir des enthalpies de formation « apparentes ». Ces enthalpies peuvent être introduites pour déterminer l'enthalpie de réaction. On peut écrire :

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\delta H_{298}(C) + \alpha H_{298}(D)] - [\alpha H_{298}(A) + \beta H_{298}(B)] \quad (\text{III. 18})$$

avec  $H_{298}$  correspond la quantité obtenue à partir d'un calcul théorique (énergie électronique calculée au niveau CBS-QB3 et calcul de fréquence au niveau B3LYP/CBSB7 dans ce travail).

Suivant les équations (III.17) et (III.18), si les enthalpies de formation de toutes les espèces sont connues (expérimentalement) sauf pour une (par exemple B), son enthalpie de formation peut être calculé comme suit :

$$\Delta_f H_{298}^0(B) = -\frac{1}{\beta} \left( [\delta H_{298}(C) + \chi H_{298}(D)] - [\alpha H_{298}(A) + \beta H_{298}(B)] - [\delta \Delta_f H_{298}^0(C)] \right) \quad (\text{III.19})$$

$$+ \chi \Delta_f H_{298}^0(D) + \alpha \Delta_f H_{298}^0(A)$$

Cette méthode permet d'accéder aux résultats avec une grande précision, dans le calcul de l'enthalpie de réaction (une grande partie des erreurs systématiques dues à la méthode de calcul quantique s'annulent), donc la réaction équilibrée est formée de façon que le nombre et le type de liaisons soient semblables pour les réactifs et les produits (d'où le nom isodesmique).

Dans ce travail l'enthalpie de formation pour toutes les espèces gazeuses impliquées dans la réaction a été calculée suivant la base décrite par (Curtiss L.A., Raghavachari Ket al..(1997), Stipa P(2001))

Les enthalpies théoriques de formation à 0 K sont calculées en soustrayant les énergies d'atomisation non relativistes calculées  $\Sigma D_0$  de enthalpies connus de formation des atomes isolés. Pour chaque molécule, tel que  $A_x B_y H_z$ , l'enthalpie de formation à 0 K est donnée par

$$\Delta H_f^0(A_x B_y H_z, 0 K) = x\Delta H_f^0(A, 0K) + y\Delta H_f^0(B, 0K) + z\Delta H_f^0(H, 0K) - \sum D_0$$

Les enthalpies théoriques de formation à 298 K sont calculées comme suit

$\Delta H_f^0(0 K)$  comme suit:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(A_x B_y H_z, 298 K) &= \Delta H_f^0(A_x B_y H_z, 0 K) \\ &+ [H^0(A_x B_y H_z, 298 K) - H^0(A_x B_y H_z, 0 K)] \\ &- x[H^0(A, 298 K) - H^0(A, 0 K)] - y[H^0(B, 298 K) - H^0(B, 0 K)] \\ &- z[H^0(H, 298 K) - H^0(H, 0 K)] \end{aligned}$$

### III. 4. Etude cinétique

Le calcul des constantes de vitesse a été réalisé à plusieurs températures selon la Théorie de l'Etat de Transition (TST). La loi d'Arrhenius (trois paramètres) sur ces données est ainsi déduite. Selon la TST, les constantes élémentaires calculées sont corrigées de deux façons :

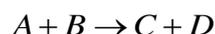
- de façon empirique : en tenant en compte des enthalpies de réaction isodesmiques dans le calcul des énergies d'activation ( $E_a$ ),
- de façon théorique : en tenant en compte de l'effet tunnel -caractéristique des particules quantiques- pour les réactions engageant un atome d'hydrogène.

#### III. 4. 1 Théorie de l'état de transition

La théorie de l'état de transition est la plus fructueuse théorie à partir de laquelle on peut créer une compréhension sur la dynamique de la réaction chimique. Pour les chimistes, elle est connue comme la TST '« La réaction avance via une coordonnée de réaction »,

Dans cette partie, nous avons rappelé en bref la théorie de l'état de transition, plus de détails peuvent être découverts dans les références suivantes :( *Scacchi et al.,1996*) et (*Laidler,1981*).

Pour un processus chimique élémentaire du type



La vitesse instantanée de réaction peut être formulée comme suit:

$$V = k[A][B] \quad (\text{III. 20})$$

On note que :  $k$  est la constante de vitesse, et  $[X]$  la concentration de l'espèce  $X$ .

La théorie de l'état de transition calcule cette constante de vitesse.

La théorie de l'état de transition définit qu'une réaction chimique est réalisée d'un minimum en énergie vers un autre minimum via un intermédiaire nommé état de transition sur la SEP (surface d'énergie potentiel).

La réaction s'effectue selon le changement fait sur une coordonnée de la réaction, généralement négative du côté des réactifs, positive du côté des produits et nulle pour l'état de transition. La coordonnée de réaction conduit le réactif au produit le long d'un chemin dont l'énergie est la plus faible possible, et le TS est le point dont l'énergie est au maximum. Dans le cas multidimensionnel c'est alors 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.

Les réactions s'effectuent sur une surface d'énergie potentielle (SEP), sans aucun changement d'état électronique ce qui agrée à examiner deux types de réactions élémentaires : l'une unimoléculaire ( $A \leftrightarrow B$ ) et l'autre bimoléculaire ( $A + B \leftrightarrow C$ ).

La probabilité d'apercevoir une molécule dans un état quantique donné est relative à une

distribution de Boltzmann :  $\exp\left(\frac{\Delta E}{K_B T}\right)$ .

En prenant en compte que les molécules à l'état de transition sont en équilibre avec les réactifs, la constante de vitesse macroscopique peut s'écrire par :

$$k = \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{III. 21})$$

Avec :

- ✓  $\Delta S^\ddagger$  est l'entropie d'activation déterminée par  $(S_{TS} - S_{\text{réactif}})$ .
- ✓  $\Delta H^\ddagger$  est l'enthalpie d'activation déterminée par  $(H_{TS} - H_{\text{réactif}})$ .

### III. 4. 2 Effet tunnel sur la constante de vitesse

L'effet tunnel est un phénomène quantique qui permet à un système quantique *même si son énergie est insuffisante*, de traverser une barrière via un « tunnel » afin d'apparaître du côté des produits. Cet effet est exprimé en multipliant la constante de vitesse par un coefficient  $\chi(T)$  désigné coefficient de transmission :

$$K = \chi(T) \frac{K_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{III. 22})$$

Le coefficient de transmission  $\chi(T)$  dépend de :

- ✓ la température.
- ✓ la masse de la particule.
- ✓ la forme de la barrière énergétique entre réactif et produits.

Quand l'effet tunnel est négligé,  $\chi(T) = 1$ , une approximation simple a été considérée à l'effet tunnel seulement pour le degré de liberté concernant la coordonnée de réaction pour un TS possède une fréquence imaginaire

Deux formalismes sont regardés. Le formalisme le plus simple est l'approximation présentée par (Wigner, 1932) où le coefficient de transmission est écrit:

$$\chi(T) = 1 + \frac{1}{24} \left( \frac{h \operatorname{Im}(v^\ddagger)}{K_B T} \right)^2 \quad (\text{III. 23})$$

Avec :

$v^\ddagger$  définit la fréquence imaginaire associée à la coordonnée de réaction.

On note que l'approximation de Wigner fonctionne parfaitement si,  $h \operatorname{Im}(v^\ddagger) \ll K_B T$ .

Une autre approximation plus définie a été présentée par (Skodje et Truhlar, 1981) et s'écrit :

➤ Pour  $\alpha \geq \beta$

$$\chi(T) = \frac{\beta \pi / \alpha}{\sin(\beta \pi / \alpha)} - \frac{\beta}{\alpha - \beta} \exp[(\beta - \alpha)(\Delta V^* - V)] \quad (\text{III. 24})$$

➤ Pour  $\alpha \leq \beta$

$$\chi(T) = \frac{\beta}{\beta - \alpha} [e^{[(\beta - \alpha)(\Delta V^* - V)]} - 1] \quad (\text{III. 25})$$

Avec :

$$\alpha = \frac{2\pi}{h \operatorname{Im}(v^\ddagger)}, \beta = \frac{1}{K_B T}$$

- ❖  $v^\ddagger$  correspond à la fréquence imaginaire liée à la coordonnée de réaction.
- ❖  $\Delta V^*$  désigne l'écart d'énergie potentielle « introduisant la ZPE » entre la structure du TS et le réactif. si la réaction est exothermique ou bien endothermique
- $V = 0$ , ( $V$  est l'écart d'énergie « introduisant la ZPE et Zéro point énergie » entre réactifs et produits).

### III.4. 3 Constantes de vitesse : loi d'Arrhenius

Afin d'exprimer une constante de vitesse pour un processus élémentaire à une température donnée on doit réaliser la démarche suivantes :

1. Optimisation l'énergie minimale de toutes les espèces de la réaction (réactif, complexe, produit et l'état de transition.)
2. Calcul des fréquences en tenant en compte (hessiennes, les fréquences pondérées par un facteur d'échelle, et le traitement des rotors).
3. Obtenir l'enthalpie de réaction à partir de calcul des enthalpies de formation du réactif et du produit à l'aide de réactions isodesmiques
4. Finalement, suivant la théorie TST/RRKM Master équation, le calcul de la constante de vitesse

### III. 4. 4 Influence de la température sur les vitesses de réaction

Pour de nombreuses réactions, l'expérience a montré que la variation de la constante cinétique  $k$  est en fonction de la température  $T$ , peut être reformulée par une relation d'Arrhenius (III. 26), attribuée par l'équation :

$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad (\text{III. 26})$$

Avec :

- ❖  $A$  et  $E_a$  désignent des paramètres caractéristiques de la relation.
- ❖  $R$  est la constante des gaz parfaits.
- ❖  $E_a$  est l'énergie d'activation d'Arrhenius.
- ❖  $A$  désigne le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius (ou facteur de fréquence).

La dimension de  $k$  soit « temps<sup>-1</sup> pour les réactions d'ordre 1 », soit « concentration. temps<sup>-1</sup> pour les réactions d'ordre 2.. »

Dans l'équation (III.26),  $A$  et  $E_a$  sont des constantes empiriques indépendantes de  $T$ .

D'autre part, une expression proche de l'expression d'Arrhenius, cependant le facteur pré-exponentiels  $A$  est fonction de  $T$ .

Généralement, quand  $E_a$  est très supérieur à l'entité  $RT$ . Mais, quand la réaction est effectuée sur une gamme de températures importante c'est-à-dire pour  $E_a$  est faible, la dépendance de  $A$  avec  $T$  doit être prise en considération. On utilise alors généralement la forme:

$$K = BT^n e^{-E_a/RT} \quad (\text{III. 27})$$

Avec

$B$ ,  $n$  et  $E_a$  sont des constantes indépendantes de  $T$  (*Robert Delmas et al., 2005*).

### III. 4.5 Influence de la pression sur les vitesses de réaction

Des corps différents «  $M$  » sont parfois introduits dans le mécanisme de certaines réactions, comme par exemple:



Ces corps «  $M$  » ne contribuent pas à la réaction sauf pour transférer l'énergie lors des collisions. Concernant les études atmosphériques,  $M$  représente principalement  $N_2$ ,  $O_2$ , sa concentration  $C_M$  et directement en fonction de pression  $P$  suivant la loi des gaz parfaits :

$$C_M = P/RT \quad (\text{Robert Delmas et al., 2005}).$$

## III. 5 Les outils de calculs

### III. 5. 1 Logiciel Gaussian (*Frisch et al., 2003*)

Basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, le logiciel *GAUSSIAN* (*Frisch et al., 2003*) nous a permis de pronostiquer les énergies, les structures moléculaires et les fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'en anticiper leurs propriétés chimiques.

Les molécules et réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition.

- ✓ *Gaussian* offre la possibilité de modéliser la réactivité et les spectres de grosses molécules (en particulier grâce à la méthode ONIOM en calcul multicouche), les propriétés magnétiques (déplacements chimiques, constantes de couplage RMN, ...) et les rotations optiques de molécules chirales.
- ✓ *Gaussian* permet également de modéliser les énergies par des méthodes simples Hartree-Fock et Coupled Cluster, les couplages vibration/rotation et les spectres de vibration (Raman pré et non résonantes NR) en s'appuyant sur des méthodes d'analyse de haute précision telles que G3 et CBS-QB3.
- ✓ *Gaussian* permet d'étudier des composants et des réactions en phase gazeuse, en solution, et en phase solide (PCB). Par ailleurs les états excités peuvent être également analysés au travers d'un ensemble de méthodes éprouvées et largement reconnues (CASSCF, RASSCF, TDDFT, SAC-CI...).
- ✓ *Gaussian* propose aussi de réaliser des simulations de dynamique moléculaire basées sur la méthode ACMP (Atome Centered Matrix Propagation) afin d'explorer les hypothèses de chemins réactionnels et de distributions d'états.

### III. 5. 2 Logiciel ChemRate (*Mokrushin 2006*)

Le progiciel ChemRate permet de calculer des coefficients de vitesse en fonction de différentes températures et pressions.

Des systèmes de haute complexité impliquant l'isomérisation réversible, la décomposition et l'activation thermique et chimique peuvent être considérés.

Le logiciel ChemRate permet de calculer les propriétés thermodynamiques et des constantes de vitesse d'une réaction à différentes températures et pressions par :

- ✓ Les théories statistiques
- ✓ La méthodologie RRKM (dérivée du nom de ses créateurs : Rice-Ramsperger-Kassel- Markus) ; est un modèle cinétique qui prend en considération les conséquences de la pression et de la température sur la constante de vitesse.
- ✓ Transfert d'énergie par collision
- ✓ L'équation de Master pour modérer l'approximation « collision forte » du modèle RRKM.
- ✓ Calcul des fonctions de partition.

### III. 6. 1 Les travaux publiés sur les amides étudiés

Les seules études théoriques trouvées sont :

- *Temperature-dependence study of the gas-phase reactions of atmospheric NO<sub>3</sub> radicals with a series of amides*

*G. El Dib, A. Chakir*

*Laboratoire GSMA, UMR CNRS 6089, Faculté des Sciences Université de Reims, Moulin de la Housse, B.P. 1039, 51687 REIMS Cedex 2, France*

*Received 18 December 2006; received in revised form 16 March 2007; accepted 16 March 2007*

- *Kinetics of the OH and Cl reactions with N-methylformamide, N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide*

*G. Solignac, A. Mellouki, G. Le Bras, I. Barnes, Th. Benter*

*LCSR-CNRS, 1C Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 02, France  
Bergische University Wuppertal, Fachbereich C—Physikalische Chemie, Gauss Strasse 20,  
D-42119 Wuppertal, Germany*

*Received 10 June 2005; received in revised form 22 July 2005; accepted 22 July 2005*

*Available online 13 September 2005*

**G. Solignac, et ses collègues** ont étudié la cinétique de réactions de N-méthylformamide (HC (O) NHCH<sub>3</sub>), de N, N diméthylformamide (HC (O) N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et de N, N-diméthylacétamide (CH<sub>3</sub>C (O) N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) avec le radical OH et l'atome de Cl à 298 ± 2K et une pression atmosphérique de 1000 ± 10 mbar d'air. Les valeurs mesurées d'OH et les coefficients de vitesse de réaction Cl (en unités de molécule cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) étaient respectivement (0,86 ± 0,24) x 10<sup>-11</sup> et (0,97 ± 0,17) x 10<sup>-10</sup> pour le N-méthylformamide, (1,4 ± 0,3) x 10<sup>-11</sup> et (1,9 ± 0,3) x 10<sup>-10</sup> pour le N, N-diméthylformamide, (1,9 ± 0,3) x 10<sup>-11</sup> et (2,5 ± 0,4) x 10<sup>-10</sup> pour N, N-diméthylacétamide. Les résultats sont présentés et discutés en termes de relations structure-activité et de l'impact atmosphérique des amides.

➤ **Theoretical Study on the Reaction of Tropospheric Interest: Hydroxyacetone + OH. Mechanism and Kinetics**

**Annia Galano**

*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central La´zaro Ca´rdenas 152, 007730 Me´xico DF, Me´xico*

*ReceiVed: March 19, 2006; In Final Form: May 31, 2006*

Galano a réalisé une étude théorique en utilisant logiciel Gaussian 98 de l'abstraction -H de l'hydroxyacétone (HAC) par le radical OH au niveau DFT avec la fonction hybride BHandHlyp/6-311++G (d, p). la réaction d'abstraction se réalise par un mécanisme impliquant la formation d'un complexe réactif dans la voie d'entrée et un complexe de produit dans la voie de sortie, pour tous les chemins modélisés. Les constantes de vitesse ont été obtenues dans une gamme de températures varient de 280 à 500 K. utilisant la théorie conventionnelle d'état de transition (TST), y compris les corrections de tunnel.

La constante de vitesse, obtenue de l'expression d'Arrhenius, s'écrit sous la forme :

$$K = 1,37 \times 10^{-14} (T / 298K)^{3,40} e^{13,49 [KJ / mol] / RT} (Cm^3 moléculaire^{-1} s^{-1})$$

# CHAPITRE IV

**Etude théorique du mécanisme de la  
réaction des Amides avec Cl et OH,  
NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>**

## IV -Introduction

Les amides constituent une grande variété de composés organiques volatils d'azote (COVN) qui sont considérés comme des contaminants troposphériques. Dans la troposphère les processus d'élimination de ces composés sont principalement des réactions chimiques avec des radicaux atmosphériques. La détermination des constantes de vitesse cinétique et mécanismes de dégradation est d'une grande importance puisqu'elle constitue la seule voie qui nous permet d'évaluer le devenir de ces contaminants une fois qu'ils sont émis à la troposphère. Ce sort est exprimé en termes de leur persistance et les durées de vie dans la troposphère par rapport à chaque photo-oxydant. Malheureusement, les études concernant la cinétique de la dégradation des amides est rare. La réaction des amides avec les oxydants atmosphériques a été étudiée par Koch *et al.* (1997), Aschmann *et Atkinson* (1999), Solignac *et al.* (2005) et aussi El Dib *et Chakir* (2007). (Koch *et al.* (1997) ont étudié la cinétique d'oxydation de plusieurs amides par des radicaux OH à différentes températures à l'aide d'une photolyse éclair / fluorescence de résonance. Aschmann *et Atkinson* (1999) ont étudié la cinétique de l'OH homogène et NO<sub>3</sub> de 1-méthyl-2-pyrrolidinone, un amide cyclique, en utilisant la technique des taux relatifs. Solignac *et al.* (2005) ont étudié la cinétique d'oxydation des amides à température ambiante par des radicaux OH et également par des atomes de chlore. L'approche expérimentale utilise la technique d'une chambre de simulation couplée à un spectromètre FTIR. Entre-temps, El Dib *et Chakir* (2007) ont indiqué le coefficient de la réaction de radicaux NO<sub>3</sub> avec plusieurs amides à différentes températures Utilisant la photolyse au laser couplée à l'absorption résolue en temps UV-Spectroscopie visible.) Les résultats cinétiques de ces études montrent que la dégradation des amides par les oxydants atmosphériques est délicate. En outre, ces réactions s'effectuent via l'abstraction d'un atome d'hydrogène à tous les sites contenant un atome d'hydrogène. Dans les études réalisées par Solignac *et al.* (2005) (les réactions des amides avec OH) ont observé que la voie principale semble être l'abstraction à partir de groupes méthyle lié à l'atome d'azote. Cependant, il convient de noter que l'abstraction H d'autres groupes peut se produire comme le cas du DMF (l'atome H dans le groupe C (O) H). Jusqu'à présent, nous ne pouvons confirmer ou contester aucun mécanisme des amides. Les études sont nécessaires pour fournir une meilleure compréhension du mécanisme des réactions des amides avec les radicaux atmosphériques. Jusqu'à maintenant, il n'existe pas d'études portant sur la réaction des amides avec les radicaux atmosphériques (OH, Cl, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub>).

Le présent travail réalise l'étude théorique de la cinétique de dégradation des amides: N,N-dimethyl-Formamide (DMF), N,N-dimethyl-Acetamide (DMA), N,N-dimethyl-Propionamide (DMP) et N,N-Dimethyl-2 Pyrrolidone (NMP) par les radicaux atmosphériques OH, Cl, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>.

**Le but de cette partie est :**

- d'établir une étude thermochimique de la réaction des amides étudiés avec les radicaux atmosphériques afin d'enrichir la base de données thermodynamiques et cinétiques.
- fournir des données cinétiques pour les réactions des amides et les radicaux atmosphériques et aussi d'estimer le rapport de branchement pour les différents chemins contribuant aux réactions globales.

#### IV -1 Calcul quantique

Les calculs ont été effectués à l'aide de Gauss-09 package disponible sur les calculateurs Clovis à l'Université de Reims, et le calculateur CPO. L'optimisation géométriques de tous les structures électroniques, des états minima et aussi les états de transitions ont été réalisées au niveau de la théorie DFT/ B3LYP / 6-311 ++ G (2d, pd), à savoir, en utilisant trois paramètres nonlocal échange de Becke fonctionnel avec la corrélation non local fonctionnelle *Lee et al(1998)*, avec la base 6-311 ++ G (2d, pd).

La nature de chaque point fixe a été définie par le calcul des fréquences vibratoires harmoniques. Chaque minimum a de vraies fréquences, et les états de transition de réaction (TS) sont localisées en utilisant la technique quasi-newton transit guidé synchrone pour la recherche de point selle (module QST3 dans GAUSSIAN-09). La matrice hessienne de TS est contrôlée par la présence d'une seule fréquence négative (*imaginaire*). L'animation de la fréquence imaginaire, souvent combinée avec la réaction intrinsèque de coordonnées (IRC), *Lee C., Yang W et al.. (1988)* nous a permis d'établir une corrélation entre une certaine structure de transition explicitement avec ses réactifs et ses produits.

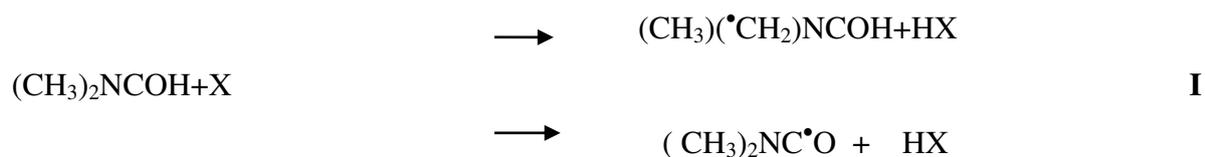
## IV -2 calcul cinétique

Les constantes de vitesse ont été obtenues en utilisant la théorie de RRKM (*Gerald C. Tiu, Fu-Ming Tao(2006)*) avec les sommes et les densités nécessaires des états et des fréquences harmoniques, des énergies de point zéro, des moments d'inertie, et la symétrie sont très essentielles pour déterminer le comportement cinétique de la réaction à partir des réactifs optimisés, les états de transition et les produits calculés avec B3LYP / 6-311 ++ G (2d, pd). Les enthalpies théoriques sont obtenues à partir du CBS-QB3 // B3LYP / 6-311 ++ G (2d, pd) pour toutes les espèces gazeuses impliquées dans la réaction ont été introduites dans la base de données du logiciel CHEMRATE.

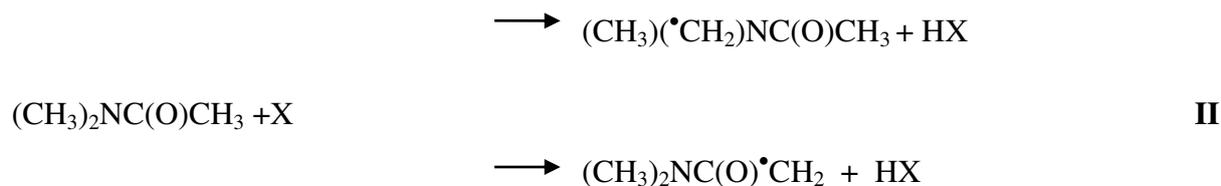
Les calculs ont été approuvés pour déterminer la dépendance de la température de chaque réaction impliquée dans le mécanisme d'autres détails concernant l'analyse de l'équation principale (ME / RRKM) dans CHEMRATE sont accessibles dans (*Robinson P. J., Holbrook K. A(1972)* et *Knyazev V. D., Tsang W(2000)*). La précision du procédé mis en œuvre dans CHEMRATE a été jugée largement par comparaison avec les données expérimentales et théoriques (*Knyazev V. D., Tsang W(1999)*; *Tokmakov I. V., Lin M. C(2003)*). Les rotations internes de basse fréquence comme rotors encombrés n'ont pas été prise en compte. Les simulations effectuées ne prennent que le conformère le plus stable. Ces simplifications auront peu d'influence sur la précision numérique, mais ne doivent pas dévier de la validité des valeurs.

## IV .3 Réaction des amides avec les radicaux OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>et les atomes Cl.

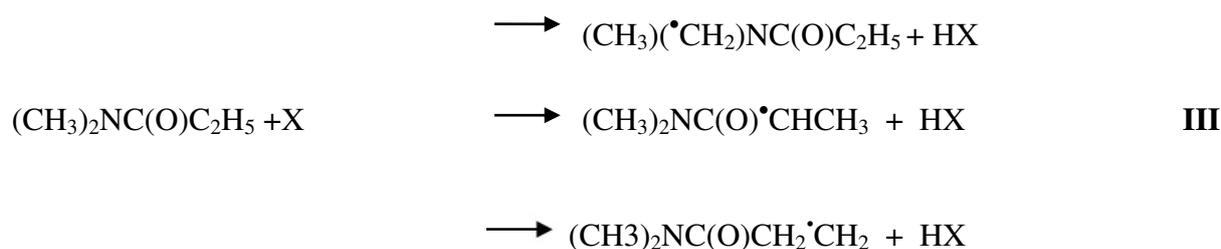
Les études mécanistiques et théoriques sont nécessaires pour fournir une compréhension du mécanisme des réactions amides avec les radicaux OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>et les atomes Cl. A ce meilleur de nos connaissances, il n'existe pas d'études théoriques concernant la réaction des amides avec les radicaux OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>et les atomes Cl jusqu'à présent. Le présent travail rapporte la première étude théorique concernant la cinétique des réactions des radicaux atmosphériques avec les amides : DMF et DMA et DMP et le NMP.



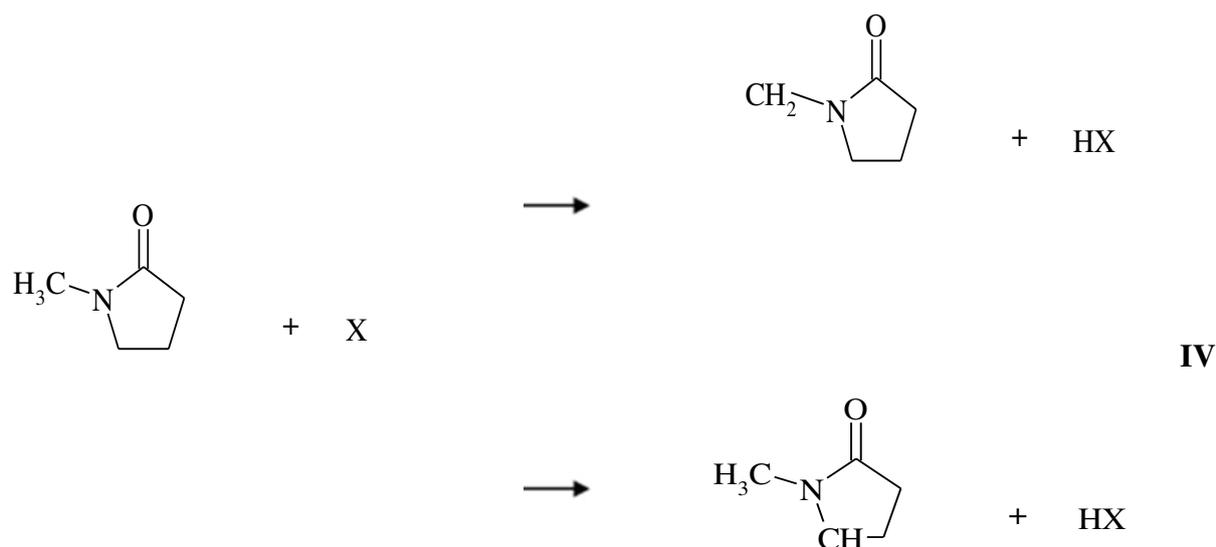
❖ Dans le cas de DMA, la réaction d'abstraction peut avoir lieu soit au niveau du groupe (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ou ((-C(O)CH<sub>3</sub>))



❖ Pour le DMP, la réaction d'abstraction peut avoir lieu soit au niveau du groupe (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ou ((-C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))



Cette étude fournit des données cinétiques pour les réactions **I**, **II**, **III** et **IV** et aussi d'estimation des rapports de branchement pour les différentes voies contribuant aux réactions globales.



Avec X est (OH, NO<sub>3</sub>, Cl, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)

- ❖ Le NMP est le seul amide cyclique étudié, la réaction d'abstraction peut avoir lieu soit au niveau du groupe (-N(CH<sub>3</sub>)), ou bien au niveau CH<sub>2</sub> voisin au groupe (-N(CH<sub>3</sub>)), comme est présenté dans le mécanisme réalisée par *El DIB et al.* (Chapitre II).

La rotation libre dans la liaison C-N et la liaison C-C rend les six atomes d'hydrogène lié à l'azote dans le groupe (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) équivalents et les trois l'hydrogène liés au carbone dans le (CH<sub>3</sub>C(O)) sont également équivalents.

Le calcul effectué montre une compétition entre deux voies d'abstraction-H. Pour le DMF et DMA, il existe plusieurs sites où l'abstraction H peut avoir lieu (**Figure IV- 1**). Dans le cas du DMF (1) et DMA (1'), on remarque que la réaction d'abstraction de l'Hydrogène se réalise à partir des groupes (-C(O)H) et (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) pour le DMF et des groupe (CH<sub>3</sub>C(O)-), (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) Pour DMA. Les radicaux X peuvent abstract l'atome d'hydrogène des groupes(-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et (-C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) de DMP. Mais pour le NMP,

l'abstraction de l'Hydrogène aura lieu au niveau du groupe (-N(CH<sub>3</sub>)) et au niveau du (-CH<sub>2</sub>)voisin du groupe(-N(CH<sub>3</sub>)) (*mécanisme de El Dib et al.*).

Les états de transition (TS) se caractérisent par un alignement quasi linéaire du radical, l'hydrogène à abstraire et l'atome central de l'abstraction. Les différentes voies d'abstraction H se font par deux étapes. Dans la première étape, le radical atmosphérique s'approche de l'atome H de l'amide, formant un complexe intermédiaire (radical X -amide) plus stable énergétiquement que les réactifs. Dans la deuxième étape de la réaction, le complexe intermédiaire se dissocie pour donner des produits après être passé par un état de transition. Les abstractions-H sont exothermiques et exergoniques pour les espèces étudiées (DMF et DMA, DMP et NMP) avec tous les radicaux atmosphériques pris dans cette étude.

Les **Tableau IV- 1** et **Tableau IV-2** regroupent les énergies des réactifs et des espèces de produits impliqués dans le mécanisme. Les enthalpies expérimentales et théoriques sont en bon accord sauf pour les espèces DMFR1, 2/ DMFR3, DMAR1, 2 / DMAR3 et DMPR1-3 et NMPR1,2 pour lesquelles les enthalpies expérimentales ne sont pas disponibles dans les littératures.

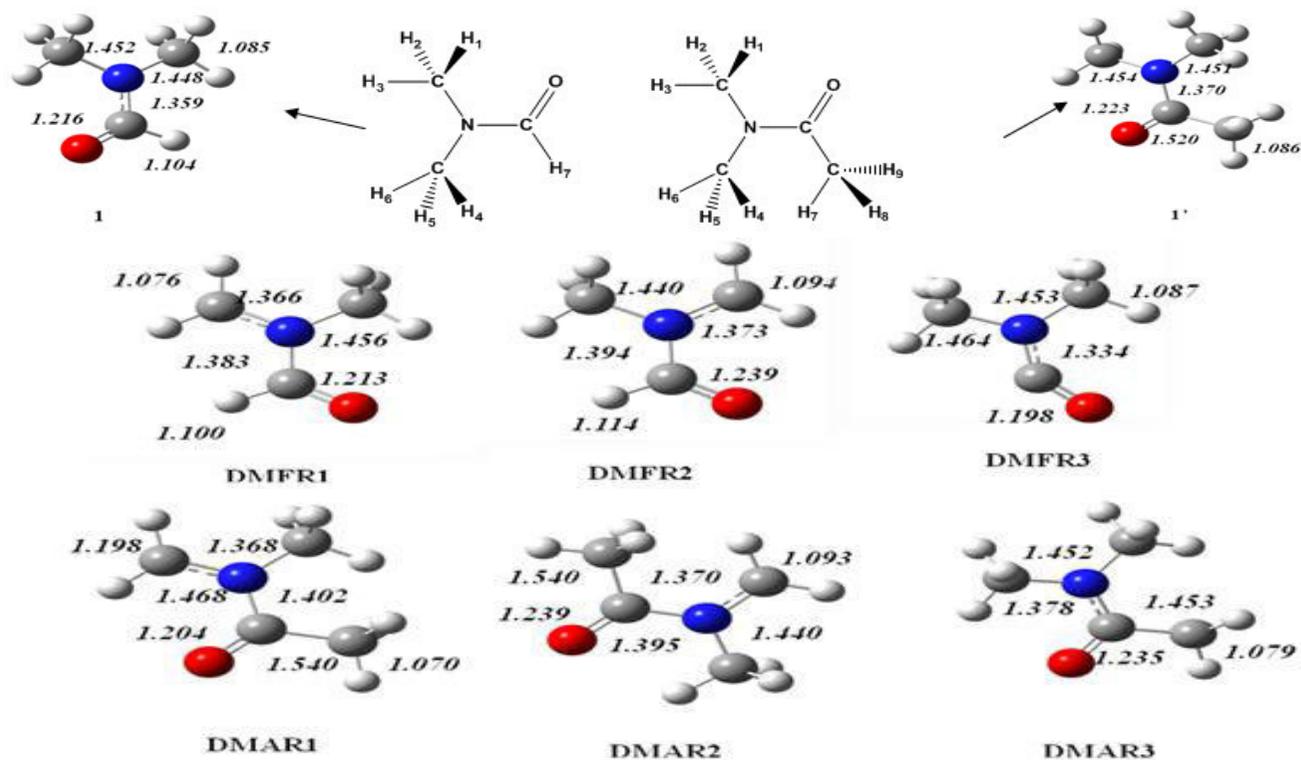
Les figures (Figure IV-1-3) montrent les géométries des amides (DMF, DMA, DMP, NMP) et leurs radicaux impliqués au mécanisme réactionnel

**Tableau IV- 1:** Energies des réactants et produits impliqués dans le mécanisme :. CBS-H enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. CBS-E énergie. CBS (0 K) énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation at 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Chaleur expérimentale de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. (1) CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003

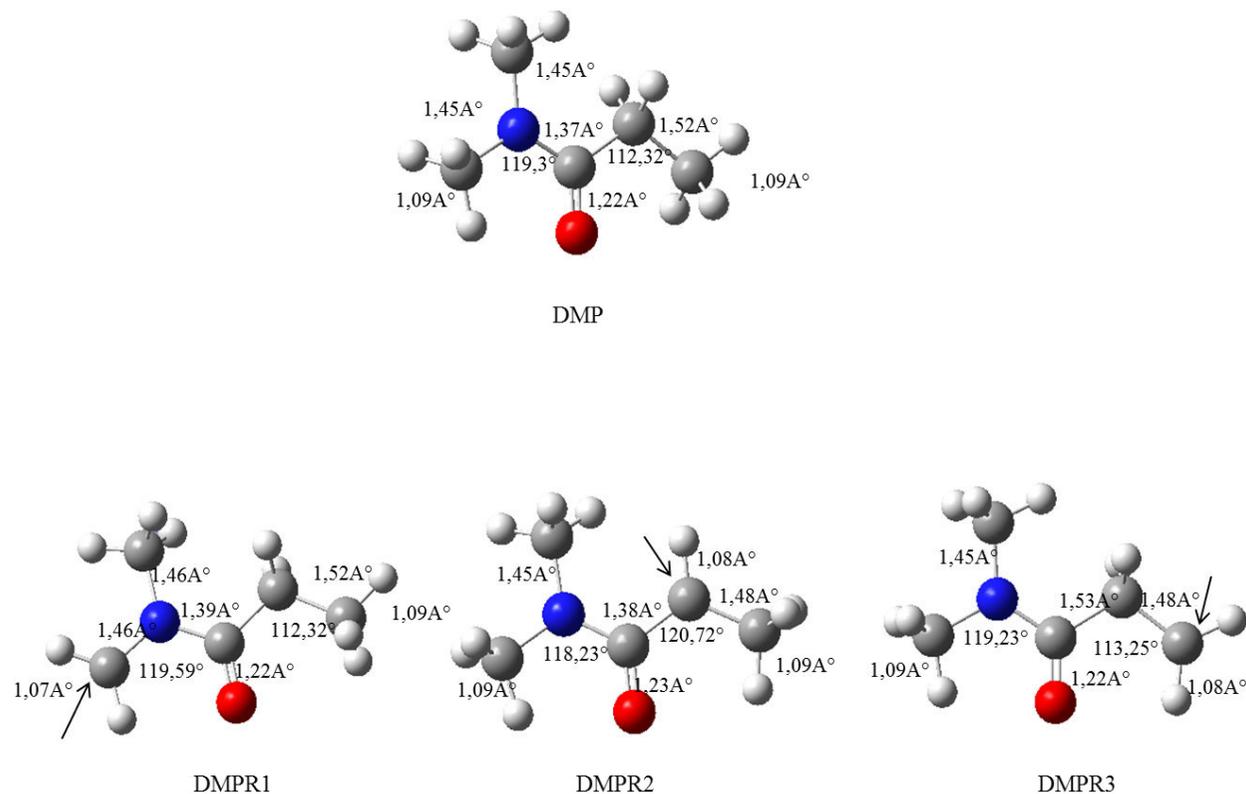
structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{ K}}$ <sup>a</sup>	$D_0^\circ$ <sup>b</sup>	$\Delta_f H^\circ_{298\text{ K}}$ <sup>c</sup>	${}^d \Delta_f H_{298\text{ K exp}}$
DMF	-248,086694	-248,126146	-248,087638	-248,094697	-102,84	1145,71	-107,72	-57,18
DMFR1	-247,439139	-247,480126	-247,440083	-247,447444	-61,95	1053,19	-65,63	/
DMFR2	-247,439867	-247,476245	-247,440811	-247,446856	-61,59	1052,83	-66,09	/
DMFR3	-247,437721	-247,477928	-247,438665	-247,445759	-60,9	1052,14	-64,74	/
DMA	-287,316366	-287,361702	-287,31731	-287,326113	-109,64	1425,75	-115,69	-54,45
DMAR1	-286,67258	-286,713904	-286,673524	-286,681402	-70,34	1334,82	-75,97	/
DMAR2	-286,668882	-286,712959	-286,669826	-286,678467	-68,5	1332,98	-73,65	/
DMAR2	-286,660345	-286,704417	-286,661289	-286,670029	-63,21	1327,69	-68,29	
DMP	-326,540814	-326,588551	-326,541759	-326,551801	-112,84	1702,19	-127,27	-59,75
DMPR1	-325,893564	-325,941308	-325,894508	-325,904412	-71,86	1609,58	-85,28	
DMPR2	-325,879945	-325,928335	-325,880889	-325,891125	-63,53	1601,25	-76,94	
DMPR3	-325,892059	-325,941079	-325,893003	-325,903221	-71,12	1608,84	-84,54	
NMP	-325,365587	-325,408694	-325,366531	-325,374519	-104,62	1590,71	-111,44	-50,36
NMPR1	-324,719547	-324,758342	-324,720764	-324,727678	-63,99	1498,45	-70,30	
NMPR2	-324,719681	-324,75868	-324,720625	-324,727539	-63,91	1498,37	-70,38	

**TableauIV- 2:** Energies des radicaux atmospheriques et produits impliqués dans le mécanisme : CBS-H enthalpie à 298.15 K. CBS-G Gibbs Énergie libre à 298.15 K. CBS-E energie.CBS (0 K) énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation at 0 K en kcal mol<sup>-1</sup> .<sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Chaleur expérimentale de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. (1) CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003

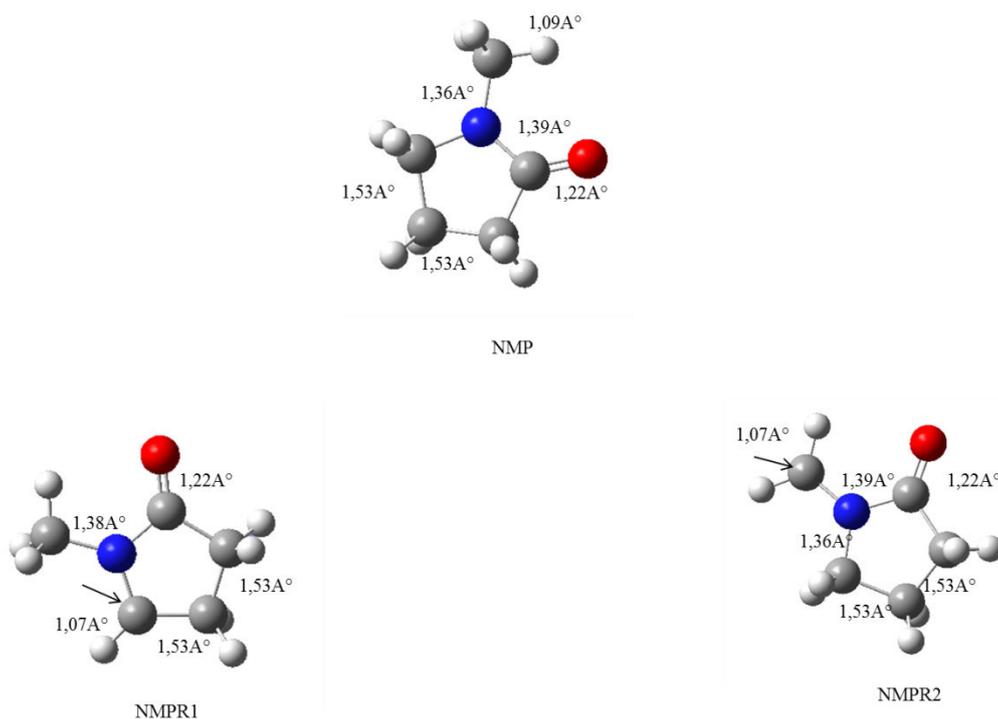
structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	<sup>a</sup> Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>0 K</sub> <sup>f</sup>	<sup>b</sup> D <sub>0</sub> <sup>o e</sup>	<sup>c</sup> Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>298 K</sub> <sup>g</sup>	<sup>d</sup> Δ <sub>f</sub> H <sub>298K exp</sub>
OH	-75,646391	-75,666626	-75,647335	-75,650025	8,83	101,79	9,06	8,11
H <sub>2</sub> O	-76,333682	-76,355108	-76,334627	-76,337462	-57,28	219,53	-65,96	-65,24
Cl	-459,681244	-459,699282	-459,682189	-459,684945	28,59	0	29,81	28,97
HCL	-460,344858	-460,366043	-460,345802	-460,348162	-22,31	102,53	-22,35	-22,04
NO <sub>3</sub>	-279,915987	-279,947547	-279,916931	-279,920867	-43,88	333,38	-44,98	-45,6
HNO <sub>3</sub>	-280,575158	-280,605441	-280,576102	-280,579674	-92,02	433,15	-94,35	-131,98
HO <sub>2</sub>	-150,737304	-150,763285	-150,738248	-150,741108	2,67	166,93	1,96	0,49
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-151,372386	-151,399105	-151,373331	-151,376649	-30,86	252,10	-32,29	-32,5
O <sub>3</sub>	-225,81291	-225,842939	-225,813854	-225,817596	5,90	222,70	34,71	34,07
HO <sub>3</sub>	-280,571985	-280,604301	-280,572929	-280,57716	-91,12	432,25	-93,04	-1.1+/- 4.0



**Figure IV- 1:** Structures de (DMF, DMA ) considérées pour la simulation cinétique déterminées avec B3LYP/6-311++G(2d,p), distances de liaisons en Angstrom.1:DMF ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ ), 1':DMA( $((\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_3)$ ), DMFR1-2 : $(\text{CH}_3)(\dot{\text{C}}\text{H}_2)\text{NC}(\text{O})\text{H}$ ), DMFR3: $((\text{CH}_3)_2\text{N}^{\bullet}\text{C}(\text{O}))$ , DMAR1-2: $(\text{CH}_3)(\dot{\text{C}}\text{H}_2)\text{NC}(\text{O})\text{CH}_3$ ), DMAR3: $((\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})^{\bullet}\text{CH}_2)$



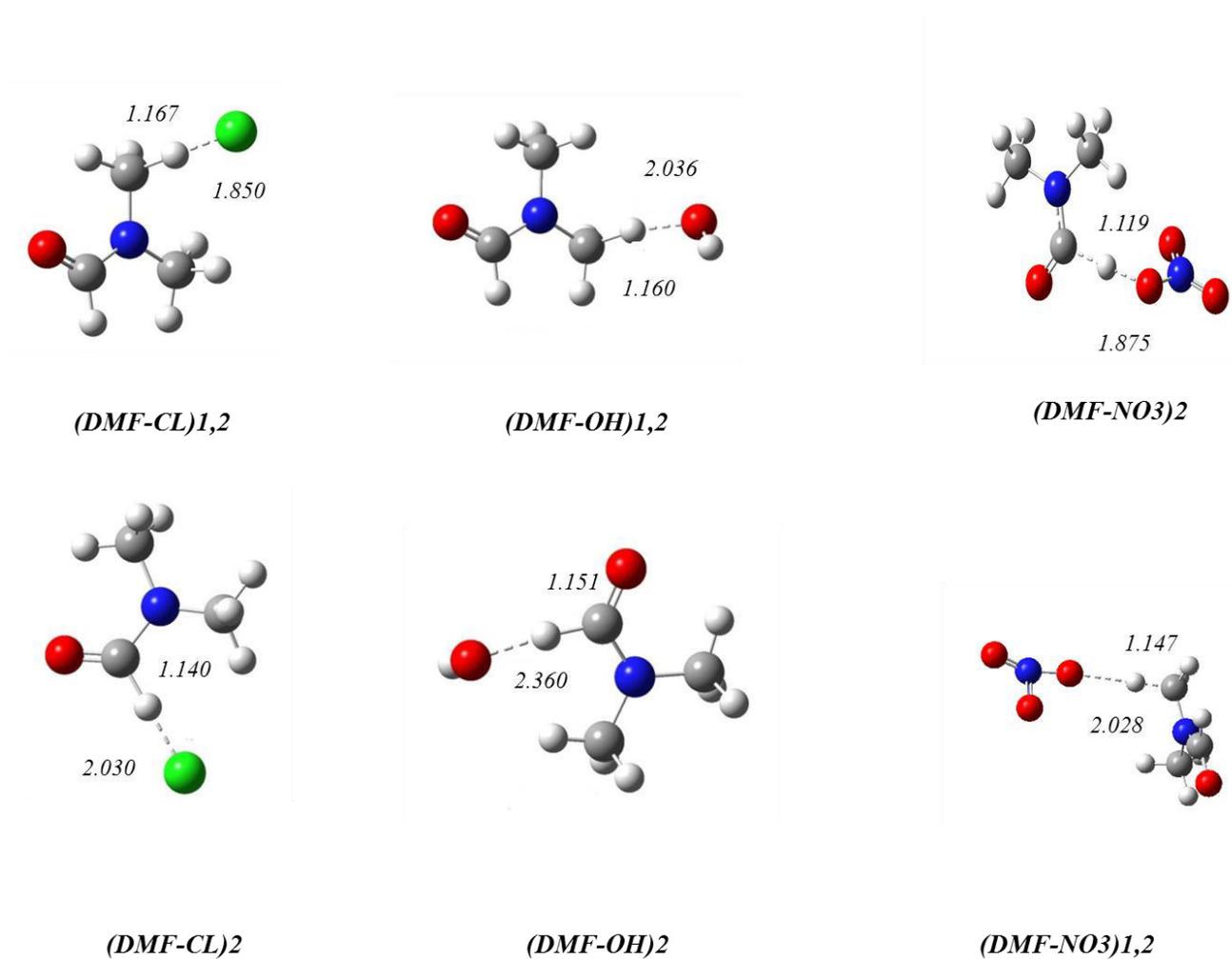
**Figure IV-2:** Structures de (DMP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, DMPR1(CH<sub>3</sub>)(<sup>•</sup>CH<sub>2</sub>)NC(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, DMPR2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)<sup>•</sup>CHCH<sub>3</sub> , DMPR3(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)CH<sub>2</sub><sup>•</sup>CH<sub>2</sub> ) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom



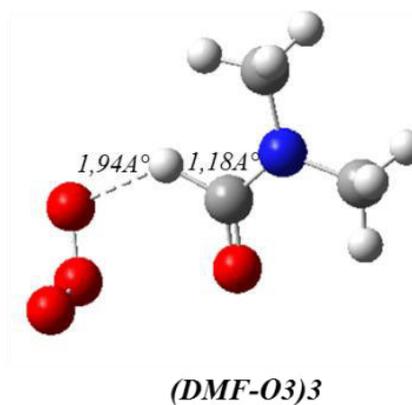
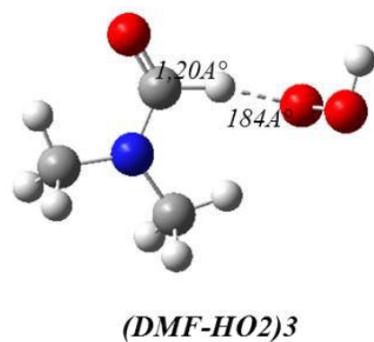
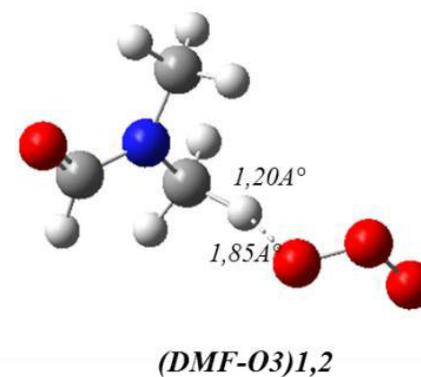
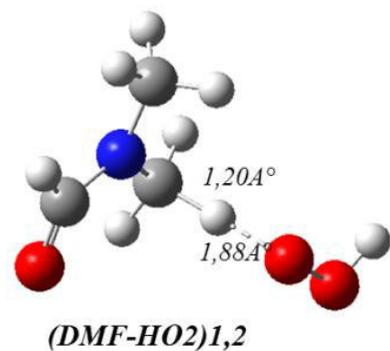
**Figure IV-3:** Structures de (NMP, NMPR1, NMPR2) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom.

Les figures (Figure IV-4-5) représentent les géométries optimisées des complexes suivant la réaction de DMF+X et DMA +X avec X (Cl, OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>) impliqués au mécanisme réactionnel.

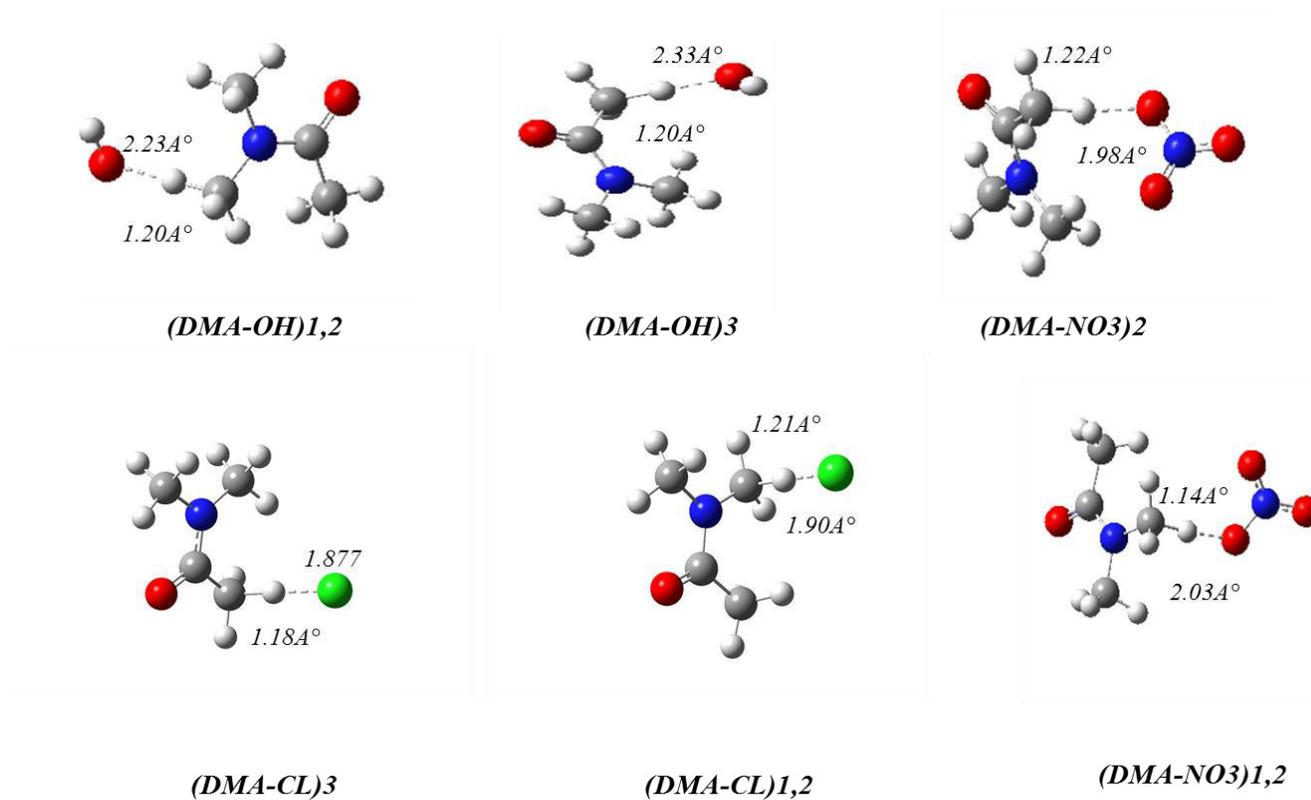
La géométrie du complexe (DMF+X) est caractérisée par une distance de type C-H ~1.14Å à 1.20Å et la distance de H-X ~ 1.86Å à 2.01Å, et un angle (*site d'abstraction*) C-H-X de 155° à 180°. Pour la géométrie du complexe (DMA+ de X), la distance de C-H est de 1.14Å à 1.22Å et la liaison H—X est de 1.87Å à 2.33Å et un angle (*site d'abstraction*) C-H-X ~180°.



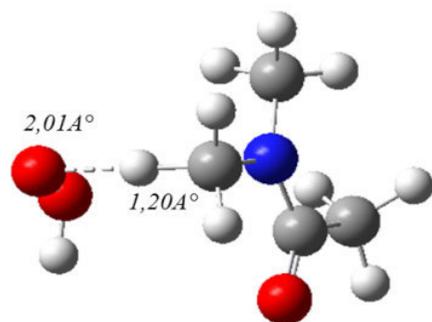
**Figure IV-4a:** Structures de complexes (DMF+X) / X (Cl, OH, NO<sub>3</sub>) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom



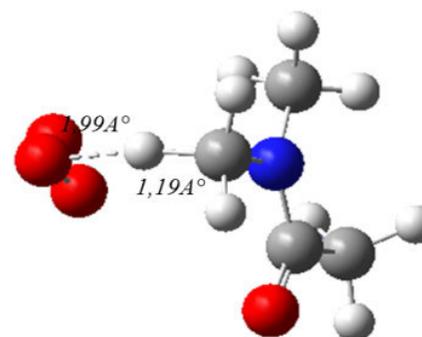
**Figure IV-4b:** Structures de complexes (DMF+X) / X(HO<sub>2</sub>etO<sub>3</sub>) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom.



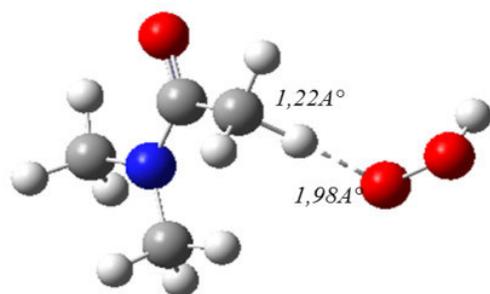
**Figure IV-5a:** Structures de complexes (DMA+X) / X(Cl, OH ,NO<sub>3</sub>) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom



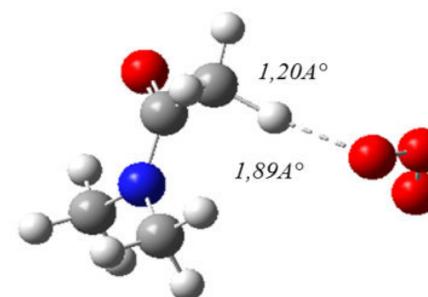
(DMA-HO2)1,2



(DMA-O3)1,2



(DMA-HO2)3



(DMA-O3)3

**Figure IV-5b:** Structures de complexes (DMA+X) / X(HO<sub>2</sub>etO<sub>3</sub>) considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom.

### IV .3.1 La réaction avec CL

Les énergies de toutes les espèces impliquées dans les réactions d'abstraction H (amide + Cl) sont rapportées dans (**Tableau IV3-6**).

Le mécanisme de la réaction de DMF / DMA/NMP avec Cl est exothermique et se produit par deux voies. Par contre l'abstraction d'Hydrogène par l'atome du Cl se fait par trois voies pour le DMP.

La réaction de DMF avec Cl: l'atome de Cl peut transférer un atome d'hydrogène à partir de DMF (H<sub>1,6</sub> / H<sub>7</sub>), via les complexes liés à H (DMF-Cl)<sub>1,2</sub> / (DMF- Cl)<sub>3</sub> avec un gain d'énergie ~ 10 à 11 kcal mol<sup>-1</sup>) et TS(DMF+Cl)<sub>1,6</sub> (abstraction de H1etH6), TS(DMF+Cl)<sub>7</sub> (abstraction de H7) pour former DMFR1,2, DMFR3 et HCl. Les énergies de TS(DMF+Cl)<sub>1,6</sub> et TS(DMF+Cl)<sub>7</sub> sont ~ 5 à 8 kcal mol<sup>-1</sup> supérieures à l'énergie totale des réactifs.

**Tableau IV-7.** La géométrie de TS(DMF+Cl)<sub>1</sub> et TS(DMF+Cl)<sub>7</sub> introduit dans le mécanisme cinétique pour la réaction de DMF+Cl est défini par une liaison C—H égale à 1.39Å et liaison H—Cl ~1.42Å et un angle C-H-Cl de 180°(figure IV-6). Les deux états de transitions TS(DMF+Cl)<sub>1</sub> et TS(DMF+Cl)<sub>7</sub> sont caractérisés par une fréquence imaginaire - 696.651Cm<sup>-1</sup> et -402.74Cm<sup>-1</sup> respectivement.

L'abstraction d'hydrogène à partir de DMA (H<sub>1,6</sub> / H<sub>9</sub>) peut se faire par des composés intermédiaires (complexes) liés à l'hydrogène abstraire (DMA-Cl)<sub>1,2</sub> / (DMA-Cl)<sub>3</sub> avec un gain en énergie ~ 5 à 7 kcal mol<sup>-1</sup>) et TS(DMA+Cl)<sub>1,6</sub> (abstraction de H1et H6) et TS(DMA+Cl)<sub>9</sub> (abstraction de H9) (barrière élevée ~ 4 à 10 kcal mol<sup>-1</sup>) pour former les produits : DMAR1,2 et DMAR3, HCl. **Tableau IV-7.** La géométrie de TS(DMA+Cl)<sub>6</sub>, TS(DMA+Cl)<sub>9</sub> est décrite par la liaison C-H de 1.40Å et la liaison H-Cl de 1.42Å et un angle de liaison de Cl-H-C de ~ 180°.

La réaction de DMP avec le Cl peut se réaliser à partir des composés intermédiaires (DMP-Cl)<sub>1,2,3</sub> plus stables énergétiquement que les réactifs ~0.8 à 2 Kcal mol<sup>-1</sup> et des états de transitions liés au position d' Hydrogène abstraire TS(DMP+Cl)<sub>1,4,5</sub> avec une barrière énergétique ~ 9 à 15 Kcal mol<sup>-1</sup> pour produire DMPR1 /DMPR2 /DMPR3 et aussi HCl. **Tableau IV-7.** Les états de transitions TS(DMP+Cl)<sub>1,4,5</sub> sont caractérisés par la liaison C-H de 1.40à1.49Å et la liaison H-Cl de 1.41à1.49Å et un angle de liaison de Cl-H-C de ~ 180°.

Les composés NMPR1 / NMPR2 et HCl (produits) se produisent lors la réaction de NMP avec Cl, la réaction se déroule en formant des complexes (NMP-Cl)<sub>1,2</sub> stables que les réactifs (~2 Kcal mol<sup>-1</sup>) et des états de transitions (NMP+Cl)<sub>0,1</sub> correspond à la position de l'Hydrogène abstraire (H<sub>0</sub>/H<sub>1</sub>) avec une barrière levée ~7Kcal mol<sup>-1</sup> **Tableau IV-7.**

Les états de transitions (NMP+Cl)<sub>0,1</sub> se caractérisent par la liaison C-H de 1.42Å° et la liaison H-Cl de 1.49Å° et un angle de liaison de Cl-HC de ~ 180 °

### IV.3.2 La réaction avec OH

Les valeurs des énergies sont résumées dans (Tableau IV 3-6), pour la réaction de DMF et DMA et DMP, NMP avec le OH. Comme pour l'atome de Cl, le radical OH subit également un transfert d'hydrogène de DMF (H1,6 / H7), par l'intermédiaire des complexes liés à H (DMF--OH)<sub>1,2</sub> / (DMF--OH)<sub>3</sub> (gain en énergie ~ 7 à 11 kcal mol<sup>-1</sup>) et TS (DMF+OH)<sub>3,5</sub> (abstraction de H3 et de H5), TS(DMF+OH)<sub>7</sub> (abstraction de H7) pour former DMFR1 et DMR2, DMFR3 et H<sub>2</sub>O. Les énergies de TS (DMF+OH)<sub>3,5</sub> et TS (DMF+OH)<sub>7</sub> sont ~ 5 à 16 kcal mol<sup>-1</sup> supérieures à l'énergie totale des réactifs. **Tableau IV7.** TS (DMF+OH)<sub>3</sub> et TS (DMF+OH)<sub>7</sub> sont représentés par la liaison C-H de 1.38 à 1.39Å° et la liaison H-OH de 1.40Å° et un angle de liaison de C-H-O de ~ 180 °

Le transfert d'hydrogène à partir de DMA (H2 et H4 / H8), est de la même façon que le DMF, implique deux complexes à liaison H: (DMA--OH)<sub>1,2</sub> / (DMA--OH)<sub>3</sub> (gain en énergie ~ 6 à 8 kcal mol<sup>-1</sup>) et deux états de transition: TS(DMA+OH)<sub>2,4</sub> (abstraction de H2 et H4) et TS(DMA+OH)<sub>8</sub> (abstraction de H8) (barrière élevée ~ 14.5 à 15.5 kcal mol<sup>-1</sup>) pour former DMAR1-2, DMAR3 et H<sub>2</sub>O. **Tableau IV7.** Les états de transition TS(DMA+OH)<sub>2</sub> et TS(DMA+OH)<sub>8</sub> impliqués dans le mécanisme cinétique sont caractérisés par la liaison C-H de 1.40Å° et la liaison H-OH de 1.42Å° et un angle de liaison de C-H-O de ~ 180 °.

Nous remarquons que la réaction de DMP avec le OH s'effectue en trois voies par la formation des complexes (DMP-OH)<sub>1</sub> et (DMP-OH)<sub>2</sub> et (DMP-OH)<sub>3</sub> stables que les réactifs avec des énergies -121.83, -124.05 et -125.29 Kcal mol<sup>-1</sup> (gain ~ 2 à 5 Kcal mol<sup>-1</sup>), et la formation des états de transition TS(DMP+OH)<sub>2</sub> (abstraction de H2) et TS(DMP+OH)<sub>4</sub> (abstraction de H4) et TS(DMP+OH)<sub>5</sub> (abstraction de H5), la barrière énergétique est d'environ 2 à 5 Kcal mol<sup>-1</sup>. Les composés résultent de la réaction de DMP+OH sont les radicaux dérivés de DMP : DMPR1, DMPR2, DMPR3 et HO<sub>2</sub>. **Tableau IV7.** L'abstraction de l'hydrogène à partir de DMP est linéaire, la liaison C-H de 1.48 à 1.50Å° et la liaison H-OH de 1.50 à 1.52Å°

**Tableau IV7** montre que le radical OH subit un transfert d'Hydrogène de NMP (H0 et H2) pour former les composés NMPR1 et NMPR2 et HO<sub>2</sub> après le passage du (NMP-OH)<sub>1</sub> et (NMP-OH)<sub>2</sub> (gain d'énergie 14.6 Kcal mol<sup>-1</sup>) et des états de transitions TS(NMP+OH)<sub>0</sub> et TS(NMP+OH)<sub>2</sub> avec une barrière élevée ~ 6 à 9 Kcal mol<sup>-1</sup> que les réactifs (NMP+OH).

les complexes (NMP-OH)<sub>1</sub> et (NMP-OH)<sub>2</sub> sont caractérisés par une distance de liaison H-C d'environ ~ 1,150 à 1,20 Å, une distance de liaison H-OH de ~ 1.89 à 2,02 Å et un angle de liaison O-H-C de ~ 180 °. Les états de transitions TS(NMP+OH)<sub>0</sub>, TS(NMP+OH)<sub>2</sub> présentent une distance H-C d'environ ~ 1.50 Å, H-OH comme une distance de liaison de ~ 1,49 à 1.52 Å et un angle de liaison O-H-C de ~ 180 °.

### IV .3.3 La réaction avec NO<sub>3</sub>

Les (**tableaux IV3-6**) résumant toutes les valeurs d'énergie pour la réaction DMF / DMA/DMP/NMP avec NO<sub>3</sub>.

Le radical NO<sub>3</sub> implique un transfert d'hydrogène de DMF (H1,H5 / H7), par l'intermédiaire des complexes liés à H, (DMF-NO<sub>3</sub>)<sub>1,2</sub> correspondent l'attraction du H1 et H5 par le NO<sub>3</sub> / (DMF- NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (gain en Énergie ~ 1,2 à 2,6 kcal mol<sup>-1</sup>), et TS(DMF+NO<sub>3</sub>)<sub>1,5</sub> (abstraction de H1,H5), TS(DMF+NO<sub>3</sub>)<sub>7</sub> (abstraction de H7) pour former DMFR1,2, DMFR3 et HNO<sub>3</sub>. L'énergie TS (DMF+NO<sub>3</sub>)<sub>7</sub> est ~ 23,41 kcal mol<sup>-1</sup> supérieur à l'énergie totale des réactifs. (**Tableau IV-7**).

Le transfert d'hydrogène à partir de DMA (H2,H4 / H8), s'effectue également par l'intermédiaire des complexes liés à H (DMA-NO<sub>3</sub>)<sub>1,2</sub> / (DMA-NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gain en énergie ~ 1.1 à 4.4 Kcal mol<sup>-1</sup>) (**tableau IV-7**). et TS (DMP+NO<sub>3</sub>)<sub>2,4</sub> (Abstraction de H2 et H4) et TS(DMA+NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub> (abstraction de H8) (barrière élevée ~ 23.4 à 29.5 kcal mol<sup>-1</sup>) pour former les radicaux dérivés de DMA DMAR1-2, DMAR3 et la molécule HNO<sub>3</sub>.

La réaction du DMP avec le radical NO<sub>3</sub> se caractérise par une abstraction du H2, H3 et H5 avec un gain en énergie ~ 1.86 à 3.06 Kcal mol<sup>-1</sup> qui correspond la formation des complexes (DMP-NO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> et (DMP-NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (DMP-NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> lié respectivement à H2, H3, H5. Le mécanisme de la réaction DMP+NO<sub>3</sub> passe par TS (DMP+NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et TS (DMP+NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et TS (DMP+NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> avec une barrière en énergie ~ 5.10 à 5.14 Kcal mol<sup>-1</sup> (**tableau IV-7**). Les produits finaux sont DMPR1 et DMPR2 et DMPR3 et HNO<sub>3</sub>.

La réaction de NMP avec NO<sub>3</sub>, le radical NO<sub>3</sub> peut transférer un atome d'hydrogène à partir de NMP (H<sub>0</sub>/ H<sub>1</sub>), via les complexes liés à H (NMP-NO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> / (NMP- NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec un gain d'énergie ~ 0.05 à 0.09 kcal mol<sup>-1</sup>) et TS(NMP+NO<sub>3</sub>)<sub>0</sub>(abstraction de H<sub>0</sub>), TS(NMP+NO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> (abstraction de H<sub>1</sub>) pour former NMPR1, NMPR2 et HNO<sub>3</sub>.( Figure IV-9) Les énergies de TS(NMP+NO<sub>3</sub>)<sub>0</sub>et TS(NMP+NO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>sont ~ 17.33 à .17.40 kcal mol<sup>-1</sup> supérieures à l'énergie totale des réactifs. **Tableau IV7**

Pour le radical NO<sub>3</sub>, les complexes (amide+NO<sub>3</sub>)sont caractérisés par une distance de liaison H-C d'environ ~ 1,14 à 1,22 Å, une distance de liaison de type O-H de ~ 1,855 à 2,031 Å et un angle de liaison O-H-C de ~ 180 °; Les états de transition présentent une distance de liaison de type HC d'environ ~ 1,49 à 1,50 Å, et une distance de liaison H-O de ~ 1,50 à 1,52 Å et un angle de liaison OHC de ~ 180 °

#### IV .3.4 La réaction avec HO<sub>2</sub>

Le mécanisme de la réaction des amides étudiés par le radical HO<sub>2</sub> est caractérisé par la formation des composés intermédiaires stables que les réactifs et par des états de transitions (présence d'une fréquence imaginaire et une barrière en énergie élevée que les réactifs).Les (tableaux IV 3-6) regroupent les valeurs des énergies pour tous les amides (DMF, DMA, DMP et NMP) avec le HO<sub>2</sub>.

La réaction du DMF avec le radical HO<sub>2</sub> se réalise par une abstraction du (H<sub>1</sub>, H<sub>5</sub> / H<sub>7</sub>) avec un gain en énergie ~ 4.30 à 6.87 Kcal mol<sup>-1</sup>qui correspond à la formation des complexes (DMF-HO<sub>2</sub>)<sub>1,2</sub> et (DMF-HO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, et TS (DMF+HO<sub>2</sub>)<sub>1,5</sub> / TS (DMF+HO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> avec une barrière en énergie ~9.60 à 13.13 Kcal mol<sup>-1</sup> (**tableau IV-7**). Les produits finaux sont DMFR1 et DMFR2 et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La géométrie de TS (DMF+HO<sub>2</sub>)<sub>1</sub> / TS (DMF+HO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> est défini par une distance de liaison H-C d'environ ~ 1.32 Å, une distance de liaison de type O-H de ~ 1.36 Å et un angle de liaison O-H-C de ~ 180

Le radical HO<sub>2</sub> subit un arrachement d'Hydrogène à partir de DMA (H<sub>3</sub>,H<sub>4</sub>/H<sub>7</sub>) par l'intermédiaire des complexes liés à H, (DMA-HO<sub>2</sub>)<sub>1,2</sub> correspondent à l'attraction du H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> par le HO<sub>2</sub> / (DMA-HO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (gain en Énergie ~ 0,07 à 2,02 kcal mol<sup>-1</sup>), et TS(DMA+HO<sub>2</sub>)<sub>3,4</sub> (abstraction de H<sub>3</sub>,H<sub>4</sub>)/ TS(DMA+HO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> (abstraction de H<sub>7</sub>) pour former DMAR<sub>1,2</sub>, DMAR<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'énergie TS (DMA+HO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> est~ 16.78 kcal mol<sup>-1</sup> supérieures à l'énergie totale des réactifs. (**Tableau IV-7**). TS (DMA+HO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>/ TS (DMA+HO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> sont caractérisés par une distance de liaison H-C d'environ ~ 1.38à1.40 Å, une distance de liaison de type O-H de ~ 1.41 à 1.44Å et un angle de liaison O-H-C de ~ 180°

La réaction de DMP+HO<sub>2</sub> se déroule par la formation des intermédiaires des complexes liés à Hydrogène (DMP+HO<sub>2</sub>)<sub>1</sub> et (DMP+HO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et (DMP+HO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> correspond au transfert d'H (H2/H4/H5) respectivement (gain en Énergie ~ 4,60 à 5,95 kcal mol<sup>-1</sup>), et des TS(DMP+HO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> / TS(DMP+HO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>/ TS(DMP+HO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>( barrière élevée ~ 18,60 à 21,92 kcal mol<sup>-1</sup>) pour former les radicaux dérivés de DMP : DMPR1, DMPR2 , DMPR3et la molécule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (**Tableau IV-7**)

La réaction de NMP avec le HO<sub>2</sub> s'effectue en deux voies par la formation des complexes (NMP-HO<sub>2</sub>)<sub>1</sub> et(NMP-HO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> stables que les réactifs (gain ~3.55 à 4 Kcal mol<sup>-1</sup>), et la formation des états de transition TS (NMP+HO<sub>2</sub>)<sub>0</sub> ( abstraction de H0)et TS (NMP+HO<sub>2</sub>)<sub>1</sub>( abstraction de H1), la barrière énergétique est d'environ 10.16 à 10.20 Kcal mol<sup>-1</sup>(**TableauIV-7**).Les composés résultant de la réaction de NMP+HO<sub>2</sub> sont NMPR1, NMPR2 et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (FigureIV-8)

Pour DMP et NMP , les complexes sont caractérisés par une distance de liaison H-C d'environ ~ 1,20 Å, une distance de liaison de type O-H de ~ 1,85 à 1.92 Å et un angle de liaison O-H-C de ~ 180 °; Les états de transition présentent une distance de liaison de type HC d'environ ~ 1,40 à 1,49 Å, et une distance de liaison H-O de ~ 1,50 à 1,52 Å et un angle de liaison OHC de ~ 180 ° .

#### IV .3.5 La réaction avec O<sub>3</sub>

Les valeurs des énergies de la réaction d'amide + O<sub>3</sub> sont résumées dans les tableaux (TableauVI-3-6).

L'O<sub>3</sub> engage un transfert d'hydrogène de DMF (H1,H5 / H7), par l'intermédiaire des complexes, (DMF-O<sub>3</sub>)<sub>1,2</sub> / (DMF- O<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (gain en Énergie ~ 3,79 à 9,86 kcal mol<sup>-1</sup>), et TS(DMF+O<sub>3</sub>)<sub>1,5</sub> (abstraction de H1,H5), TS(DMF+O<sub>3</sub>)<sub>7</sub> (abstraction de H7) (barrière élevée ~ 13,82 à 18.78 kcal mol<sup>-1</sup>) supérieures à l'énergie totale des réactifs pour former DMFR1,2, DMFR3 et HO<sub>3</sub>. (**Tableau IV-7**).

Le transfert d'atome d'hydrogène (H2, H4 / H9) à partir de DMA, se procéde par l'intermédiaire des complexes liés à H (DMA-O<sub>3</sub>)<sub>1,2</sub> / (DMA-O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gain en énergie ~ 6.49 à 46.58 Kcal mol<sup>-1</sup>) (**tableau IV-7**). et TS (DMP+O<sub>3</sub>)<sub>2,4</sub> (Abstraction de H2 et H4) et TS (DMA+O<sub>3</sub>)<sub>9</sub> (abstraction de H9) (barrière élevée ~ 41.54 à 50.42 kcal mol<sup>-1</sup>) pour former les radicaux dérivés de DMA : DMAR1-2, DMAR3 et la molécule HO<sub>3</sub> (**tableau IV-7**).

Une abstraction du H1, H4 et H5 à partir du DMP avec le radical O<sub>3</sub> se caractérise par avec la formation des complexes (DMP-O<sub>3</sub>)<sub>1</sub> et (DMP-O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (DMP-O<sub>3</sub>)<sub>3</sub> lié à H1, H4, H5 respectivement (gain en énergie ~ 4.24 à 10.57Kcal mol<sup>-1</sup>). Le mécanisme de la réaction DMP+O<sub>3</sub> passe par TS (DMP+O<sub>3</sub>)<sub>1</sub> et TS (DMP+O<sub>3</sub>)<sub>4</sub> et TS (DMP+O<sub>3</sub>)<sub>5</sub> avec une barrière en énergie ~31.60 à 32.85 Kcal mol<sup>-1</sup> (**tableau IV-7**). Afin de produire DMPR1 et DMPR2 et DMPR3 et HO<sub>3</sub>.

La réaction de NMP avec O<sub>3</sub>, le radical O<sub>3</sub> arrache un hydrogène à partir de NMP (H<sub>0</sub> / H<sub>1</sub>), via les complexes liés à H (NMP-O<sub>3</sub>)<sub>1</sub> / (NMP-O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec un gain d'énergie ~ 5.91 à 5.92kcal mol<sup>-1</sup>) et TS (NMP+O<sub>3</sub>)<sub>0</sub>(abstraction de H<sub>0</sub>)/TS (NMP+O<sub>3</sub>)<sub>1</sub> (abstraction de H<sub>1</sub>) pour former NMPR1, NMPR2 et HO<sub>3</sub>. Les énergies de TS (NMP+O<sub>3</sub>)<sub>0</sub>et TS (NMP+O<sub>3</sub>)<sub>1</sub>sont ~ 18.15 à .18.26 kcal mol<sup>-1</sup> supérieures à l'énergie totale des réactifs (**Tableau IV-7**).

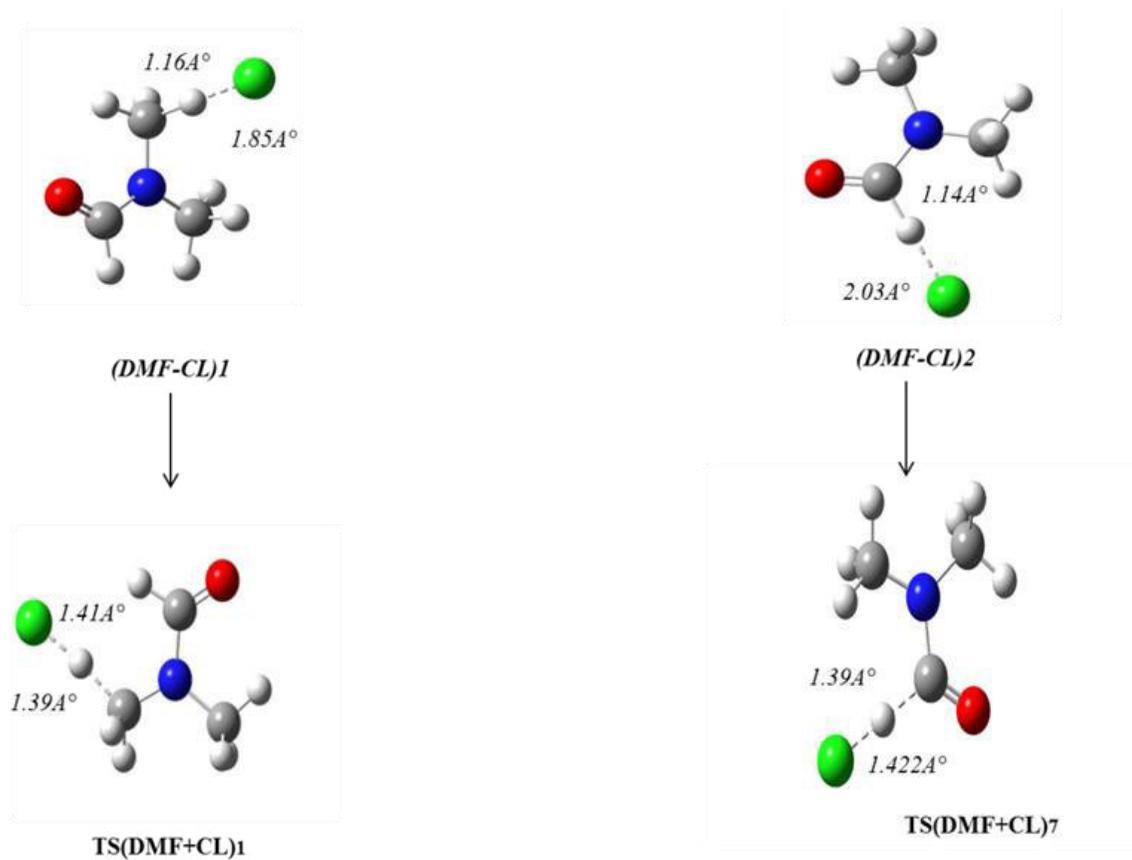
L'amide (DMF,DMP,DMA et NMP) subit une abstraction-H linéaire via une réaction avec O<sub>3</sub>.Les complexes sont caractérisés par une distance de liaison H-C d'environ ~ 1.18à1,20 Å, une distance de liaison de type O-H de ~ 1,52 à 1.92 Å et un angle de liaison O-H-C de ~ 180 °; Les états de transition se présentent par une liaison HC ~ 1,39 à 1,42 Å, et une distance de liaison H-O de ~ 1,49 à 1,58 Å et un angle OHC de ~ 180 °.

**Tableau IV- 3a:** TS's et Complexes formés réaction DMF+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. TS<sub>n</sub>X: état de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente Cl, OH .

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	<sup>a</sup> Δ <sub>f</sub> H° <sub>0 K</sub>	<sup>b</sup> D <sub>0</sub> °	<sup>c</sup> Δ <sub>f</sub> H° <sub>298 K</sub>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
(DMF-Cl) <sub>1</sub>	-707,78325	-707,818029	-707,775194	-707,783299	-76,55	1148,01	-87,52	/
(DMF-Cl) <sub>2</sub>	-707,78325	-707,818029	-707,775194	-707,783299	-76,55	1148,01	-87,52	/
(DMF-Cl) <sub>3</sub>	-707,78555	-707,816216	-707,772999	-707,781379	-75,34	1146,8	-88,96	/
TS <sub>1</sub> (DMF+Cl)	-707,756155	-707,828121	-707,785609	-707,755422	-59,03	1130,49	-70,49	-696.651
TS <sub>6</sub> (DMF+Cl)	-707,75551	-707,831068	-707,786971	-707,75405	-58,17	1129,63	-70,08	-1205.32
TS <sub>7</sub> (DMF+Cl)	-707,759998	-707,831521	-707,790143	-707,76781	-66,8	1138,26	-72,9	-402.74
(DMF-OH) <sub>1</sub>	-323,749803	-323,764688	-323,723747	-323,731745	-85,87	1239,36	-109,15	/
(DMF-OH) <sub>2</sub>	-323,749803	-323,764688	-323,723747	-323,731745	-85,87	1239,36	-109,15	/
(DMF-OH) <sub>3</sub>	-323,744194	-323,759956	-323,720138	-323,72756	-83,25	1236,74	-105,63	/
TS <sub>3</sub> (DMF+OH)	-323,726025	-323,768896	-323,726969	-323,735314	-88,11	1241,6	-94,23	-2002,67
TS <sub>5</sub> (DMF+OH)	-323,724339	-323,767216	-323,725283	-323,733632	-87,06	1240,55	-93,17	-2040,97
TS <sub>7</sub> (DMF+OH)	-323,708629	-323,772396	-323,729573	-323,735376	-88,15	1241,64	-83,32	-1931,28

**Tableau IV- 3b:** TS's et Complexes formés réaction DMF+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. TS<sub>n</sub>X: état de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>.

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	<sup>a</sup> Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>0 K</sub>	<sup>b</sup> D <sub>0</sub> <sup>o</sup>	<sup>c</sup> Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>298 K</sub>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
(DMF-NO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	-528,004628	-528,034152	-527,98557	-527,98557	-127,9	1460,27	-153,92	/
(DMF-NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-528,004628	-528,034152	-527,98557	-527,98557	-127,9	1460,27	-153,92	/
(DMF-NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-528,00689	-528,04485	-527,99083	-528,0024	-138,46	1470,83	-155,34	/
TS <sub>1</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,955642	-528,046967	-527,996317	-528,00689	-141,28	1473,65	-123,18	-457,13
TS <sub>5</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,956078	-528,048754	-527,997022	-528,007507	-141,67	1474,04	-123,45	-795,39
TS <sub>7</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,965372	-528,048375	-527,997654	-528,007203	-141,48	1473,85	-129,29	-248,58
(DMF--HO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	-398,83085	-398,852046	-398,807894	-398,84231	-103,8	1316,28	-109,6	
(DMF--HO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-398,83085	-398,852046	-398,807894	-398,84231	-103,8	1316,28	-109,6	
(DMF--HO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-398,83495	-398,882046	-398,807894	-398,84211	-103,67	1316,15	-112,17	
TS <sub>1</sub> (DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,807219	-398,857156	-398,808163	-398,818458	-89,77	1302,25	-95,71	-1626,64
TS <sub>5</sub> (DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,806507	-398,854006	-398,807452	-398,817064	-88,89	1301,37	-95,26	-1665,36
TS <sub>7</sub> (DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,801572	-398,843645	-398,807516	-398,815076	-87,65	1300,13	-92,17	-1665,64
(DMF--O <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	-473,318732	-473,317985	-473,269676	-473,314021	-67,29	1287,13	-76,99	
(DMF--O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-473,318732	-473,317985	-473,269676	-473,314021	-67,29	1287,13	-76,99	
(DMF--O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-473,318396	-473,319028	-473,26934	-473,318014	-69,79	1289,63	-83,05	
TS <sub>1</sub> (DMF+O <sub>3</sub> )	-473,248435	-473,297106	-473,249379	-473,259815	-53,26	1273,1	-59,14	-1113,61
TS <sub>5</sub> (DMF+O <sub>3</sub> )	-473,248799	-473,294854	-473,249743	-473,259363	-52,97	1272,81	-59,37	-764,56
TS <sub>7</sub> (DMF+O <sub>3</sub> )	-473,240905	-473,307415	-473,261849	-473,251271	-47,9	1276,74	-54,41	-854,07



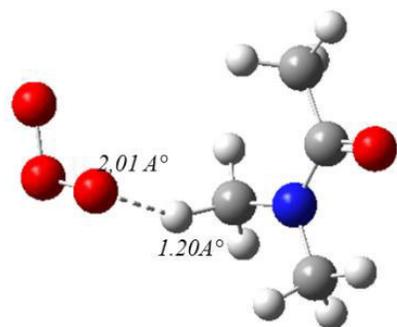
**Figure IV-6:** mécanisme de la réaction de DMF+Cl considéré pour la simulation cinétique déterminé avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

**Tableau IV- 4a:** TS's et Complexes formés réaction DMA+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. TS<sub>n</sub>X: état de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente Cl, OH .

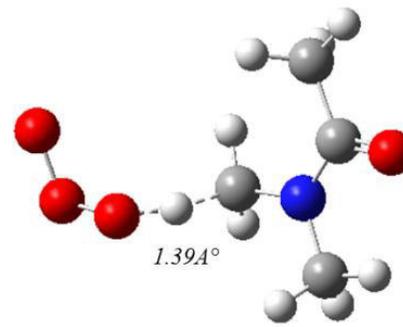
structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	<sup>a</sup> Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>0 K</sub> <sup>a</sup>	<sup>b</sup> D <sub>0</sub> <sup>o</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>298 K</sub> <sup>c</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
(DMA-CL) <sub>1</sub>	-747,005271	-747,010981	-746,966216	-746,974805	-58,3	1403	-90,65	/
(DMA-CL) <sub>2</sub>	-747,005271	-747,010981	-746,966216	-746,974805	-58,3	1403	-90,65	/
(DMA-CL) <sub>3</sub>	-747,009108	-747,022848	-746,978053	-746,986921	-65,9	1410,6	-93,06	/
TS <sub>3</sub> Cl(DMA-CL)	-746,980879	-747,06738	-747,019136	-747,009022	-79,77	1424,47	-75,35	-566,83
TS <sub>6</sub> (DMA-CL)	-746,990342	-747,067465	-747,019031	-747,00673	-78,33	1423,03	-81,29	-753,13
TS <sub>9</sub> (DMA-CL)	-746,99115	-747,050087	-747,004957	-746,98309	-63,5	1408,2	-81,79	-757,1
(DMA-OH) <sub>1</sub>	-362,974876	-362,988692	-362,94582	-362,954604	-87,3	1514,03	-114,24	/
(DMA-OH) <sub>2</sub>	-362,974876	-362,988692	-362,94582	-362,954604	-87,3	1514,03	-114,24	/
(DMA-OH) <sub>3</sub>	-362,973393	-363,009435	-362,964337	-362,954446	-87,2	1513,93	-113,31	/
TS <sub>2</sub> (DMA+OH)	-362,939698	-362,99617	-362,950642	-362,960498	-91	1517,73	-92,18	-2082,04
TS <sub>4</sub> (DMA+OH)	-362,938803	-362,996399	-362,949747	-362,959901	-90,62	1517,35	-91,6	-1771,27
TS <sub>8</sub> (DMA+OH)	-362,938066	-362,011543	-362,96011	-362,951579	-85,4	1512,13	-91,14	-2280,63

**Tableau IV- 4b:** TS's et Complexes formés réaction DMA+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. TS<sub>n</sub>X: état de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

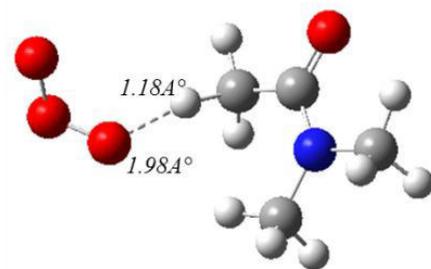
structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	<sup>a</sup> Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>0 K</sub> <sup>a</sup>	<sup>b</sup> D <sub>0</sub> <sup>o</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>298 K</sub> <sup>c</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
(DMA-NO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	-567,234061	-567,278781	-567,22055	-567,233515	-145,07	1750,68	-161,4	/
(DMA-NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-567,234061	-567,278781	-567,22055	-567,233515	-145,07	1750,68	-161,4	/
(DMA-NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-567,239265	-567,266216	-567,215209	-567,23715	-147,35	1752,96	-163,68	/
TS <sub>2</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,185273	-567,269313	-567,220604	-567,18316	-113,47	1719,08	-129,8	-1684,4
TS <sub>4</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,185673	-567,266236	-567,217645	-567,18303	-113,39	1719	-129,72	-1526,47
TS <sub>8</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,194973	-567,222725	-567,172622	-567,186584	-115,62	1721,23	-131,96	-1409,5
(DMA--HO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	-438,053777	-438,126981	-438,078531	-438,057341	-94,21	1579,93	-107,24	
(DMA--HO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-438,053777	-438,126981	-438,078531	-438,057341	-94,21	1579,93	-107,24	
(DMA--HO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-438,056892	-438,12809	-438,078651	-438,058231	-94,77	1580,49	-109,19	
TS <sub>3</sub> (DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,036543	-438,082578	-438,039537	-438,054641	-92,52	1578,24	-96,42	-1701,43
TS <sub>4</sub> (DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,038604	-438,089588	-438,039548	-438,050618	-89,99	1575,71	-97,72	-1635,39
TS <sub>7</sub> (DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,026926	-438,075524	-438,02787	-438,038364	-82,3	1568,02	-90,39	-1700,6
(DMA--O <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	-512,51382	-512,59231	-512,499841	-512,535372	-86,59	1579,67	-101,86	
(DMA--O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-512,51382	-512,59231	-512,499841	-512,535372	-86,59	1579,67	-101,86	
(DMA--O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-512,51382	-512,614823	-512,516573	-512,535521	-86,68	1579,76	-101,95	
TS <sub>2</sub> (DMA+O <sub>3</sub> )	-512,453681	-512,497534	-512,472351	-512,443873	-29,17	1522,25	-44,47	-938,8
TS <sub>4</sub> (DMA+O <sub>3</sub> )	-512,452966	-512,521821	-512,47391	-512,444631	-29,65	1522,73	-44,95	-1070,82
TS <sub>9</sub> (DMA+O <sub>3</sub> )	-512,45662	-512,507413	-512,457564	-512,458801	-38,54	1531,62	-53,83	-1169,27



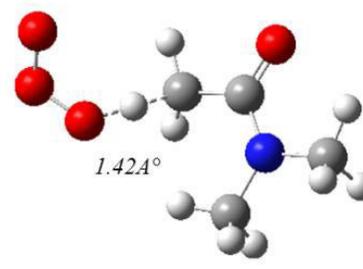
(DMA-O3)<sub>1,2</sub>



TS(DMA+O3)<sub>4</sub>



(DMA-O3)<sub>1,2</sub>



TS(DMA+O3)<sub>9</sub>

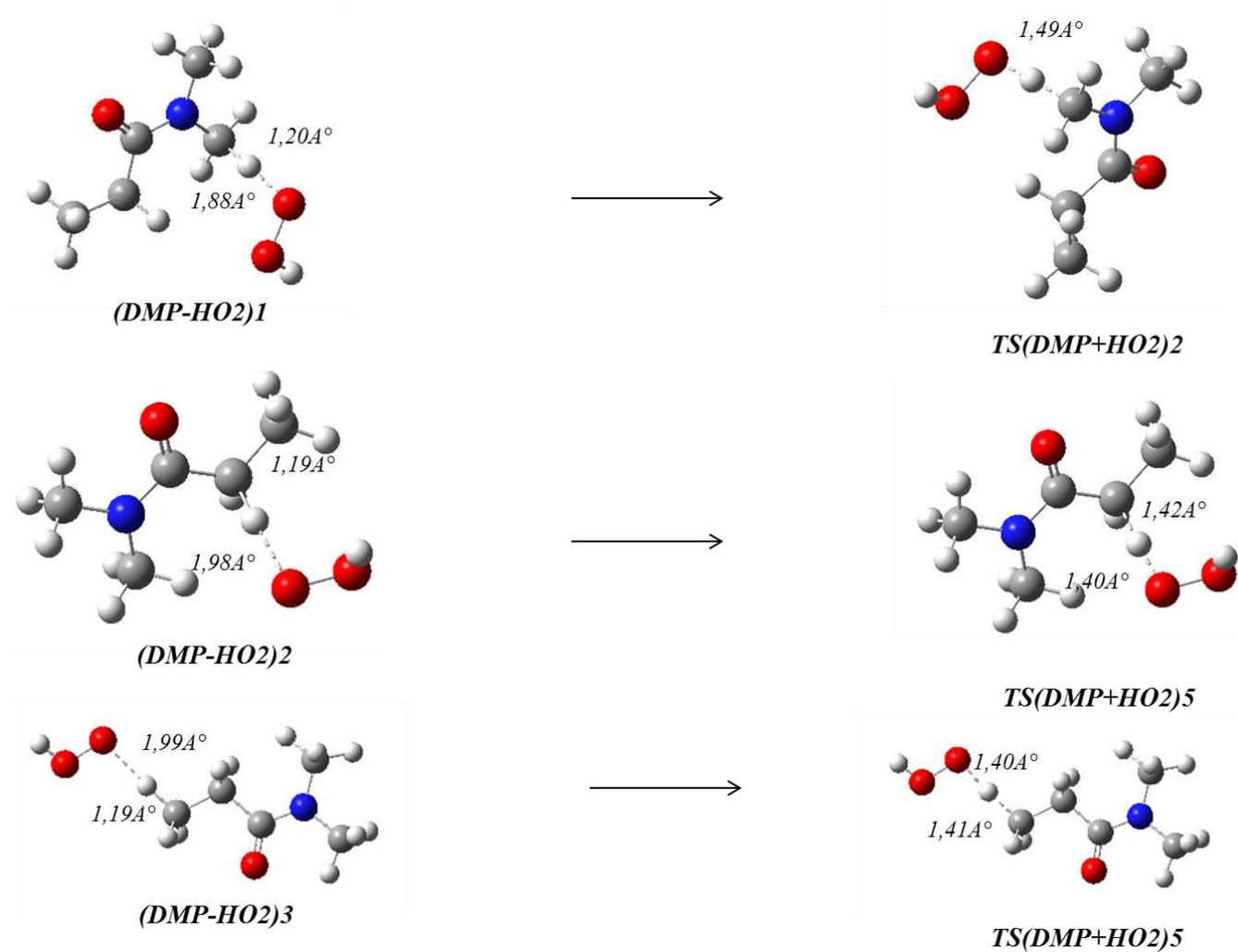
**Figure IV-7:** mécanisme de la réaction de DMA+O<sub>3</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminé avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

**Tableau IV- 5a:** TS's et Complexes formés réaction DMP+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. TS<sub>n</sub>X: état de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente Cl, OH .

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{ K}}^a$	$D_0^\circ^b$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{ K}}^c$	Freq (cm <sup>-1</sup> )
(DMP--Cl)1	-786,23453	-786,277342	-786,227251	-786,239894	-86,84	1704,78	-99,01	
(DMP--Cl)2	-786,23669	-786,277886	-786,227634	-786,239642	-86,68	1704,62	-100,37	
(DMP--Cl)3	-786,23654	-786,277586	-786,227734	-786,239842	-86,8	1704,74	-100,27	
TS1(DMP+Cl)	-786,2126	-786,284641	-786,233544	-786,214656	-71	1688,94	-85,25	-1060,06
TS4(DMP+Cl)	-786,210113	-786,278379	-786,228058	-786,210501	-68,39	1686,33	-83,69	-1203,88
TS5(DMP+Cl)	-786,219266	-786,26937	-786,220211	-786,210883	-68,63	1686,57	-89,43	-1275,58
(DMP--OH)1	-402,2039421	-402,255275	-402,189112	-402,201563	-103,84	1803,81	-121,83	
(DMP--OH)2	-402,207477	-402,210195	-402,184392	-402,201577	-103,85	1803,82	-124,05	
(DMP--OH)3	-402,209453	-402,210166	-402,184365	-402,201575	-103,85	1803,82	-125,29	
TS2(DMP+OH)	-402,142991	-402,193155	-402,143935	-402,154897	-74,56	1774,53	-83,58	-2229,81
TS4(DMP+OH)	-402,146017	-402,196116	-402,146961	-402,158254	-76,67	1776,64	-85,48	-2159,24
TS5(DMP+OH)	-402,148681	-402,162573	-402,115325	-402,178908	-89,63	1789,6	-87,15	-2171,85

**Tableau IV- 5b:** TS's et Complexes formés réaction DMP+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. TS<sub>nX</sub>: état de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

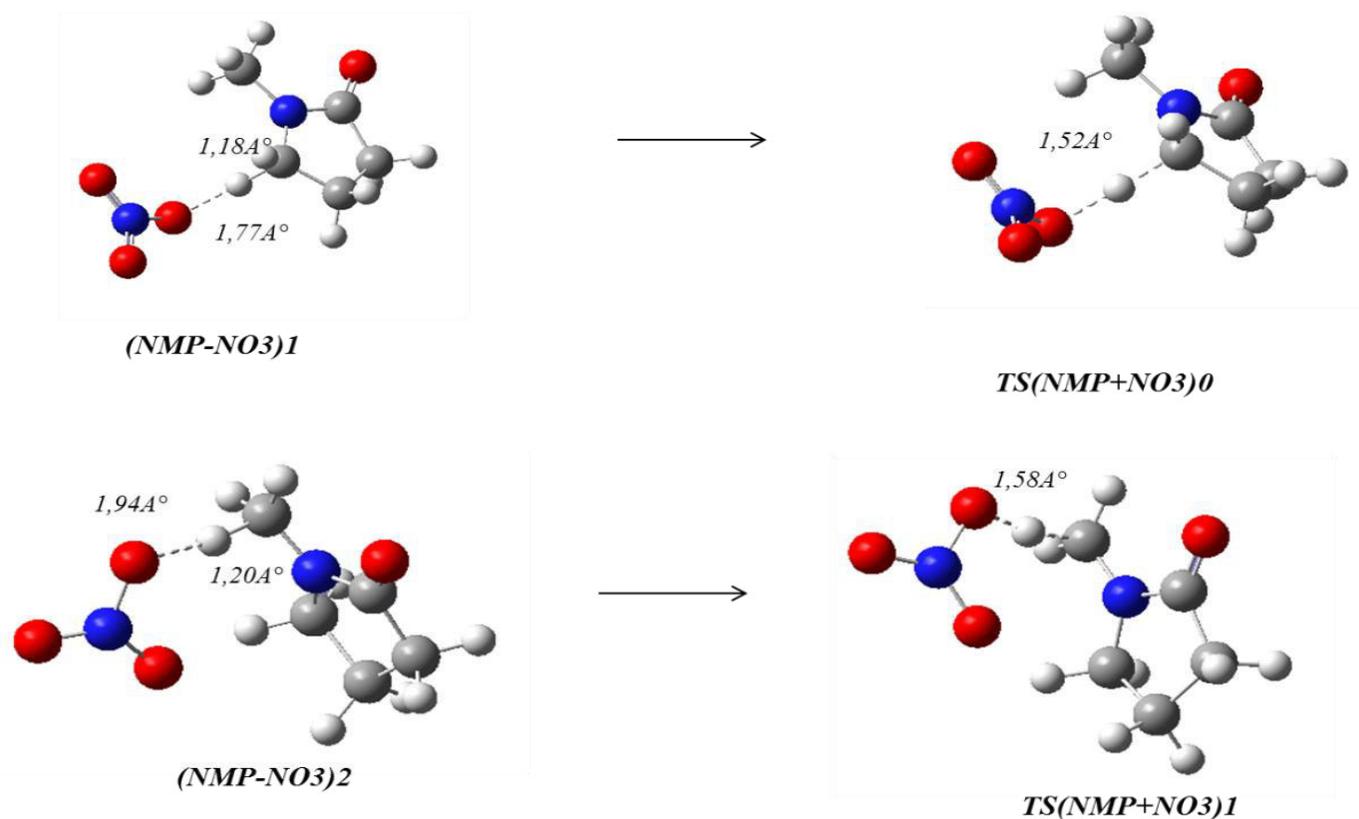
structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{ K}}^a$	$D_0^\circ^b$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{ K}}^c$	Freq (cm <sup>-1</sup> )
(DMP--NO <sub>3</sub> )1	-606,471492	-606,532768	-606,452711	-606,470644	-155,45	2034,3	-174,58	
(DMP--NO <sub>3</sub> )2	-606,470851	-606,532649	-606,452658	-606,470479	-155,34	2034,19	-174,18	
(DMP--NO <sub>3</sub> )3	-606,472765	-606,532655	-606,452677	-606,470563	-155,4	2034,25	-175,38	
TS2(DMP+NO <sub>3</sub> )	-606,386456	-606,436872	-606,384653	-606,397575	-109,59	1988,44	-121,22	-1576,12
TS3(DMP+NO <sub>3</sub> )	-606,386987	-607,439732	-607,383931	-606,397267	-109,4	1988,25	-121,55	-911,52
TS5(DMP+NO <sub>3</sub> )	-606,386385	-606,436856	-606,384459	-606,397499	-109,55	1988,4	-121,17	-1549,23
(DMP--HO <sub>2</sub> )1	-477,300341	-477,308254	-477,25641	-477,293639	-110,17	1869,13	-131,91	
(DMP--HO <sub>2</sub> )2	-477,3002345	-477,308152	-477,25849	-477,293989	-110,39	1869,35	-131,84	
(DMP--HO <sub>2</sub> )3	-477,302355	-477,308277	-477,25851	-477,293764	-110,25	1869,21	-133,17	
TS2(DMP+HO <sub>2</sub> )	-477,263237	-477,318288	-477,264181	-477,2766	-99,48	1858,44	-108,62	-1625,3
TS4(DMP+HO <sub>2</sub> )	-477,257963	-477,313484	-477,258907	-477,271842	-96,49	1855,45	-105,31	-1728,93
TS5(DMP+HO <sub>2</sub> )	-477,263326	-477,318176	-477,264188	-477,276611	-99,48	1858,44	-108,68	-1636,73
(DMP--O <sub>3</sub> )1	-551,744742	-551,73652	-551,725794	-551,748428	-81,86	1848,18	-97,11	
(DMP--O <sub>3</sub> )2	-551,744533	-551,738274	-551,725477	-551,748026	-81,61	1847,93	-96,98	
(DMP--O <sub>3</sub> )3	-551,754627	-551,738542	-551,725356	-551,748341	-81,81	1848,13	-103,31	
TS1(DMP+O <sub>3</sub> )	-551,687426	-551,573826	-551,647211	-551,738741	-75,78	1842,1	-61,14	-1065,42
TS4(DMP+O <sub>3</sub> )	-551,685433	-551,573786	-551,645688	-551,707681	-56,29	1822,61	-59,89	-2179,53
TS5(DMP+O <sub>3</sub> )	-551,685501	-551,742891	-551,691445	-551,703636	-53,76	1820,08	-59,94	-1096,62



**Figure IV-8:** mécanisme de la réaction de DMP+HO<sub>2</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminé avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

**Tableau IV- 6:** TS's et Complexes formés réaction NMP+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. TS<sub>n</sub>: état de Transition, n : représente la position de H abstract. X représente Cl, OH, NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{K}}^a$	$D_0^\circ^b$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}^c$	Freq (cm <sup>-1</sup> )
(NMP--Cl)1	-785,049765	-785,159855	-785,162213	-785,058043	-75,96	1590,64	-84,28	
(NMP--Cl)2	-785,049842	-785,159831	-785,162376	-785,060025	-77,20	1591,88	-84,33	
TS0(NMP+Cl)	-785,036589	-785,10102	-785,057354	-785,035387	-61,74	1576,42	-76,01	-563,93
TS1(NMP+Cl)	-785,036605	-785,10076	-785,057549	-785,035572	-61,85	1576,53	-76,02	-543,95
(NMP--OH)1	-401,033598	-401,100103	-401,0984326	-401,024741	-95,92	1692,63	-115,95	
(NMP--OH)2	-401,033522	-401,100037	-401,098471	-401,024385	-95,70	1692,41	-115,90	
TS0(NMP+OH)	-400,998351	-401,045187	-400,999541	-401,008963	-86,02	1682,73	-93,83	-1023,55
TS2(NMP+OH)	-401,00289	-401,048034	-401,003834	-401,012683	-88,35	1685,06	-96,68	-2048,9
(NMP--NO <sub>3</sub> )1	-605,281581	-605,355753	-605,282966	-605,295631	-148,66	1924,25	-156,42	
(NMP--NO <sub>3</sub> )2	-605,28163	-605,355782	-605,282945	-605,295579	-148,62	1924,21	-156,45	
TS0(NMP+NO <sub>3</sub> )	-605,253763	-605,302656	-605,254832	-605,265471	-129,73	1905,32	-138,96	-1354,11
TS1(NMP+NO <sub>3</sub> )	-605,253875	-605,302681	-605,254819	-605,265322	-129,64	1905,23	-139,03	-1576,84
(NMP--HO <sub>2</sub> )1	-476,171298	-476,104219	-476,116643	-476,116643	-102,13	1757,83	-112,56	
(NMP--HO <sub>2</sub> )2	-476,171625	-476,104542	-476,116479	-476,116479	-102,03	1757,73	-112,63	
TS0(NMP+HO <sub>2</sub> )	-476,137285	-476,087643	-476,098086	-476,098086	-90,49	1746,19	-98,86	-1603,54
TS2(NMP+HO <sub>2</sub> )	-476,13718	-476,087605	-476,098075	-476,098075	-90,48	1746,18	-98,83	-1607,65
(NMP--O <sub>3</sub> )1	-550,56101	-550,621485	-550,549333	-550,565447	-70,07	1733,13	-82,83	
(NMP--O <sub>3</sub> )2	-550,561003	-550,621495	-550,549372	-550,565436	-70,06	1733,12	-82,82	
TS0(NMP+O <sub>3</sub> )	-550,522651	-550,629468	-550,583455	-550,563632	-68,93	1731,99	-58,76	-1042,33
TS1(NMP+O <sub>3</sub> )	-550,522487	-550,629494	-550,583432	-550,533511	-50,03	1713,09	-58,65	-1384,37



**Figure IV-9:** mécanisme de la réaction de NMP+NO<sub>3</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminé avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

**TableauIV- 7a:** ΔCBS-H enthalpie à 298,15 K. pour la réaction de Amide(DMF,DMA) + X radicaux (OH, Cl et NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)

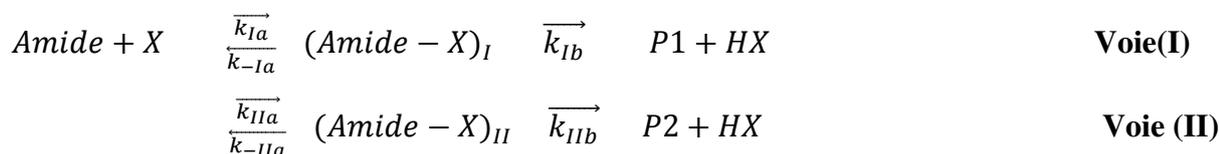
Structure	CL	OH	NO <sub>3</sub>	HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
(DMF-X)1	-9,61	-10,49	-1,22	-4,3	-3,79
(DMF-X)2	-9,61	-10,49	-1,22	-4,3	-3,79
(DMF-X)3	-11,05	-6,97	-2,64	-6,87	-9,86
TS(DMF+X)1	7.39	4.43	29.52	9,59	14,05
TS(DMF+X)2	7.80	5.49	29.24	10,04	13,82
TS(DMF+X)3	4.98	15.35	23.41	13,13	18,78
DMFR1+HX	-10,08	-24,93	-18,28	-3,17	1,96
DMFR2+HX	-10,53	-25,39	-18,28	-3,17	1,96
DMFR3+HX	-9,19	-24,04	-13,88	1,23	6,36
(DMA-X)1	-4,81	-7,6	-1,12	-0,07	-6,49
(DMA-X)2	-4,81	-7,6	-1,12	-0,07	-6,49
(DMA-X)3	-7,22	-6,67	-4,39	-2,02	-6,58
TS(DMA+X)1	10.50	14.47	29.49	10,75	50,89
TS(DMA+X)2	4.56	15.03	29.24	9,45	50,42
TS(DMA+X)3	4.05	15.49	23.41	16,78	41,54
DMAR1+HX	-10,08	-24,94	-7,35	7,82	23,62
DMAR2+HX	-10,08	-24,94	-7,35	7,82	23,62
DMAR3+HX	-5,32	-20,18	-2,58	12,58	23,51

**TableauIV- 7b:** ΔCBS-H enthalpie à 298,15 K. pour la réaction de Amide(DMP,NMP)+ X radicaux (OH, Cl et NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)

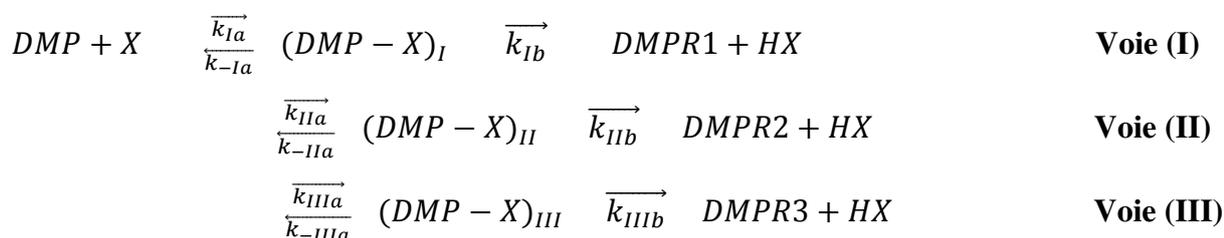
Structure	CL	OH	NO <sub>3</sub>	HO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
(DMP--X)1	-0,72	-1,55	-2,26	-4,68	-4,37
(DMP--X)2	-2,07	-3,77	-1,86	-4,61	-4,24
(DMP--X)3	-1,98	-5,01	-3,06	-5,94	-10,57
TS(DMP+X)1	13,04	36,7	51,1	18,6	31,6
TS(DMP+X)2	14,61	34,8	50,77	21,91	32,85
TS(DMP+X)3	8,86	33,13	51,14	18,55	32,8
DMPR1+HX	-3,19	-23,24	1,47	16,9	19,64
DMPR2+HX	-3,19	-14,69	10,01	25,45	28,19
DMPR3+HX	-2,25	-22,29	2,41	17,85	20,59
(NMP--X)1	-1,82	-13,57	-0,05	-3,55	-5,92
(NMP--X)2	-1,86	-13,52	-0,09	-3,61	-5,91
TS(NMP+X)1	6,45	8,55	17,4	10,15	18,15
TS(NMP+X)2	6,44	5,7	17,33	10,19	18,26
NMPR1+HX	-11,04	-33,04	-6,3	6,88	12
NMPR2+HX	-11,12	-33,04	-6,38	6,79	11,92

#### IV .4. Cinétique

Le mécanisme réactionnel d'abstraction d'Hydrogène de l'amide (DMF, DMA et NMP) par les radicaux atmosphériques X (OH, Cl, NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>) est considéré comme une compétition entre deux abstractions-H comme suit:



Par contre le mécanisme d'abstraction d'H à partir de DMP par les radicaux (OH, Cl, NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>) est considéré comme une compétition entre trois abstractions-H comme suit :



Selon les profils de réaction, la constante de vitesse (k) obtenue pour toutes les voies de réaction étudiées peuvent être exprimées par la théorie de l'état de transition TST classique ou par la méthodologie RRKM / calculs Master équation.

$K_{Ia}$ ,  $K_{IIa}$  et  $K_{IIIa}$  sont les constantes de vitesses et  $K_{-Ia}$ ,  $K_{-IIa}$  et  $K_{-IIIa}$  sont les constantes de vitesses inverses pour la première étape, et  $K_{Ib}$ ,  $K_{IIb}$  et  $K_{IIIb}$  sont les constantes de vitesses correspondant à la deuxième étape respectivement pour la voie I, II et III.

Sur la base de ces hypothèses les constantes de vitesse de la voie I, II et III ( $k_I$ ,  $K_{II}$  et  $K_{III}$ ) peuvent être formulées comme suit:

$$k_I = \frac{k_{Ia} \times k_{Ib}}{k_{-Ia} + k_{Ib}} \quad \text{(a)}$$

$$k_{II} = \frac{k_{IIa} \times k_{IIb}}{k_{-IIa} + k_{IIb}} \quad \text{(b)}$$

$$k_{III} = \frac{k_{IIIa} \times k_{IIIb}}{k_{-IIIa} + k_{IIIb}} \quad \text{(c)}$$

Toutes les constantes de vitesses ( $K_{Ia}$ ,  $K_{-Ia}$ ,  $K_{Ib}$ ,  $K_{IIa}$ ,  $K_{-IIa}$ ,  $K_{IIIa}$ ,  $K_{-IIIa}$ ,  $K_{IIb}$  et  $K_{IIIb}$ ) impliquées dans le mécanisme de la réaction d'abstraction ont été calculées avec le programme ChemRate (Mokrushin, 2006).

Les simulations ont été effectuées à la pression de 1 atm et à températures variant de 273- 380 K. Le transfert d'énergie de collision a été décrit en utilisant un modèle (Exponentiel down) , avec  $\Delta E = 300 \text{ cm}^{-1}$ , le gaz de thermalisation est l'argon (Ar) avec les paramètres Lennard -Jones:  $\sigma = 4.4$  et  $\xi = 216 \text{ K}$ .

Toutes les constantes de vitesse citées dans cette étude sont en  $\text{s}^{-1}$  ou  $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ , avec des énergies d'activation en  $\text{kJ mol}^{-1}$  et les températures en Kelvin.

Dans ce cas, la constante de vitesse globale (c) /**(e)**, les rapports de branchement (d) /**(f)** obtenues à partir de la simulation cinétique théorique sont calculés comme suit:

➤ **cas de deux voies**

$$k_{overall} = k_I + k_{II} \quad \text{(c)}$$

$$\beta_I = \frac{k_I}{k_I + k_{II}} \quad \text{et} \quad \beta_{II} = 1 - \beta_I \quad \text{(d)}$$

➤ **cas de trois voies**

$$k_{overall} = k_I + k_{II} + k_{III} \quad \text{(e)}$$

$$\beta_I = \frac{k_I}{k_I + k_{II} + k_{III}} \quad \text{et} \quad \beta_{II} = \frac{k_{II}}{k_I + k_{II} + k_{III}} \quad , \quad \beta_{III} = 1 - \beta_I - \beta_{II} \quad \text{(f)}$$

Suivant les calculs considérés dans les méthodes de (Wigner, *et al* et Skodje *et al.*), et directement par ChemRate Mokrushin, 2006). , nous ne disposons pas des corrections à effet de tunnel qui ont été incluses dans le calcul des constantes de vitesse.

Toutes les réactions étudiées conviennent au même mécanisme: l'abstraction-H à partir de groupe méthyl

-CH<sub>3</sub> sont similaires, suivant la rotation libre de -CH<sub>3</sub>. Les chemins réactionnels sont effectués pour les états de transition les plus bas, chacun des chemins de réaction est modélisé.

#### IV 4.1 DMF+X

La réaction d'abstraction-H du DMF a été modélisée selon un mécanisme réactionnel et implique deux complexes intermédiaires (DMF-X) 1 et (DMF-X) 2 et deux états de transition les plus bas pour chaque réaction d'abstraction DMF+X.

L'atome Cl, transfère un atome d'Hydrogène à partir du groupe ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) -voie I-conduit à la formation de DMFR1 passant par l'état de transition TS(DMF+Cl)<sub>2</sub>, par contre la voie II, l'abstraction de l'Hydrogène à partir du - (C (O) H) conduit à la production DMFR2 par l'état de transition TS(DMF+Cl)<sub>7</sub>. Cette voie II a été distinguée un peu plus dominante avec un rapport de branchement  $\beta_{II} = 0,51$ .

On remarque que, presque aucun effet de la température a été observé pour  $k_I$  et  $k_{II}$ . Les valeurs calculées de la constante de vitesse  $k_{overall}$  varie de  $9.54 (E-10)$  to  $1.07 (E-09) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans la gamme de températures variant de 273 à 380 K (Tableau IV-8). Le fit linéaire par la méthode des moindres carrés de tous les points obtenus par le calcul à différentes températures conduit à l'expression Arrhenius suivante:

$$k_{overall}(T) = 1,45.10^{-09}.exp(-115,3/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La voie mécanistique dominante de la réaction de DMF avec le radical OH implique l'abstraction d'un atome d'Hydrogène à partir du groupe ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) à travers l'état de transition TS(DMF+OH)<sub>3</sub> avec rapport de branchement  $\beta_I$  variant entre 0,95 et 0,89 dans la gamme de température variante de 273-380 K.

L'abstraction-H à partir de groupe (-C (O) H) engage l'état de transition TS (DMF+OH)<sub>7</sub> et conduit à une valeur de constante de vitesse  $k_I \sim 20$  fois supérieure à celle de  $k_{II}$  (Annexe/ Tableau V- 13).

Une légère dépendance négative en température a été observée pour  $k_I$  et  $k_{II}$ . Les valeurs de  $k_{overall}$  sont comprises entre  $6,52 (E-11)$ ,  $5,88 (E-11) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ S}^{-1}$  dans le domaine de température précitée. L'expression Arrhenius obtenue à partir de ces valeurs est:

$$k_{overall} = 4,56.10^{-11}.exp(99,27/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les résultats obtenus selon la réaction de radical NO<sub>3</sub> avec du DMF montrent que la voie mécanistique dominante implique l'abstraction d'un atome Hydrogène du groupe (-C (O) H). Ce mécanisme passe par l'état de transition de TS(DMF+NO<sub>3</sub>)<sub>7</sub> et correspondant aux valeurs du rapport de branchement  $\beta_{II}$  varient entre 0,9 et 0,83 dans la gamme de température 273-380 K.

L'abstraction-H du groupe ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) implique TS (DMF+NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> conduit à une valeur  $k_{II} \sim 10$  fois supérieure à celle de la  $k_I$  (Tableau IV-9)

Une dépendance négative de température a été observée pour les constantes de vitesse  $k_I$  et  $k_{IIa}$ .

Les valeurs  $k_{overall}$  vont de 2,3 (E-13), 8,85 (E-15) cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> dans la gamme de température utilisée dans le calcul. L'expression suivante d'Arrhenius  $k_{overall}$  entre 273 et 380 K est obtenue en utilisant un des moindres carrés :

$$k_{overall} = 2,10 \cdot 10^{-18} \cdot \exp(3176,5/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Suivant la réaction de radical HO<sub>2</sub> avec du DMF dévoile que la voie mécanistique distinguée engage l'abstraction d'un atome Hydrogène du groupe (-C(O)H) passant par l'état de transition de TS(DMF+HO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> et correspondant aux valeurs du rapport de branchement  $\beta_{II}$  égale à 0,58 dans la gamme de température variante de 273-380 K. L'abstraction-H du groupe ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) implique TS (DMF+HO<sub>2</sub>)<sub>1</sub> conduit à la production de DMFR2 (Annexe/ Tableau V- 14)

Une petite dépendance négative de température a été observée pour les constantes de vitesse  $k_I$  et  $k_{II}$ .

Les valeurs  $k_{overall}$  varient de 8.13 (E-13), 9.79 (E-15) cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> dans la gamme de température de 273-380 K. L'expression suivante d'Arrhenius  $k_{overall}$  entre 273 et 380 K est obtenue en utilisant un des moindres carrés :

$$k_{overall} = 1.57 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-178.9/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

L'O<sub>3</sub>, arrache un atome d'Hydrogène à partir du groupe ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) et conduit à la formation de DMFR1 passant par l'état de transition TS(DMF+O<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Cette voie a été distinguée plus dominante avec un rapport de branchement  $\beta_I$  de 0.48 à 0.88. L'abstraction de l'Hydrogène à partir du - (-C(O)H) conduit à la production DMFR2 par l'état de transition TS(DMF+ O<sub>3</sub>)<sub>7</sub>. On remarque, qu'une dépendance négative de température a été observé pour les constantes de vitesse  $k_I$  et  $k_{II}$ . Les valeurs exprimées de la constant de vitesse  $k_{overall}$  varie de 1.13 (E-16) à 3.11 (E-17) cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> dans la gamme de températures variant de 273 à 380 K (Annexe/ Tableau V- 15)

Le fit linéaire par la méthode des moindres carrés de tous les points obtenus par le calcul à différentes températures conduit à l'expression Arrhenius suivante:

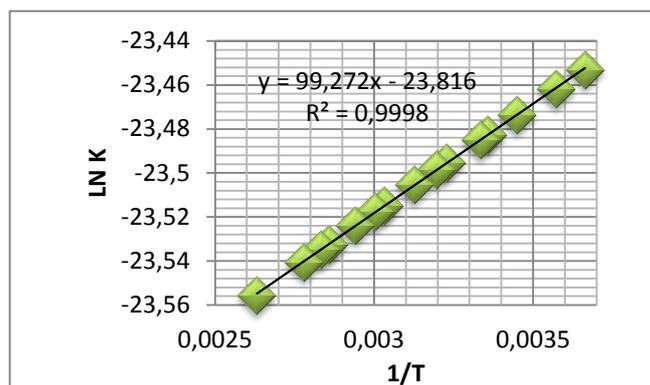
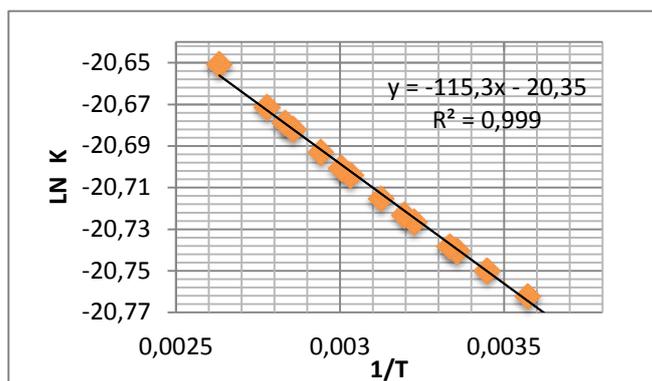
$$k_{overall} = 1.11 \cdot 10^{-18} \cdot \exp(1248/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Tableau IV-8:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la réaction DMF + Cl<sup>δ</sup>: constantes de vitesse de Solignac et al.

T	$k_I$ ( $\times 10^{-10}$ )	$k_{II}$ ( $\times 10^{-10}$ )	$k_{overall}$ ( $\times 10^{-10}$ )	$\delta_{exp.}$ ( $\times 10^{-10}$ )	$\beta_{II}$
273	6,43785	6,81863	13,25648		0,51
280	6,51945	6,85438	13,37383		0,51
290	6,63435	6,90625	13,5406		0,51
<b>298</b>	<b>6,7248</b>	<b>6,9485</b>	<b>13,6733</b>	<b>1,9</b>	<b>0,51</b>
300	6,7473	6,95916	13,70646		0,51
310	6,8583	7,01272	13,87102		0,51
313	6,8913	7,02884	13,92014		0,50
320	6,96765	7,0668	14,03445		0,50
330	7,0752	7,1214	14,1966		0,50
333	7,10715	7,13791	14,24506		0,50
340	7,18125	7,17639	14,35764		0,50
350	7,28565	7,23164	14,51729		0,50
353	7,3167	7,24828	14,56498		0,50
360	7,38855	7,28715	14,6757		0,50
380	7,5903	7,39856	14,98886		0,49

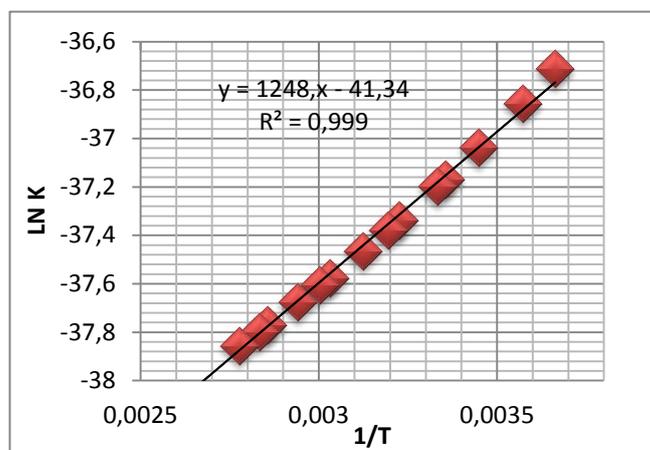
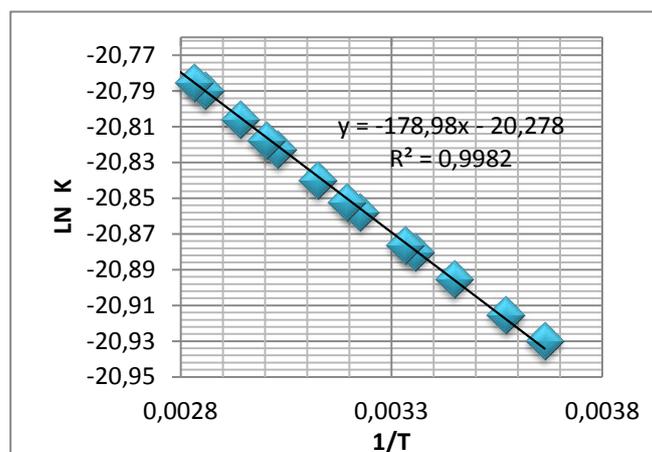
**Tableau IV-9:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la réaction DMF + NO<sub>3</sub><sup>δ</sup>: constantes de vitesse de El Dib et al.

T	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>overall</sub>	<sup>δ</sup> exp	β <sub>II</sub>
273	<b>2,2994E-14</b>	<b>2,1222E-13</b>	<b>2,3521E-13</b>	<b>3,4E-14</b>	0,90
280	1,8179E-14	1,5875E-13	1,7693E-13		0,90
290	1,3226E-14	1,0722E-13	1,2045E-13		0,89
298	<b>1,0396E-14</b>	<b>7,9697E-14</b>	<b>9,0093E-14</b>	<b>4,5E-14</b>	0,88
300	9,8061E-15	7,4166E-14	8,3972E-14		0,88
310	7,3963E-15	5,2423E-14	5,9819E-14		0,88
313	<b>6,8174E-15</b>	<b>4,7426E-14</b>	<b>5,4244E-14</b>	<b>5,6E-14</b>	0,87
320	5,6664E-15	3,779E-14	4,3457E-14		0,87
330	4,4035E-15	2,7735E-14	3,2139E-14		0,86
333	<b>4,0932E-15</b>	<b>2,536E-14</b>	<b>2,9453E-14</b>	<b>7,5E-14</b>	0,86
340	3,467E-15	2,0692E-14	2,4159E-14		0,86
350	2,7625E-15	1,5672E-14	1,8435E-14		0,85
353	<b>2,5862E-15</b>	<b>1,4458E-14</b>	<b>1,7045E-14</b>	<b>1,39E-13</b>	0,85
360	2,2256E-15	1,2036E-14	1,4261E-14		0,84
380	1,4883E-15	7,368E-15	8,8563E-15		0,83



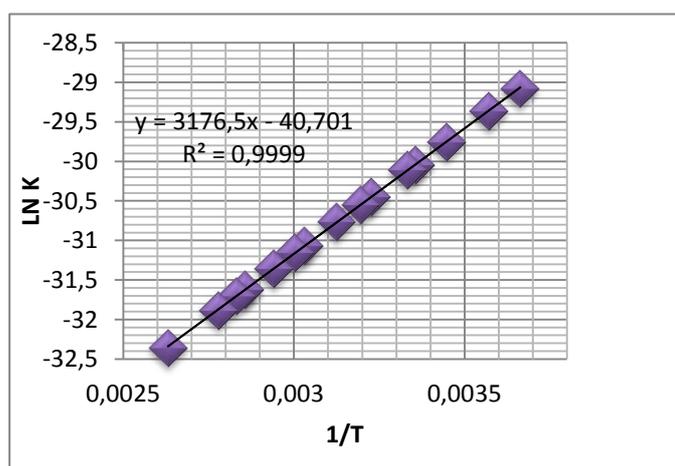
1-DMF+Cl

2-DMF+OH



3-DMF+HO<sub>2</sub>

4-DMF+O<sub>3</sub>



5-DMF+NO<sub>3</sub>

FigureIV-10: fit d'Arrhenius; constant de vitesse  $k_{overall}$  à différentes températures 273-380 pour la réaction DMF+X ; X=Cl, OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>

#### IV-4.2DMA+X

La réaction de DMA+X est une réaction compétitive qui engage deux complexes (DMA-X) 1 et (DMA-X) 2 ont été considérés avec les deux états de transition les plus bas pour chaque atome / X radical impliqué.

Pour le mécanisme réactionnel DMA + Cl, l'abstraction-H du groupe ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N) conduit à la formation de l'espèce DMAR1 via TS(DMA+Cl)6. L'abstraction -H du groupe (-C (O) CH<sub>3</sub>) conduit à l'apparition du DMAR2 via TS(DMA+Cl)9. La voie (II) a été trouvée dominante avec les valeurs du rapport de branchement β<sub>II</sub> comprises entre 0,67 et 0,71, et la valeur de k<sub>II</sub> deux fois supérieur à la valeur de k<sub>I</sub>. Pratiquement aucun effet de la température n'a été remarqué sur les constantes de vitesse. Les valeurs calculées de k<sub>overall</sub> varient de 8,87 (E-10) à 9,92 (E-10) cm<sup>3</sup> molécules<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> dans la gamme de température 273-380 K (voir le tableau 6a). L'expression Arrhenius obtenue à partir de ces valeurs est:

$$k_{overall} = 1,31.10^{-09}.exp (-107,1/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La même tendance observée pour la réaction OH avec du DMF est également observée pour la DMA. Le voie (I) a été remarquée largement dominante avec un rapport de branchement β<sub>I</sub> v égale à ~ 0,97 et k<sub>I</sub> presque ~ 40 fois plus élevée que k<sub>II</sub>. En outre, un léger effet négatif de la température sur les valeurs constantes de vitesse k<sub>overall</sub> a été obtenu dans la gamme de température 273-380 K (Tableau IV-10) l'expression Arrhenius obtenue pour k<sub>overall</sub> est:

$$k_{overall} = 3,89.10^{-11}.exp (153,4/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La réaction de NO<sub>3</sub> avec le DMA, la voie (II) a été observée, plus dominante avec un rapport de branchement β<sub>II</sub> légèrement variant entre 0,59 à 0,56. Dans ce cas k<sub>II</sub> est égale ~ 1,4 fois K<sub>I</sub>.

(Annexe /Tableau V- 19). Une grande dépendance négative en température a été distinguée pour k<sub>overall</sub> de 9.96 E-14 à 1.89E-14 cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> dans la gamme de température 273-380 K. Par conséquent, l'expression Arrhenius obtenue pour k<sub>overall</sub> est:

$$k_{overall} = 3,32.10^{-16}.exp (1560,0/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Selon la réaction de radical HO<sub>2</sub> avec du DMA montre que la voie II a été distinguée peu dominante avec les valeurs du rapport de branchement β<sub>II</sub> égale à 0.59 dans la gamme de température variante de 273-380 K. (Annexe /Tableau V- 17) par conséquent k<sub>II</sub> est égale ~ 2 fois K<sub>I</sub> et une petite corrélation négative de température a été examinée pour les constantes de vitesse k<sub>I</sub> et k<sub>II</sub>.

Les valeurs k<sub>overall</sub> varient de 8.71 (E-10), 1.02 (E-9) cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup> dans la gamme de température de 273-380 K. L'expression d'Arrhenius k<sub>overall</sub> entre 273 et 380 K est obtenue pour k<sub>overall</sub> est:

$$k_{overall} = 1.53.10^{-9}.exp (-155.93/T) cm^3 molecule^{-1}s^{-1}$$

Dans la réaction d'O<sub>3</sub> avec le DMA, nous remarquons que la voie (II) est majoritaire avec un rapport de branchement β<sub>II</sub> égale à 0.64. Dans ce cas k<sub>II</sub> est égale ~ 1.8 fois K<sub>I</sub>(Annexe /Tableau V- 18) ,une importante dépendance négative en température a été observée pour k<sub>overall</sub> de 3.88 E-17 à 7.67E-17 cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> dans la gamme de température 273-380 K, l'expression Arrhenius obtenue pour k<sub>overall</sub> est:

$$k_{overall} = 6.79.10^{-18}.exp (666.6/T) cm^3 molecule^{-1}s^{-1}$$

**Tableau IV-10:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_I$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la réaction DMA + OH  $\delta$ : constantes de vitesse de Solignac et al.

T	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>overall</sub>	$\delta_{exp}$	$\beta_I$
273	6,6059E-11	1,7909E-12	6,785E-11		0,97
280	6,528E-11	1,7554E-12	6,7035E-11		0,97
290	6,4214E-11	1,707E-12	6,5921E-11		0,97
<b>298</b>	<b>6,3397E-11</b>	<b>1,6701E-12</b>	<b>6,5067E-11</b>	<b>2,5E-10</b>	0,97
300	6,3198E-11	1,6612E-12	6,4859E-11		0,97
310	6,2229E-11	1,6176E-12	6,3846E-11		0,97
313	6,1947E-11	1,605E-12	6,3552E-11		0,97
320	6,1303E-11	1,5763E-12	6,2879E-11		0,97
330	6,0417E-11	1,5369E-12	6,1954E-11		0,98
333	6,0158E-11	1,5255E-12	6,1684E-11		0,98
340	5,9568E-11	1,4994E-12	6,1068E-11		0,98
350	5,8754E-11	1,4637E-12	6,0218E-11		0,98
353	5,8516E-11	1,4533E-12	5,997E-11		0,98
360	5,7973E-11	1,4296E-12	5,9402E-11		0,98
380	5,6499E-11	1,3659E-12	5,7864E-11		0,98

#### IV 4.3 DMP+X

la réaction d'abstraction pour le DMP peut avoir soit au niveau du groupe (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ou ((-C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Le mécanisme réactionnel d'abstraction-H suit trois voies compétitives qui impliquent des complexes intermédiaires (DMP-X)<sub>1</sub> et (DMP-X)<sub>2</sub> et (DMP-X)<sub>3</sub>, ont été examinées avec trois états de transition les plus bas pour chaque réaction d'abstraction DMP+X.

La réaction de DMP avec Cl, l'abstraction-H du groupe ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N) conduit à la formation de l'espèce DMPR<sub>1</sub> via TS(DMP+Cl)<sub>1</sub>. L'abstraction -H du groupe (-C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) conduit à l'apparition du DMPR<sub>2</sub> via TS(DMP+Cl)<sub>4</sub> et DMPR<sub>3</sub>/ TS(DMP+Cl)<sub>5</sub>. La voie (II) apparait dominante avec les valeurs du rapport de branchement β<sub>II</sub> comprises entre 0,40 et 0,41, par conséquent la valeur de  $k_{II}$  ~1.2 fois supérieur que la valeur de  $k_I$  et ~1.4 fois supérieur à  $k_{III}$ . Aucun effet de la température n'a été remarqué sur les constantes de vitesse. Les valeurs calculées de  $k_{overall}$  varient de 1,97 (E-9) à 2.27 (E-9) cm<sup>3</sup> molécules<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> dans la gamme de température 273-380 K (Annexe /Tableau V- 20) L'expression Arrhenius obtenu est :

$$k_{overall} = 3.26.10^{-9}.exp(-137.1/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La réaction de DMA avec OH : La voie (II) a été distinguée dominante avec un rapport de branchement β<sub>II</sub> égale à ~ 0.37. La valeur de la constante de vitesse  $k_{overall}$  varie de 4.86E-11 à 6.84E-11 cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. En outre, un léger effet de la température sur les valeurs constantes de vitesse  $k_{overall}$  a été obtenu dans la gamme de température 273-380 K (Tableau V- 11) l'expression Arrhenius obtenue pour  $k_{overall}$  est:

$$k_{overall} = 1.65.10^{-11}.exp(-332,1/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Suivant la réaction du DMP avec NO<sub>3</sub>, la voie II a été remarquée plus dominante avec un rapport de branchement β<sub>II</sub> égale à 0.45 dans ce cas la valeur de  $k_{II}$  ~2 fois supérieur à la valeur de  $k_I$  et ~1.4 fois plus élevée que  $k_{III}$ . On remarque qu'une grande dépendance en température pour la valeur de la constante de vitesse  $k_{overall}$  à 273-380 K. la valeur de  $k_{overall}$  varie de 7.61E-14 à 1.14E-13 cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

L'expression Arrhenius exprimée pour  $k_{overall}$  est :

$$k_{overall} = 2.76.10^{-14}.exp(390,9/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(Annexe /Tableau V- 22) .Les résultats obtenus suivant la réaction de DMP avec HO<sub>2</sub> montrent que la voie II a été observée dominante avec un rapport de branchement β<sub>II</sub> égale à 0.38. On remarque aucun effet de température a été observée pour la valeur de la constante de vitesse  $k_{overall}$  à 273-380 K. la valeur de  $k_{overall}$  égale 3.36 E-10  $cm^3 molecule^{-1}s^{-1}$ . L'expression Arrhenius exprimée pour  $k_{overall}$  est :

$$k_{overall} = 2.76.10^{-14}.exp(390,9/T) cm^3 molecule^{-1}s^{-1}$$

La réaction d'O<sub>3</sub> avec le DMP, nous apercevons que la voie (I) est majoritaire avec un rapport de branchement β<sub>I</sub> égale à 0.40. (Voir Annexe /Tableau V- 23) Une dépendance négative en température a été constatée pour  $k_{overall}$  varie de 3.83 E-17 à 7.03E-17  $cm^3 molécule^{-1}s^{-1}$  dans la gamme de température variant de 273-380 K, l'expression Arrhenius obtenue pour  $k_{overall}$  est:

$$k_{overall} = 8.47.10^{-18}.exp(585.1/T) cm^3 molecule^{-1}s^{-1}$$

**Tableau V- 11:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la réaction  $DMP + NO_3$ : constantes de vitesse de Gisel et al.

T	K <sub>I</sub> E-14	K <sub>II</sub> E-14	K <sub>III</sub> E-14	K <sub>overall</sub> E-14	Exp E-14	$\beta_{II}$
<b>273</b>	<b>2,56</b>	<b>5,16</b>	<b>3,69</b>	<b>11 ,4</b>	<b>6,7</b>	0,45
280	2,50	4,98	3,57	11,0		0,45
290	2,41	4,75	3,41	10,5		0,45
<b>298</b>	<b>2,34</b>	<b>4,58</b>	<b>3,30</b>	<b>10,23</b>	<b>1,6</b>	0,45
300	2,33	4,54	3,27	10,145		0,45
310	2,25	4,34	3,14	9,74		0,45
<b>313</b>	<b>2,23</b>	<b>4,29</b>	<b>3,10</b>	<b>9,62</b>	<b>1,8</b>	0,45
320	2,18	4,16	3,01	9,36		0,44
330	2,12	4,00	2,90	9,02		0,44
<b>333</b>	<b>2,10</b>	<b>3,95</b>	<b>2,87</b>	<b>8,92</b>	<b>3,7</b>	0,44
340	2,05	3,85	2,79	8,70		0,44
350	1,99	3,70	2,69	8,40		0,44
<b>353</b>	<b>1,98</b>	<b>3,66</b>	<b>2,67</b>	<b>8,31</b>	<b>6,8</b>	0,44
360	1,94	3,57	2,60	8,12		0,44
380	1,84	3,33	2,44	7,61		0,44

#### IV 4.4 NMP+X

Le mécanisme réactionnel d'abstraction-H de NMP s'effectue par deux voies compétitives et implique des complexes (NMP-X)<sub>1</sub> et (NMP-X)<sub>2</sub> étudiés avec les deux états de transition les plus bas en énergie pour chaque réaction d'abstraction NMP+X.

Le radical chlore transfère un atome d'Hydrogène à partir du groupe ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) de NMP-voie (I)-conduisant à la formation de NMPR1, et passe par l'état de transition TS(NMP+Cl)<sub>0</sub>. Cette voie (II) a été remarquée peu plus dominante avec un rapport de branchement  $\beta_{II} = 0,55$ . On remarque un effet faible de la température a été observée pour  $k_I$  et  $k_{II}$ . Les valeurs calculées de la constante de vitesse  $k_{overall}$  varient de 8.86 (E-10) to 1.04(E-09) cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> dans la gamme de températures variant de 273 à 380 K (Voir Annexe /Tableau V- 24) L'expression Arrhenius est suivante :

$$k_{overall}(T) = 8.89.10^{-10}.exp(-163,8/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Le mécanisme réactionnel de la réaction de NMP+OH montre que la voie(II) est peu dominante de la réaction de NMP avec un rapport de branchement  $\beta_{II} = 0.51$  dans la gamme de température variante de 273-380 K. et conduit à une valeur de constante de vitesse  $k_I \sim k_{II}$  (Voir Annexe /Tableau V- 25) .On ne remarque aucun effet de température a été distingué pour les deux constantes de vitesse  $k_I$  et  $k_{II}$ . Les valeurs de  $k_{overall}$  sont comprises entre 8,80 (E-11) à 9,23 (E-11) cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup> dans le domaine de température précité. L'expression Arrhenius obtenue à partir de ces valeurs est:

$$k_{overall} = 3,70.10^{-11}.exp(63,17/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(Tableau V- 12). La réaction du NMP avec NO<sub>3</sub>, les deux voies mécanistiques sont similaires avec un rapport de branchement  $\beta_{II}$  égal à 0.50 .Dans ce cas la valeur de  $k_{II}$  égale la valeur de  $k_I$ . On note une grande dépendance en température a été observée pour la valeur de la constante de vitesse  $k_{overall}$  à 273-380 K. la valeur de  $k_{overall}$  varie de 9.37 E-14 à 1.09 E-13 cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. L'expression Arrhenius exprimée pour  $k_{overall}$  est :

$$k_{overall} = 3.14.10^{-14}.exp(153,4/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La réaction du radical HO<sub>2</sub> avec le NMP ne dépend pas de la température. Les valeurs  $k_{overall}$  sont de 2.02 E-10, 2.07 E-10 cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup> dans la gamme de température de 273-380 K, et aucune corrélation de température n'a été considérée pour les constantes de vitesse  $k_I$  et  $k_{II}$ . La voie II a été peu dominante avec les valeurs du rapport de branchement  $\beta_{II}$  égale à 0.57 dans la gamme de température variant de 273-380 K. ((Voir Annexe /Tableau V- 26)). En effet  $k_{II}$  est égale ~ 1.3 fois  $k_I$ .

L'expression d'Arrhenius de  $k_{overall}$  entre 273 et 380 K est:

$$k_{overall} = 8.83.10^{-11}.exp(2.438/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La réaction de NMP avec l'O<sub>3</sub> : On remarque une dépendance négative de température été examiné pour les constantes de vitesse  $k_I$  et  $k_{II}$  et  $k_{overall}$ . Les valeurs calculées de la constante de vitesse  $k_{overall}$  varie de 3.50 (E-17) à 6.78 (E-17) cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> dans la gamme de températures variant de 273 à 380 K (Voir Annexe /Tableau V- 27). La voie II a été considérée dominante avec un rapport de branchement  $\beta_{II}$  égal à 0.51. En conséquence la valeur de  $k_{II}$  égale ~ la valeur de  $k_I$ . L'expression d'Arrhenius de  $k_{overall}$  entre 273 et 380 K est:

$$k_{overall} = 3.27.10^{-18}.exp(637.7/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Tableau V- 12:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la réaction NMP + NO<sub>3</sub><sup>δ</sup>: constantes de vitesse de Gisel et al.

T	K <sub>I</sub> E-14	K <sub>II</sub> E-14	K <sub>overall</sub> E-14	Exp E-13	$\beta_{II}$
273	5,49	5,48	10,98		0,50
280	5,42	5,40	10,83		0,50
290	5,32	5,31	1,063		0,50
<b>298</b>	<b>5,24</b>	<b>5,23</b>	<b>10,48</b>	<b>1,66</b>	0,50
300	5,23	5,21	10,45		0,50
310	5,14	5,13	10,28		0,50
<b>313</b>	<b>5,12</b>	<b>5,10</b>	<b>10,23</b>	<b>2,22</b>	0,50
320	5,06	5,05	10,12		0,50
330	4,99	4,98	9,97		0,50
<b>333</b>	<b>4,97</b>	<b>4,961</b>	<b>9,93</b>	<b>2,88</b>	0,50
340	4,92	4,91	9,84		0,50
350	4,86	4,85	9,71		0,50
<b>353</b>	<b>4,84</b>	<b>4,83</b>	<b>9,67</b>	<b>3,63</b>	0,50
360	4,80	4,79	9,59		0,50
380	4,69	4,68	9,37		0,50

Tableau V- 13-: Constante de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) (cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>) à température 273-380K pour la réaction amide avec Chlore

<i>T</i>	K DMF	K DMA	K DMP	K NMP
273	9,53699E-10	8,8755E-10	1,9718E-09	8,87E-10
280	9,61889E-10	8,9381E-10	1,9928E-09	8,98E-10
290	9,73543E-10	9,03E-10	2,0225E-09	9,14E-10
298	9,82821E-10	9,1053E-10	2,046E-09	9,27E-10
300	9,85135E-10	9,1243E-10	2,0518E-09	9,30E-10
310	9,96658E-10	9,2206E-10	2,0807E-09	9,46E-10
313	1,0001E-09	9,2498E-10	2,0893E-09	9,50E-10
320	1,00811E-09	9,3184E-10	2,1092E-09	9,61E-10
330	1,01948E-09	9,4175E-10	2,1374E-09	9,76E-10
333	1,02288E-09	9,4474E-10	2,1458E-09	9,80E-10
340	1,03078E-09	9,5175E-10	2,1653E-09	9,91E-10
350	1,04199E-09	9,6184E-10	2,1928E-09	1,01E-09
353	1,04534E-09	9,6487E-10	2,201E-09	1,01E-09
360	1,05313E-09	9,7197E-10	2,22E-09	1,02E-09
380	1,07514E-09	9,9235E-10	2,2735E-09	1,05E-09

**Tableau V- 14-:** Constante de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) (cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>) à température 273-380K pour la réaction amide avec OH

<i>T</i>	K DMF	K DMA	K DMP	K NMP
273	6,52288E-11	6,785E-11	4,8621E-11	9,2377E-11
280	6,46621E-11	6,7035E-11	5,0219E-11	9,2171E-11
290	6,39012E-11	6,5921E-11	5,2425E-11	9,1847E-11
298	6,333E-11	6,5067E-11	5,4124E-11	9,1567E-11
300	6,31921E-11	6,4859E-11	5,454E-11	9,1494E-11
310	6,25296E-11	6,3846E-11	5,6565E-11	9,1117E-11
313	6,23393E-11	6,3552E-11	5,7155E-11	9,0999E-11
320	6,19092E-11	6,2879E-11	5,8502E-11	9,0718E-11
330	6,13267E-11	6,1954E-11	6,0354E-11	9,0303E-11
333	6,11589E-11	6,1684E-11	6,0893E-11	9,0176E-11
340	6,07786E-11	6,1068E-11	6,2122E-11	8,9875E-11
350	6,02616E-11	6,0218E-11	6,381E-11	8,9435E-11
353	6,01122E-11	5,997E-11	6,4302E-11	8,9301E-11
360	5,97729E-11	5,9402E-11	6,5421E-11	8,8986E-11
380	5,88703E-11	5,7864E-11	6,8421E-11	8,8071E-11

Tableau V- 15-: Constante de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) (cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>) à température 273-380K pour la réaction amide avec HO<sub>2</sub>

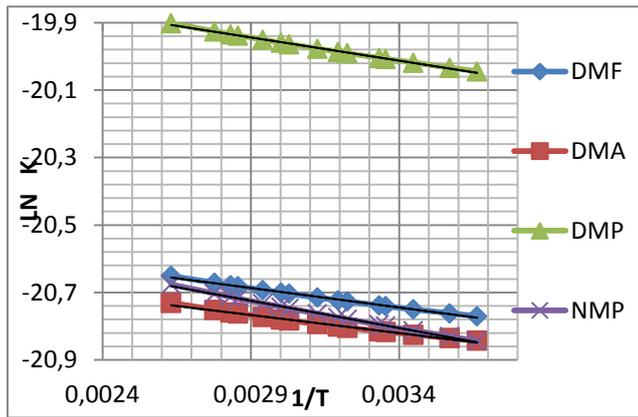
<i>T</i>	K DMF	K DMA	K DMP	K NMP
273	8,1333E-10	8,71E-10	3,367E-10	2,071E-10
280	8,2516E-10	8,818E-10	3,367E-10	2,067E-10
290	8,4178E-10	8,971E-10	3,365E-10	2,061E-10
298	8,5485E-10	9,091E-10	3,365E-10	2,057E-10
300	8,5809E-10	9,12E-10	3,364E-10	2,056E-10
310	8,741E-10	9,268E-10	3,363E-10	2,051E-10
313	8,7885E-10	9,311E-10	3,363E-10	2,05E-10
320	8,8984E-10	9,413E-10	3,363E-10	2,046E-10
330	9,0531E-10	9,555E-10	3,362E-10	2,042E-10
333	9,0991E-10	9,598E-10	3,361E-10	2,041E-10
340	9,2054E-10	9,696E-10	3,361E-10	2,038E-10
350	9,3552E-10	9,835E-10	3,36E-10	2,034E-10
353	9,3997E-10	9,876E-10	3,36E-10	2,033E-10
360	9,5027E-10	9,971E-10	3,359E-10	2,03E-10
380	9,7912E-10	1,024E-09	3,358E-10	2,024E-10

**Tableau V- 16-:** Constante de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) (cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>) à température 273-380K pour la réaction amide avec NO<sub>3</sub>.

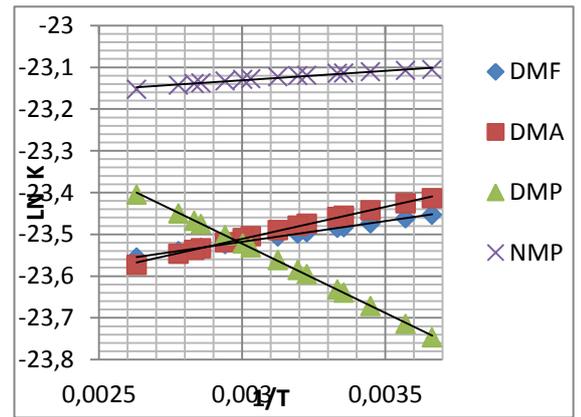
<i>T</i>	K DMF	K DMA	K DMP	K NMP
273	2,3521E-13	9,968E-14	1,142E-13	1,098E-13
280	1,7693E-13	8,69E-14	1,106E-13	1,083E-13
290	1,2045E-13	7,214E-14	1,058E-13	1,063E-13
298	9,0093E-14	6,265E-14	1,023E-13	1,049E-13
300	8,3972E-14	6,054E-14	1,015E-13	1,045E-13
310	5,9819E-14	5,13E-14	9,742E-14	1,028E-13
313	5,4244E-14	4,89E-14	9,627E-14	1,023E-13
320	4,3457E-14	4,386E-14	9,369E-14	1,012E-13
330	3,2139E-14	3,78E-14	9,024E-14	9,976E-14
333	2,9453E-14	3,62E-14	8,925E-14	9,934E-14
340	2,4159E-14	3,282E-14	8,702E-14	9,84E-14
350	1,8435E-14	2,87E-14	8,403E-14	9,713E-14
353	1,7045E-14	2,76E-14	8,317E-14	9,676E-14
360	1,4261E-14	2,525E-14	8,123E-14	9,593E-14
380	8,8563E-15	1,988E-14	7,616E-14	9,376E-14

Tableau V- 17-: Constante de vitesse d'Arrhenius ( $K_{\text{overall}}$ ) (cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>) à température 273-380K pour la réaction amide avec O<sub>3</sub>.

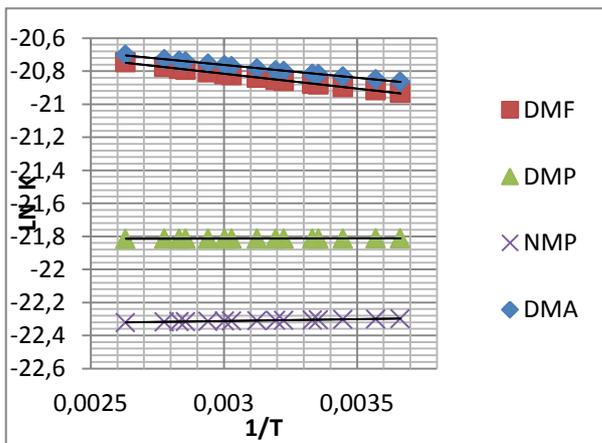
<i>T</i>	K DMF	K DMA	K DMP	K NMP
273	1,1373E-16	7,678E-17	7,038E-17	6,78E-17
280	9,8499E-17	7,28E-17	6,722E-17	6,447E-17
290	8,2069E-17	6,762E-17	6,306E-17	6,012E-17
298	7,2116E-17	6,387E-17	6,001E-17	5,695E-17
300	6,9965E-17	6,298E-17	5,928E-17	5,62E-17
310	6,0789E-17	5,879E-17	5,583E-17	5,264E-17
313	5,8464E-17	5,762E-17	5,486E-17	5,164E-17
320	5,3649E-17	5,502E-17	5,268E-17	4,942E-17
330	4,7963E-17	5,159E-17	4,978E-17	4,648E-17
333	4,6478E-17	5,063E-17	4,896E-17	4,565E-17
340	4,3337E-17	4,848E-17	4,712E-17	4,379E-17
350	3,9503E-17	4,563E-17	4,466E-17	4,134E-17
353	3,8478E-17	4,483E-17	4,396E-17	4,064E-17
360	3,6274E-17	4,304E-17	4,24E-17	3,908E-17
380	3,1125E-17	3,846E-17	3,835E-17	3,509E-17



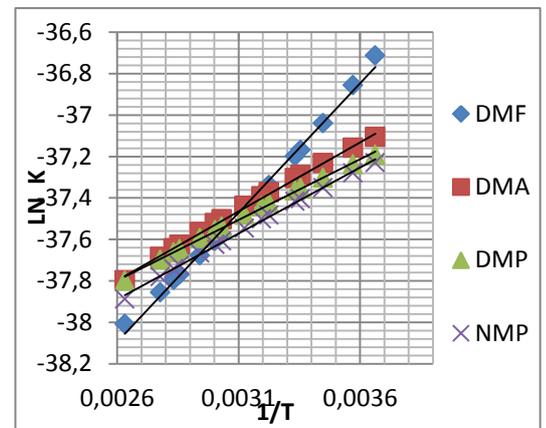
1-Reaction avec CL



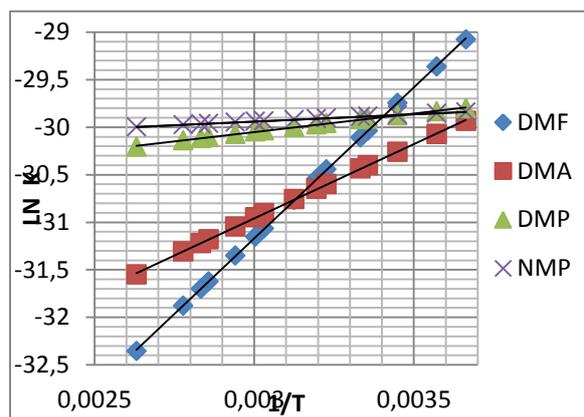
2-Reaction avec OH



3-Reaction avecHO<sub>2</sub>



4-Reaction avec O<sub>3</sub>



5-Reaction avec NO<sub>3</sub>

**FigureIV-11:** fit d'Arrhenius; constante de vitesse  $k_{overall}$  à différentes températures 273-380 pour la réaction amide+X ; X=Cl, OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>

#### IV-5 Structure et Réactivité:

Les constantes de vitesse exprimées augmentent selon l'ordre suivant: DMP (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO) < DMF (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) ~ DMA (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO) < NMP(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO). Une faible différence de réactivité entre le DMA et le DMF qui sont plus réactifs que le DMP d'un facteur ~ 2 à température ambiante. Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV.2. Pour expliquer ces résultats on remarque que, les amides étudiés possèdent une liaison hydrogène entre le groupement CH<sub>3</sub> lié à l'azote et le groupement carbonyle ce qui stabilise plus ou moins la molécule, le cas de DMF et DMA, DMP.

La réaction du radical OH, la voie(I) correspond à l'abstraction des groupes méthyle liés à l'atome d'azote dans le DMF / DMA, avec un rapport entre  $\beta_I \sim 0,96$  et  $\sim 0,98$ . Par ailleurs, la même réactivité est observée pour les deux molécules (DMF et DMA) avec OH où  $k_{\text{overall}}(\text{DMA}) \sim k_{\text{globale}}(\text{DMF})$ .

La réaction du Cl présente la même réactivité pour les deux molécules DMF / DMA, la voie(II) est considérablement la voie dominante. En plus de la réactivité envers une attaque électrophile avec la substitution de méthyle en raison de l'effet inducteur positif de ce groupe. En fait, le rapport  $\beta_{II}$  passe à  $\approx 0,54$  pour DMF à  $\approx 0,74$  pour DMA.

En ce qui concerne la réaction avec le radical nitrate, à partir des valeurs des rapports de branchement, il est évident que la voie (II) est la voie favorable; Ceci peut être expliqué par l'effet stérique de la structure de NO<sub>3</sub> pour la réaction avec du DMF. Cette hypothèse est confirmée par la réaction de DMA avec NO<sub>3</sub>. En fait, le rapport de branchement  $\beta_{II}$  passe de  $\approx 0,90$  à  $\approx 0,60$ , lorsque H du groupe (C (O) H) est remplacé par CH<sub>3</sub>, ce qui rend l'abstraction-H plus difficile dans le cas du groupe (C (O) CH<sub>3</sub>).

La réaction de DMP avec les radicaux atmosphériques passe par trois voies mécanistiques on observe que La réactivité de DMP est moins importante que DMF et DMA à cause de la difficulté d'abstraction -H de -N(O) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

La voie II qui correspond à l'abstraction-H de groupe -C(O) CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> est très favorable pour la réaction du DMP avec Cl, HO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub>. Par contre la voie I qui concerne l'abstraction -H de groupe -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est très dominante dans le cas de DMP+OH avec  $\beta_I \sim 0,97$ .

Le NMP réagit plus vite que les autres amides à cause de la présence d'un cycle dans le NMP qui favorise la réaction d'abstraction-H. La voie I est dominante avec  $\beta_I \sim 0,51$  dans le cas de la réaction avec le Cl. Par ailleurs la réaction avec l'O<sub>3</sub> est dominante lors de l'abstraction-H du groupe -CH<sub>2</sub> lié à la tige d'azote avec un rapport de branchement  $\beta_{II} \sim 0,51$  la même tendance est notée pour la réaction de NMP avec OH et HO<sub>2</sub>.

La réaction des amides étudiés avec l'O<sub>3</sub> a une dépendance négative en température

#### IV -6 Comparaison avec les données expérimentales

Une seule étude expérimentale à la température ambiante (*Solignac et al. (2005)*), on trouve dans la littérature, en ce qui concerne la réaction de DMF avec des atomes de Cl et de DMA avec des atomes de Cl. Les constantes de vitesse obtenues dans cette étude pour la réaction de Cl avec du DMF / DMA  $\sim 5$  à 4 fois supérieures aux valeurs obtenues expérimentalement, respectivement, pour DMF et DMA. Étant donné que les calculs de l'énergie ont été déterminés avec 2-3 k cal d'incertitudes, les valeurs obtenues dans ce travail peuvent être considérées comme un accord satisfaisant avec les valeurs de (*Solignac et al. (2005)*). En raison des incertitudes associées à plusieurs paramètres dans ces calculs et à la méthode expérimentale liée, l'objectif de ces calculs est donc de déterminer si oui ou non les rendements observés expérimentalement peuvent être produits dans les incertitudes des calculs.

En ce qui concerne la réaction avec des radicaux NO<sub>3</sub>, (*El Dib et al. (2007)*), ils ont rapporté des constantes de vitesse de  $4,4 \times 10^{-14}$  et  $4,9 \times 10^{-14}$  et  $1,6 \times 10^{-14}$  et  $16,6 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour les réactions de NO<sub>3</sub> avec du DMF et DMA et DMP, NMP, respectivement, à la température ambiante. Les constantes de vitesses obtenues dans cette étude pour la réaction avec NO<sub>3</sub> (DMA, DMF, DMP et NMP) sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par (*El Dib et al. (2007)*). Les résultats de ces calculs prédisent que la constante de vitesse de la réaction des radicaux nitrate avec des amides diminue lorsque la température augmente au cours de la gamme 273-354 K. En effet les données expérimentales le confirment, la constante de vitesse augmente lorsque la température augmente dans la gamme 273-354 K. Ces observations expérimentales et les calculs peuvent être une confirmation des incertitudes des deux études expérimentales et des calculs théoriques.

Deux études expérimentales ont été trouvées dans la littérature en ce qui concerne la réaction entre le DMA et les radicaux OH (*Koch et al., 1997; Solignac et al., 2005*) et une étude expérimentale a été trouvée dans la littérature concernant la réaction entre les radicaux OH du DMF (*Solignac et al., 2005*), les valeurs sont d'environ 4 fois supérieures aux valeurs obtenues expérimentalement. En outre, le but de leur étude est de trouver les sites favorables d'attaque des radicaux OH sur les amides dans une solution aqueuse, (*Hayon et al. (1970)*) ont constaté que, pour le formamide, l'arrachement peut se produire soit du (CH<sub>3</sub>-C(O)-), ou les fragments (NH<sub>2</sub>-). Entre-temps, pour d'autres amides tels que le N-méthylformamide, le N, N-diméthylformamide, l'abstraction se produit principalement à partir des groupes N-méthyl (*Koch et al., 1997; Solignac et al., 2005; Rudic et al., 2003*). Cette tendance mécanistique est également observée dans les calculs théoriques.

#### IV-7 Implications atmosphériques

La vie troposphérique en vue des réactions avec des oxydants atmosphériques ont été calculé selon l'équation définie au chapitre II. Les constantes de vitesse obtenues peuvent être combinées avec la moyenne concentration troposphérique de chaque radical, pour évaluer le processus de dégradation atmosphérique de ces amides et leur durée de vie dans l'atmosphère. Le **tableau IV-18**, représente la durée de vie des amides étudiés et les radicaux (Cl, OH, NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) sont calculés et examinés par rapport aux résultats dans la littérature. Les calculs de la durée de vie atmosphérique des amides par rapport aux OH et Cl ont été effectués en utilisant les données cinétiques par *Aschmann et Atkinson (1999)*, *Koch et coll. (1997)* et *Solignac et al. (2005)*. La durée de vie atmosphérique des amides par rapport au NO<sub>3</sub> a été réalisé en utilisant les données cinétiques par *El Dib et al. (2007)*.

**Tableau IV-18-:** Durée de vie dérivée des données cinétiques mesurées par rapport à la réaction des amides avec CL, OH, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>

	ξ/CL	Exp	ξ/OH	Exp	ξ/HO <sub>2</sub>	ξ/NO <sub>3</sub>	Exp	ξ/O <sub>3</sub>
DMF	3,15 h	<b>15h</b> <sup>2</sup>	2,24 h	<b>10h</b> <sup>2</sup>	56,06s	8,26h	<b>12,4h</b> <sup>4</sup>	7,06h
DMA	3,37h	<b>11h</b> <sup>2</sup>	2,20h	<b>7h</b> <sup>2</sup>	53,0s	11,35h	<b>11,3h</b> <sup>4</sup>	7,10h
DMP	1,31h		2,37h	<b>8h</b> <sup>3</sup>	2,47min	6,29h	<b>3,5h</b> <sup>4</sup>	7,45h
NMP	3,12h		1,53h	<b>6,5h</b> <sup>1</sup>	4,07min	5,47h	<b>3,4h</b> <sup>4</sup>	8,28h

<sup>1</sup> Aschmann and Atkison, 1999.

<sup>2</sup> Solignac et al., 2005.

<sup>3</sup> Koch et al., 1997.

<sup>4</sup> G.ELDib, A.Chakir., 2007

Les valeurs des durées de vie dévoilent que la réaction nocturne de NO<sub>3</sub> avec les amides est un processus de dégradation clé pour les amides et concurrentiel avec leur dégradation via les radicaux OH et Cl et O<sub>3</sub>. D'autres processus de dégradation comme la réaction avec HO<sub>2</sub> sont considérés comme négligeables.

Dans tous les cas, les durées de vie de ces composés sont courtes (quelques heures).

Ceci montre, qu'une fois les amides sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être dégradés et contribuer à la naissance des polluants secondaires.

## IV-8 Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons présenté l'étude de dégradation atmosphérique de certains composés organiques volatils par les principaux oxydants atmosphériques. Ce travail a été réalisé dans le *Laboratoire de Chimie et Chimie de L'Environnement (LCCE)* permettant d'utiliser des moyens théoriques complémentaires.

Cette étude représente la première étude théorique pour déterminer des coefficients de vitesse et du mécanisme détaillé des réactions de radicaux atmosphériques OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et atomes de chlore avec les amides DMF / DMA/DMP/NMP, « N,N-dimethyl-Formamide (DMF), N,N-dimethyl-Acetamide (DMA), N,N-dimethyl-Propionamide (DMP) et N,N-Dimethyl-2 Pyrrolidone (NMP) sont des composés semi volatils, Ce sont des substituants potentiels aux solvants organiques classiques volatils sur une gamme de température variant de 273 à 380 K. Cette étude a été réalisé en utilisant DFT avec la fonctionnelle B3LYP et une base suffisamment large (6-31++G (2d,pd) et CBS- QB3, afin d'obtenir les paramètres thermochimiques utilisés pour la détermination des constantes de vitesses et des rapports de branchements par l'usage du logiciel Chemrate (*Mokrushin 2006*), ces méthodes exposées sont les méthodes de calcul les plus efficaces et les plus précises pour l'étude de ce type de réactions.

Les calculs quantiques montrent que les réactions des amides avec les radicaux Cl, OH, HO<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> sont exothermiques et que le mécanisme passe d'abord par un complexe intermédiaire plus stable énergétiquement que les réactifs et ensuite, le complexe intermédiaire se dissocie pour former le produit réactionnel après être passé par un état de transition (TS).

Les résultats cinétiques et mécanistiques indiquent que les constantes de vitesse calculées augmentent selon l'ordre suivant: DMP (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO) < DMF (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) ~ DMA (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO) < NMP(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO) et que le NMP réagit plus vite que les autres amides.

Le mécanisme de la réaction d'abstraction -H à partir de DMF/DMA se fait principalement par transfert d'atomes H depuis les sites (C (O) H) et (C (O) CH<sub>3</sub>), mais l'abstraction de (N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) n'est pas négligeable. Par contre l'abstraction -H de DMP se fait par transfert d'Hydrogène depuis les sites (C (O) CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) et (N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Le rapport de branchement est sensible à l'effet géométrique de la structure d'Amide.

Les constantes de vitesse calculées ont une faible dépendance négative en température, par contre elles sont en bon accord avec les constantes de vitesse expérimentales, disponibles dans la littérature (Solignac et al..(2005)) et (El Dib et al .(2007))

En ce qui concerne la réaction des amides avec les radicaux OH, les résultats des calculs montrent que le mécanisme est principalement dominé par l'abstraction d'hydrogène des groupes N-méthyle. Cette tendance mécaniste est en accord avec les résultats expérimentaux effectués par Solignac et al..

La réactivité d'une série d'amides (NMP, DMF, DMA et DMP) avec le radical O<sub>3</sub> est largement plus faible que celle avec OH et Cl et NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub>. Elle est très sensible à la structure de l'amide. Les énergies d'activation sont positives et le mécanisme est éventuellement dominé par un arrachement global d'un atome H.

Nous avons calculé les durées de vie de ces composés vis à vis de leurs réactions avec NO<sub>3</sub> et avec OH et Cl (disponible en littérature) en utilisant les constantes de vitesse à température ambiante. Les valeurs obtenues montrent que la réaction durant la nuit des amides avec NO<sub>3</sub> est un processus de dégradation important et compétitif avec leur dégradation pendant la journée via leurs réactions avec OH et Cl. Au moyen de ces résultats, des durées de vie atmosphériques ont été estimées pour ces composés qui montrent que leurs présences dans l'atmosphère peut contribuer à une pollution photochimique locale.

Ce travail est la première étude théorique de la réaction des radicaux atmosphériques avec une série d'amides dans le domaine de température: 277 – 353 K. Une étude expérimentale serait nécessaire pour mieux comprendre et valider le mécanisme de la réaction des radicaux atmosphériques avec ces amides et l'effet de la température sur ce mécanisme.

# ANNEXES

**Tableau V- 1:** Les TS réaction DMF+Cl. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{K}}^a$	$D_0^\circ^b$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}^c$	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS <sub>1</sub> (DMF+Cl)	- 707,756155	- 707,828121	- 707,785609	-707,755422	-59,03	1130,49	-70,49	-628.865
TS <sub>2</sub> (DMF+Cl)	-707,7543	-707,78572	-707,74524	-707,75253	-57,21	1128,67	-69,32	-620.420
TS <sub>3</sub> (DMF+Cl)	-707,75467	-707,82812	-707,78561	-707,7535	-57,82	1129,28	-69,56	-1530.200
TS <sub>4</sub> (DMF+Cl)	-707,75611	-707,83118	-707,78706	-707,75521	-58,90	1130,36	-70,46	-696.651
TS <sub>5</sub> (DMF+Cl)	-707,75451	-707,79779	-707,75646	-707,75402	-58,15	1129,61	-69,46	-621,046
TS <sub>6</sub> (DMF+Cl)	-707,75551	- 707,831068	- 707,786971	-707,75405	-58,17	1129,63	-70,08	-1205.320
TS <sub>7</sub> (DMF+Cl)	- 707,759998	- 707,831521	- 707,790143	-707,76781	-66,80	1138,26	-72,90	-402.740

## Annexes

**Tableau V- 2:** Les TS réaction DMF+OH. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{ K}}^a$	$D_0^\circ^b$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{ K}}^c$	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS <sub>1</sub> (DMF+OH)	-323,689845	-323,735948	-323,69079	-323,69972	-65,78	1219,27	-71,53	-2225,35
TS <sub>2</sub> (DMF+OH)	-323,71279	-323,75563	-323,713734	-323,722093	-79,82	1233,31	-85,93	-2121,49
TS <sub>3</sub> (DMF+OH)	-323,726025	-323,768896	-323,726969	-323,735314	-88,11	1241,60	-94,23	-2002,67
TS <sub>4</sub> (DMF+OH)	-323,718511	-323,759595	-323,719455	-323,727119	-82,97	1236,46	-89,52	-2070,77
TS <sub>5</sub> (DMF+OH)	-323,724339	-323,767216	-323,725283	-323,733632	-87,06	1240,55	-93,17	-2040,97
TS <sub>6</sub> (DMF+OH)	-323,721339	-323,767216	-323,725283	-323,723632	-80,78	1234,27	-91,29	-2048,92
TS <sub>7</sub> (DMF+OH)	-323,708629	-323,772396	-323,729573	-323,735376	-88,15	1241,64	-83,32	-1931,28

## Annexes

**Tableau V- 3:** Les TS réaction DMF+NO<sub>3</sub>. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{K}}^a$	$D_0^\circ{}^b$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}^c$	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS <sub>1</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,955642	-528,046967	-527,996317	-528,00689	-141,28	1473,65	-123,18	-457,13
TS <sub>2</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,956441	-528,048375	-527,997097	-528,00785	-141,05	1472,42	-121,85	-623,89
TS <sub>3</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,953644	-528,048375	-527,997233	-528,00644	-142,16	1474,53	-123,09	-1882,09
TS <sub>4</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,951644	-528,048375	-527,997899	-528,00625	-142,04	1474,41	-121,84	-380,18
TS <sub>5</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,956078	-528,048754	-527,997022	-528,007507	-141,67	1474,04	-123,45	-795,39
TS <sub>6</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,954644	-528,048375	-527,997766	-528,009	-143,77	1476,14	-123,21	-1534,44
TS <sub>7</sub> (DMF-NO <sub>3</sub> )	-527,965372	-528,048375	-527,997654	-528,007203	-141,48	1473,85	-129,29	-248,58

## Annexes

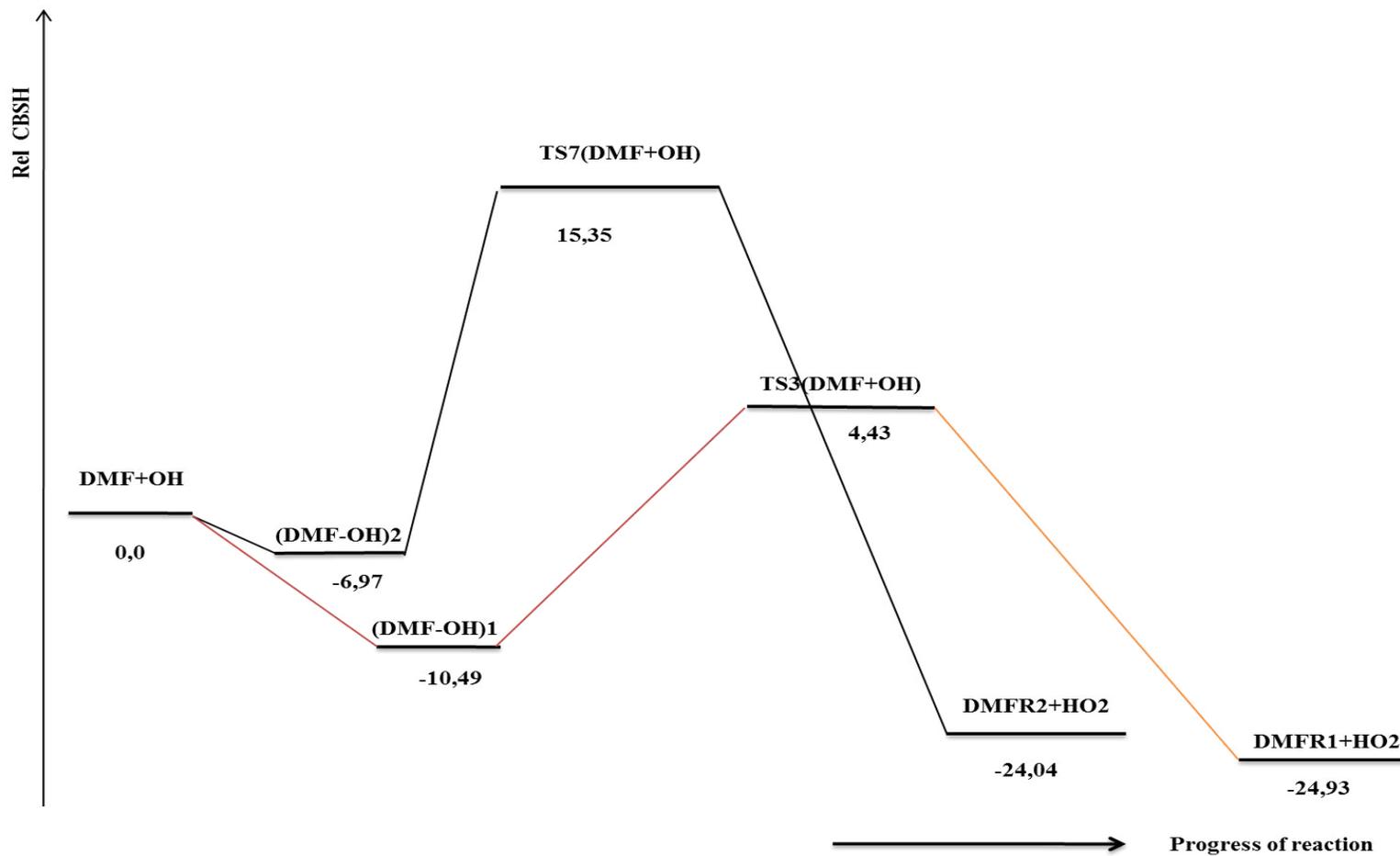
**Tableau V- 4:** Les TS réaction DMF+HO<sub>2</sub>. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	D <sub>0</sub> <sup>° b</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>0 K</sub> <sup>° a</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>298 K</sub> <sup>° c</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS1(DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,807219	-398,857156	-398,808163	-398,81846	1302,25	-89,77	-95,71	-1626,64
TS2(DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,804003	-398,852714	-398,804947	-398,81465	1299,86	-87,38	-93,69	-1661,37
TS3(DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,805007	-398,850282	-398,805951	-398,81479	1299,94	-87,46	-94,32	-1661,53
TS4(DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,802113	-398,851277	-398,803057	-398,81287	1298,74	-86,26	-92,5	-1660,58
TS5(DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,806507	-398,854006	-398,807452	-398,81706	1301,37	-88,89	-95,26	-1665,36
TS6(DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,801425	-398,852178	-398,802369	-398,8124	1298,45	-85,97	-92,07	-1673,07
TS7(DMF+HO <sub>2</sub> )	-398,801572	-398,843645	-398,807516	-398,81508	1300,13	-87,65	-92,17	-1665,64

## Annexes

**Tableau V- 5:** Les TS réaction DMF+O<sub>3</sub>. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	D <sub>0</sub> <sup>° b</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>0 K</sub> <sup>° a</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>298 K</sub> <sup>° c</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS1(DMF+O <sub>3</sub> )	-473,248435	-473,297106	-473,249379	-473,25982	1273,1	-53,26	-59,14	-1113,61
TS2(DMF+O <sub>3</sub> )	-473,214276	-473,261105	-473,21522	-473,22501	1251,26	-31,42	-37,7	-1604,77
TS3(DMF+O <sub>3</sub> )	-473,205532	-473,250852	-473,206476	-473,21564	1245,38	-25,54	-32,21	-1709,94
TS4(DMF+O <sub>3</sub> )	-473,216374	-473,264353	-473,217318	-473,22749	1252,81	-32,97	-39,02	-1524,15
TS5(DMF+O <sub>3</sub> )	-473,248799	-473,294854	-473,249743	-473,25936	1272,81	-52,97	-59,37	-764,56
TS6(DMF+O <sub>3</sub> )	-473,247624	-473,303722	-473,258568	-473,25823	1272,1	-52,26	-58,63	-1074,05
TS7(DMF+O <sub>3</sub> )	-473,240905	-473,307415	-473,261849	-473,25127	1276,74	-47,9	-54,41	-854,07



**Figure V-1:** Mécanisme de la réaction de DMF+OH considéré pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

## Annexes

**Tableau V- 6:** Les TS réaction DMA+Cl. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{K}}^a$	$D_0^\circ{}^b$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}}^c$	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS1 (DMA-CL)	-746,97036	-747,06455	-747,020345	-747,007976	-80,51	1425,21	-70,14	-560,34
TS2 (DMA-CL)	-746,970385	-747,06926	-747,021329	-747,009083	-81,20	1425,90	-70,16	-569,36
TS3 (DMA-CL)	-746,980879	-747,06738	-747,019136	-747,009022	-79,77	1424,47	-75,35	-566,83
TS4 (DMA-CL)	-746,965341	-747,05275	-747,006285	-747,006839	-79,79	1424,49	-66,99	-787,42
TS5 (DMA-CL)	-746,968022	-747,066335	-747,018966	-747,006649	-79,67	1424,37	-68,67	-597,37
TS6 (DMA-CL)	-746,990342	-747,067465	-747,019031	-747,00673	-78,33	1423,03	-81,29	-753,13
TS7 (DMA-CL)	-746,981831	-747,029182	-746,982775	-746,992309	-70,67	1415,37	-77,34	-1470,65
TS8Cl(DMA-CL)	-746,990131	-747,032182	-746,991271	-746,98342	-62,10	1407,80	-80,55	-1482,23
TS9 (DMA-CL)	-746,99115	-747,050087	-747,004957	-746,98309	-63,50	1408,20	-81,79	-757,1

## Annexes

**Tableau V- 7:** Les TS réaction DMA+OH. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	D <sub>0</sub> <sup>° b</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>0 K</sub> <sup>° a</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>298 K</sub> <sup>° c</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS <sub>1</sub> (DMA+OH)	-362,939589	-362,995986	-362,950475	-362,960563	1517,56	-90,83	-91,17	-2088,15
TS <sub>2</sub> (DMA+OH)	-362,939698	-362,99617	-362,950642	-362,960498	1517,73	-91	-92,18	-2082,04
TS <sub>3</sub> (DMA+OH)	-362,936742	-362,996031	-362,950631	-362,960399	1517,46	-90,73	-91,38	-2090,77
TS <sub>4</sub> (DMA+OH)	-362,938803	-362,996399	-362,949747	-362,959901	1517,35	-90,62	-91,6	-1771,27
TS <sub>5</sub> (DMA+OH)	-362,948803	-362,996399	-362,949747	-362,959901	1517,15	-90,42	-91,2	-2077,85
TS <sub>6</sub> (DMA+OH)	-362,948743	-362,996452	-362,949731	-362,959886	1517,23	-90,74	-91,34	-2079,43
TS <sub>7</sub> (DMA+OH)	-362,9181	-362,967347	-362,919044	-362,929683	1499,19	-72,46	-79,41	-2288,64
TS <sub>8</sub> (DMA+OH)	-362,938066	-362,011543	-362,96011	-362,951579	1512,13	-85,4	-91,14	-2280,63
TS <sub>9</sub> (DMA+OH)	-362,910066	-363,011543	-362,961011	-362,971579	1525,48	-98,75	-74,37	-250,53

## Annexes

**Tableau V- 8:** Les TS réaction DMA+NO<sub>3</sub>. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	D <sub>0</sub> <sup>° b</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>0 K</sub> <sup>° a</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>298 K</sub> <sup>° c</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS <sub>1</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,21874	-567,268794	-567,21983	-567,231522	1718,45	-112,84	-129,17	-1673,54
TS <sub>2</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,185273	-567,269313	-567,220604	-567,18316	1719,08	-113,47	-129,8	-1684,4
TS <sub>3</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,204762	-576,126033	-567,230452	-567,230076	1718,98	-113,37	-129,62	-1645,93
TS <sub>4</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,185673	-567,266236	-567,217645	-567,18303	1719	-113,39	-129,72	-1526,47
TS <sub>5</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,2167	-567,266236	-567,217645	-567,228706	1718,53	-112,92	-129,19	-1521,41
TS <sub>6</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,224586	-567,266598	-567,217752	-567,228401	1719,16	-113,55	-129,82	-1576,13
TS <sub>7</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,217716	-567,271093	-567,218661	-567,230579	1717,46	-111,85	-128,12	-1374,39
TS <sub>8</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,194973	-567,222725	-567,172622	-567,186584	1721,23	-115,62	-131,96	-1409,5
TS <sub>9</sub> (DMA-NO <sub>3</sub> )	-567,171678	-567,222725	-567,172622	-567,184249	1719,13	-113,52	-129,84	-2141,8

## Annexes

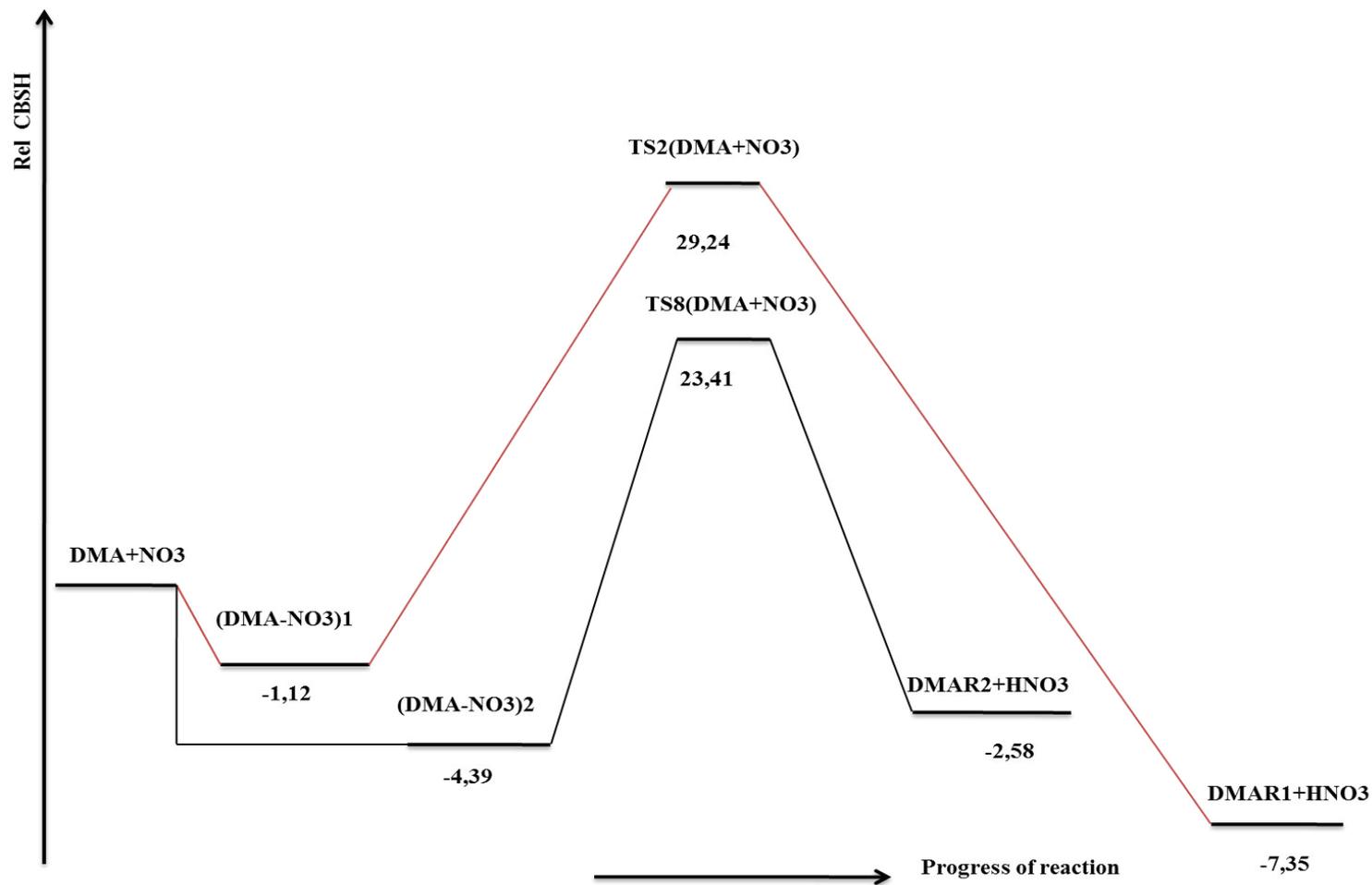
**Tableau V- 9:** Les TS réaction DMA+HO<sub>2</sub>. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	D <sub>0</sub> <sup>b</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>0 K</sub> <sup>a</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>298 K</sub> <sup>c</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS1(DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,036214	-438,082341	-438,039213	-438,054322	1578,04	-92,32	-96,22	-1687,65
TS2(DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,036465	-438,082657	-438,039419	-438,054577	1578,20	-92,48	-96,37	-1695,54
TS3(DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,036543	-438,082578	-438,039537	-438,054641	1578,24	-92,52	-96,42	-1701,43
TS4(DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,038604	-438,089588	-438,039548	-438,050618	1575,71	-89,99	-97,72	-1635,39
TS5(DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,027804	-438,07857	-438,028748	-438,039718	1568,87	-83,15	-90,94	-1700,6
TS6(DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,029865	-438,079852	-438,028965	-438,039673	1568,85	-83,13	-92,23	-1698,12
TS7(DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,026926	-438,075524	-438,02787	-438,038364	1568,02	-82,30	-90,39	-1700,6
TS8(DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,026342	-438,074982	-438,026991	-438,037865	1567,71	-81,99	-90,02	-1685,97
TS9(DMA+HO <sub>2</sub> )	-438,025002	-438,078542	-438,025946	-438,037562	1567,52	-81,80	-89,18	-1697,16

## Annexes

**Tableau V- 10:** Les TS réaction DMA+O<sub>3</sub>. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	D <sub>0</sub> <sup>o</sup> <sup>b</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>0 K</sub> <sup>o</sup> <sup>a</sup>	Δ <sub>f</sub> H <sub>298 K</sub> <sup>o</sup> <sup>c</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS1(DMA+O <sub>3</sub> )	-512,453589	-512,497653	-512,472141	-512,443987	1522,32	-29,24	-44,54	-982,63
TS2(DMA+O <sub>3</sub> )	-512,453681	-512,497534	-512,472351	-512,443873	1522,25	-29,17	-44,47	-938,8
TS3(DMA+O <sub>3</sub> )	-512,455291	-512,507531	-512,473679	-512,439736	1519,66	-26,58	-41,88	-974,32
TS4(DMA+O <sub>3</sub> )	-512,452966	-512,521821	-512,47391	-512,444631	1522,73	-29,65	-44,95	-1070,82
TS5(DMA+O <sub>3</sub> )	-512,453631	-512,523986	-512,469853	-512,4387491	1519,04	-25,96	-41,26	-2153,95
TS6(DMA+O <sub>3</sub> )	-512,448943	-512,517859	-512,470421	-512,447586	1524,58	-31,50	-46,79	-1078,54
TS7(DMA+O <sub>3</sub> )	-512,424941	-512,471934	-512,425885	-512,436014	1517,32	-24,24	-39,52	-2165,23
TS8(DMA+O <sub>3</sub> )	-512,424835	-512,473491	-512,425732	-512,436325	1517,52	-24,44	-39,71	-2099,78
TS9(DMA+O <sub>3</sub> )	-512,45662	-512,507413	-512,457564	-512,458801	1531,62	-38,54	-53,83	-1169,27



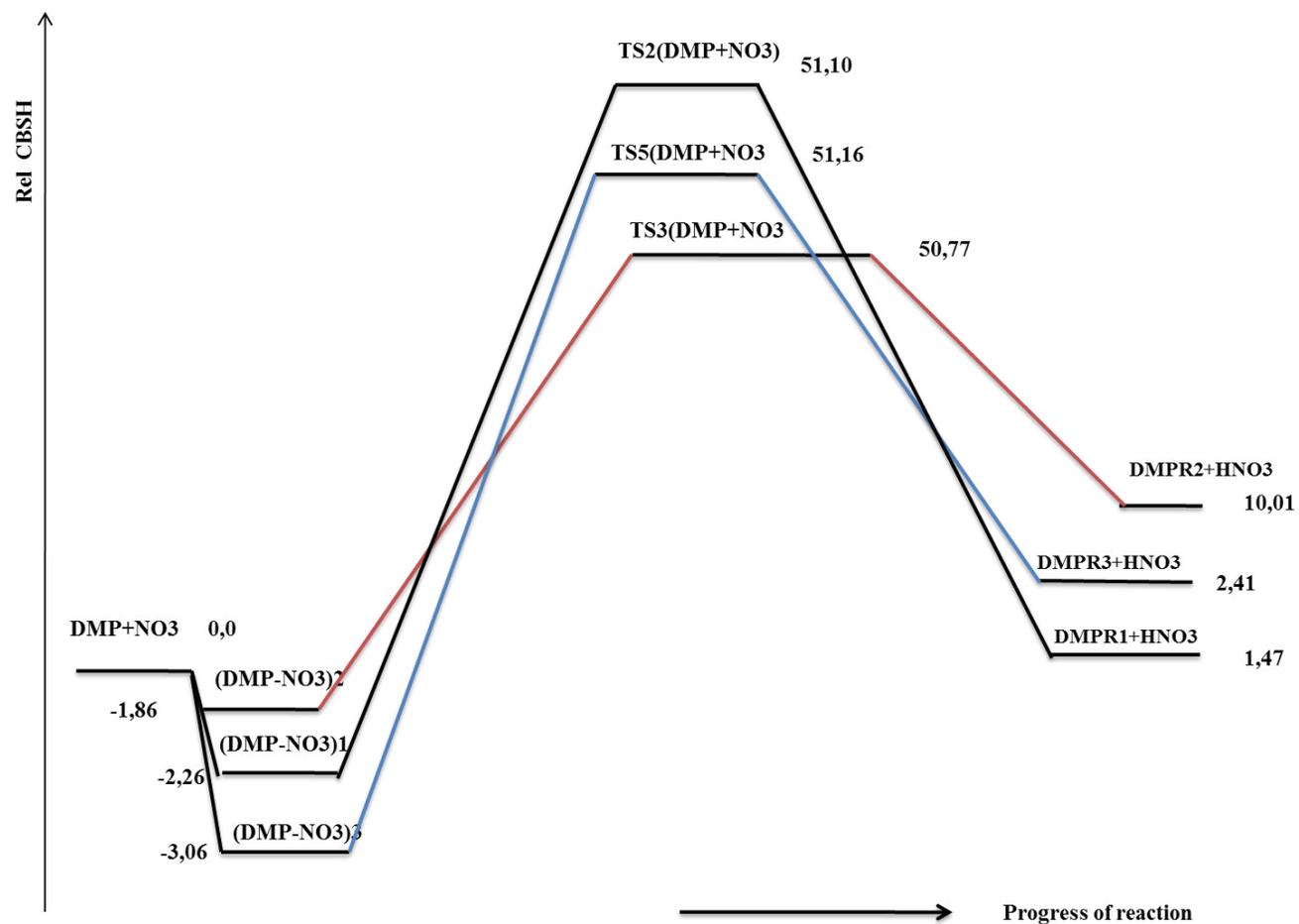
**Figure V-2:** Mécanisme de la réaction de DMA+NO<sub>3</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

## Annexes

**Tableau V- 11:** Les TS réaction DMP+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. X représente Cl, OH, NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ <sup>a</sup>	$D_0^\circ$ <sup>b</sup>	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ <sup>c</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS1(DMP+Cl)	-786,2126	-786,284641	-786,233544	-786,214656	-71	1688,94	-85,25	-1060,06
TS2(DMP+Cl)	-786,21002	-786,280285	-786,230965	-786,211806	-69,21	1687,15	-83,63	-1135,92
TS3(DMP+Cl)	-786,210056	-786,278638	-786,228	-786,210466	-68,37	1686,31	-83,65	-1205,66
TS4(DMP+Cl)	-786,210113	-786,278379	-786,228058	-786,210501	-68,39	1686,33	-83,69	-1203,88
TS5(DMP+Cl)	-786,219266	-786,26937	-786,220211	-786,210883	-68,63	1686,57	-89,43	-1275,58
TS1(DMP+OH)	-402,130421	-402,177791	-402,131365	-402,141464	-66,13	1766,1	-75,69	-2159,08
TS2(DMP+OH)	-402,142991	-402,193155	-402,143935	-402,154897	-74,56	1774,53	-83,58	-2229,81
TS3(DMP+OH)	-402,139208	-402,189644	-402,140152	-402,15153	-72,45	1772,42	-81,21	-2200,29
TS4(DMP+OH)	-402,146017	-402,196116	-402,146961	-402,158254	-76,67	1776,64	-85,48	-2159,24
TS5(DMP+OH)	-402,148681	-402,162573	-402,115325	-402,178908	-89,63	1789,6	-87,15	-2171,85
TS1(DMP+HO <sub>2</sub> )	-477,259891	-477,3165	-477,260835	-477,273567	-97,57	1856,53	-106,52	-1606,51
TS2(DMP+HO <sub>2</sub> )	-477,263237	-477,318288	-477,264181	-477,2766	-99,48	1858,44	-108,62	-1625,3
TS3(DMP+HO <sub>2</sub> )	-477,256277	-477,312924	-477,257222	-477,270313	-95,53	1854,49	-104,26	-1730,41
TS4(DMP+HO <sub>2</sub> )	-477,257963	-477,313484	-477,258907	-477,271842	-96,49	1855,45	-105,31	-1728,93
TS5(DMP+HO <sub>2</sub> )	-477,263326	-477,318176	-477,264188	-477,276611	-99,48	1858,44	-108,68	-1636,73
TS1(DMP+O <sub>3</sub> )	-551,687426	-551,573826	-551,647211	-551,738741	-75,78	1842,1	-61,14	-1065,42
TS2(DMP+O <sub>3</sub> )	-551,685211	-551,573674	-551,645431	-551,737628	-75,09	1841,41	-59,75	-1077,31
TS3(DMP+O <sub>3</sub> )	-551,685137	-551,741956	-551,689081	-551,701829	-52,62	1818,94	-59,71	-2143,57
TS4(DMP+O <sub>3</sub> )	-551,685433	-551,573786	-551,645688	-551,707681	-56,29	1822,61	-59,89	-2179,53
TS5(DMP+O <sub>3</sub> )	-551,685501	-551,742891	-551,691445	-551,703636	-53,76	1820,08	-59,94	-1096,62
TS1(DMP+NO <sub>3</sub> )	-606,386359	-606,436924	-606,384537	-606,407549	-115,85	1994,7	-121,16	-1523,45
TS2(DMP+NO <sub>3</sub> )	-606,386456	-606,436872	-606,384653	-606,397575	-109,59	1988,44	-121,22	-1576,12
TS3(DMP+NO <sub>3</sub> )	-606,386987	-607,439732	-607,383931	-606,397267	-109,4	1988,25	-121,55	-911,52
TS4(DMP+NO <sub>3</sub> )	-606,386111	-607,440347	-607,384055	-606,447476	-140,91	2019,76	-121	-978,44
TS5(DMP+NO <sub>3</sub> )	-606,386385	-606,436856	-606,384459	-606,397499	-109,55	1988,4	-121,17	-1549,23

## Annexes



**Figure V-3:** Mécanisme de la réaction de DMP+NO<sub>3</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

## Annexes

**Tableau V- 12:** Les TS réaction NMP+X. CBS-H enthalpie à 298.15 K, CBS-G énergie Gibbs à 298.15 K, CBS-E: CBS énergie à 0 K. <sup>a</sup> chaleur de formation à 0 K en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> énergies d'Atomisation en kcal mol<sup>-1</sup> à 0 K. <sup>c</sup> chaleur de formation à 298.15 K en kcal mol<sup>-1</sup>. X représente Cl, OH, NO<sub>3</sub> et HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	$\Delta_f H^\circ_{0\text{ K}}^a$	$D_0^\circ^b$	$\Delta_f H^\circ_{298\text{ K}}^c$	Freq (cm <sup>-1</sup> )
TS0(NMP+Cl)	-785,036589	-785,10102	-785,057354	-785,035387	-61,74	1576,42	-76,01	-563,93
TS1(NMP+Cl)	-785,036605	-785,10076	-785,057549	-785,035572	-61,85	1576,53	-76,02	-543,95
TS2(NMP+Cl)	-785,036378	-785,10104	-785,057456	-785,035477	-61,80	1576,48	-75,88	-557,13
TS3(NMP+Cl)	-785,036356	-785,10121	-785,057533	-785,035499	-61,81	1576,49	-75,87	-623,6
TS0(NMP+OH)	-400,998351	-401,045187	-400,999541	-401,008963	-86,02	1682,73	-93,83	-1023,55
TS1(NMP+OH)	-400,998718	-401,045121	-400,999663	-401,008954	-86,01	1682,72	-94,06	-2133,4
TS2(NMP+OH)	-401,00289	-401,048034	-401,003834	-401,012683	-88,35	1685,06	-96,68	-2048,9
TS3(NMP+OH)	-400,996253	-401,043225	-400,997197	-401,006612	-84,54	1681,25	-92,51	-2068,82
TS0(NMP+HO <sub>2</sub> )	-476,137285	-476,087643	-476,098086	-476,098086	-90,49	1746,19	-98,86	-1603,54
TS1(NMP+HO <sub>2</sub> )	-476,137235	-476,087543	-476,098025	-476,098025	-90,45	1746,15	-98,79	-1632,67
TS2(NMP+HO <sub>2</sub> )	-476,13718	-476,087605	-476,098075	-476,098075	-90,48	1746,18	-98,83	-1607,65
TS3(NMP+HO <sub>2</sub> )	-476,13126	-476,080848	-476,091456	-476,091456	-86,33	1742,03	-94,59	-1675,75
TS0(NMP+O <sub>3</sub> )	-550,522651	-550,629468	-550,583455	-550,563632	-68,93	1731,99	-58,76	-1042,33
TS1(NMP+O <sub>3</sub> )	-550,522487	-550,629494	-550,583432	-550,533511	-50,03	1713,09	-58,65	-1384,37
TS2(NMP+O <sub>3</sub> )	-550,5122945	-550,629762	-550,583762	-550,533892	-50,27	1713,33	-52,26	-1131,34
TS3(NMP+O <sub>3</sub> )	-550,513722	-550,571919	-550,524666	-550,534905	-50,91	1713,97	-53,15	-1076,01
TS0(NMP+NO <sub>3</sub> )	-605,253763	-605,302656	-605,254832	-605,265471	-129,73	1905,32	-138,96	-1354,11
TS1(NMP+NO <sub>3</sub> )	-605,253875	-605,302681	-605,254819	-605,265322	-129,64	1905,23	-139,03	-1576,84
TS2(NMP+NO <sub>3</sub> )	-605,250341	-605,301152	-605,251004	-605,262394	-127,80	1903,39	-136,82	-1620,04
TS3(NMP+NO <sub>3</sub> )	-605,24779	-605,294692	-605,248734	-605,258648	-125,45	1901,04	-135,21	-1464,79

## Annexes

**Tableau V- 13:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_I$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMF + OH<sup>δ</sup>: constantes de vitesse de Solignac et al.

T	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>overall</sub>	Exp	β <sub>I</sub>
273	6,1715E-11	3,5141E-12	6,5229E-11		0,95
280	6,0942E-11	3,7201E-12	6,4662E-11		0,94
290	5,9887E-11	4,0144E-12	6,3901E-11		0,94
<b>298</b>	<b>5,9081E-11</b>	<b>4,249E-12</b>	<b>6,333E-11</b>	<b>1,40E-11</b>	0,93
300	5,8885E-11	4,3074E-12	6,3192E-11		0,93
310	5,7931E-11	4,5985E-12	6,253E-11		0,93
313	5,7654E-11	4,6853E-12	6,2339E-11		0,92
320	5,7023E-11	4,8867E-12	6,1909E-11		0,92
330	5,6155E-11	5,1714E-12	6,1327E-11		0,92
333	5,5903E-11	5,2561E-12	6,1159E-11		0,91
340	5,5327E-11	5,4521E-12	6,0779E-11		0,91
350	5,4533E-11	5,7283E-12	6,0262E-11		0,90
353	5,4302E-11	5,8102E-12	6,0112E-11		0,90
360	5,3773E-11	5,9996E-12	5,9773E-11		0,90
380	5,2344E-11	6,5263E-12	5,887E-11		0,89

## Annexes

**Tableau V- 14:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMF + HO<sub>2</sub>

T	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>overall</sub>	$\beta_{II}$
273	3,4426E-10	4,6907E-10	8,1333E-10	0,58
280	3,4991E-10	4,7525E-10	8,2516E-10	0,58
290	3,5785E-10	4,8393E-10	8,4178E-10	0,57
298	3,6409E-10	4,9076E-10	8,5485E-10	0,57
300	3,6563E-10	4,9245E-10	8,5809E-10	0,57
310	3,7327E-10	5,0083E-10	8,741E-10	0,57
313	3,7553E-10	5,0332E-10	8,7885E-10	0,57
320	3,8076E-10	5,0908E-10	8,8984E-10	0,57
330	3,8812E-10	5,1719E-10	9,0531E-10	0,57
333	3,9031E-10	5,196E-10	9,0991E-10	0,57
340	3,9536E-10	5,2518E-10	9,2054E-10	0,57
350	4,0247E-10	5,3305E-10	9,3552E-10	0,57
353	4,0458E-10	5,3538E-10	9,3997E-10	0,57
360	4,0947E-10	5,408E-10	9,5027E-10	0,57
380	4,2314E-10	5,5598E-10	9,7912E-10	0,57

## Annexes

**Tableau V- 15:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMF + O<sub>3</sub>

T	KI	KII	Koverall	$\beta_I$	$\beta_{II}$
273	5,9167E-17	5,456E-17	1,1373E-16	0,48	0,52
280	4,6777E-17	5,1722E-17	9,8499E-17	0,53	0,47
290	3,4032E-17	4,8038E-17	8,2069E-17	0,59	0,41
298	2,675E-17	4,5366E-17	7,2116E-17	0,63	0,37
300	2,5232E-17	4,4733E-17	6,9965E-17	0,64	0,36
310	1,9031E-17	4,1757E-17	6,0789E-17	0,69	0,31
313	1,7542E-17	4,0922E-17	5,8464E-17	0,70	0,30
320	1,458E-17	3,9069E-17	5,3649E-17	0,73	0,27
330	1,1331E-17	3,6632E-17	4,7963E-17	0,76	0,24
333	1,0532E-17	3,5945E-17	4,6478E-17	0,77	0,23
340	8,9208E-18	3,4416E-17	4,3337E-17	0,79	0,21
350	7,1082E-18	3,2395E-17	3,9503E-17	0,82	0,18
353	6,6546E-18	3,1824E-17	3,8478E-17	0,83	0,17
360	5,7268E-18	3,0547E-17	3,6274E-17	0,84	0,16
380	3,8294E-18	2,7295E-17	3,1125E-17	0,88	0,12

## Annexes

**Tableau V- 16:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMA +Cl<sup>δ</sup>: constantes de vitesse de Solignac.

T	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>Overall</sub>	Exp	β <sub>II</sub>
273	2,2932E-10	6,5823E-10	8,8755E-10		0,74
280	2,3589E-10	6,5791E-10	8,9381E-10		0,74
290	2,4516E-10	6,5784E-10	9,03E-10		0,73
<b>298</b>	<b>2,5247E-10</b>	<b>6,5806E-10</b>	<b>9,1053E-10</b>	<b>2,5E-10</b>	0,72
300	2,5429E-10	6,5815E-10	9,1243E-10		0,72
310	2,6327E-10	6,5879E-10	9,2206E-10		0,71
313	2,6594E-10	6,5904E-10	9,2498E-10		0,71
320	2,7212E-10	6,5972E-10	9,3184E-10		0,71
330	2,8083E-10	6,6091E-10	9,4175E-10		0,70
333	2,8342E-10	6,6132E-10	9,4474E-10		0,70
340	2,8942E-10	6,6233E-10	9,5175E-10		0,70
350	2,9788E-10	6,6395E-10	9,6184E-10		0,69
353	3,004E-10	6,6447E-10	9,6487E-10		0,69
360	3,0622E-10	6,6575E-10	9,7197E-10		0,68
380	3,2255E-10	6,698E-10	9,9235E-10		0,67

## Annexes

**Tableau V- 17:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMA+ HO<sub>2</sub>

T	KI	KII	Koverall	$\beta_{II}$
273	3,5895E-10	5,1208E-10	8,7104E-10	0,59
280	3,6351E-10	5,1834E-10	8,8185E-10	0,59
290	3,6992E-10	5,2715E-10	8,9707E-10	0,59
298	3,7497E-10	5,341E-10	9,0907E-10	0,59
300	3,7622E-10	5,3582E-10	9,1204E-10	0,59
310	3,8242E-10	5,4435E-10	9,2677E-10	0,59
313	3,8425E-10	5,4688E-10	9,3114E-10	0,59
320	3,8851E-10	5,5275E-10	9,4126E-10	0,59
330	3,9452E-10	5,6102E-10	9,5554E-10	0,59
333	3,963E-10	5,6348E-10	9,5978E-10	0,59
340	4,0043E-10	5,6918E-10	9,6961E-10	0,59
350	4,0626E-10	5,7722E-10	9,8347E-10	0,59
353	4,0799E-10	5,7961E-10	9,876E-10	0,59
360	4,12E-10	5,8515E-10	9,9715E-10	0,59
380	4,2326E-10	6,0069E-10	1,0239E-09	0,59

## Annexes

**Tableau V- 18:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMA+ O<sub>3</sub>

T	KI	KII	Koverall	$\beta_{II}$
273	2,73E-17	4,9483E-17	7,6783E-17	0,64
280	2,5952E-17	4,6845E-17	7,2797E-17	0,64
290	2,4193E-17	4,3427E-17	6,762E-17	0,64
298	2,2912E-17	4,0954E-17	6,3866E-17	0,64
300	2,2607E-17	4,0369E-17	6,2976E-17	0,64
310	2,1172E-17	3,7623E-17	5,8795E-17	0,64
313	2,0768E-17	3,6853E-17	5,7621E-17	0,64
320	1,9869E-17	3,5147E-17	5,5016E-17	0,64
330	1,8683E-17	3,2908E-17	5,1591E-17	0,64
333	1,8348E-17	3,2277E-17	5,0626E-17	0,64
340	1,76E-17	3,0875E-17	4,8476E-17	0,64
350	1,6609E-17	2,9026E-17	4,5634E-17	0,64
353	1,6328E-17	2,8503E-17	4,4831E-17	0,64
360	1,5699E-17	2,7337E-17	4,3036E-17	0,64
380	1,409E-17	2,4373E-17	3,8463E-17	0,63

## Annexes

**Tableau V- 19:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMA + NO<sub>3</sub><sup>δ</sup>: constantes de vitesse de Gisel

T	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>III</sub>	K <sub>Overall</sub>	β <sub>II</sub>
<b>273</b>	<b>4,0528E-14</b>	<b>5,9155E-14</b>	<b>9,9683E-14</b>	<b>2,3E-14</b>	0,59
280	3,5572E-14	5,1326E-14	8,6898E-14		0,59
290	2,9802E-14	4,234E-14	7,2142E-14		0,59
<b>298</b>	<b>2,6057E-14</b>	<b>3,6591E-14</b>	<b>6,2648E-14</b>	<b>4,9E-14</b>	0,58
300	2,5221E-14	3,5317E-14	6,0538E-14		0,58
310	2,154E-14	2,9758E-14	5,1298E-14		0,58
<b>313</b>	<b>2,0579E-14</b>	<b>2,8319E-14</b>	<b>4,8898E-14</b>	<b>5,2E-14</b>	0,58
320	1,8551E-14	2,5305E-14	4,3856E-14		0,58
330	1,6099E-14	2,17E-14	3,7799E-14		0,57
<b>333</b>	<b>1,545E-14</b>	<b>2,0754E-14</b>	<b>3,6204E-14</b>	<b>8,24E-14</b>	0,57
340	1,4069E-14	1,8753E-14	3,2822E-14		0,57
350	1,2375E-14	1,6321E-14	2,8696E-14		0,57
<b>353</b>	<b>1,1921E-14</b>	<b>1,5675E-14</b>	<b>2,7597E-14</b>	<b>1,39E-13</b>	0,57
360	1,0949E-14	1,4297E-14	2,5247E-14		0,57
380	8,7108E-15	1,1167E-14	1,9878E-14		0,56

## Annexes

**Tableau V- 20:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMP + Cl

T	$K_I$	$K_{II}$	$K_{III}$	$K_{overall}$	$\beta_{II}$
273	6,2632E-10	8,0513E-10	5,4039E-10	1,9718E-09	0,41
280	6,3426E-10	8,1159E-10	5,4699E-10	1,9928E-09	0,41
290	6,4544E-10	8,2078E-10	5,5628E-10	2,0225E-09	0,41
298	6,5424E-10	8,2811E-10	5,636E-10	2,046E-09	0,40
300	6,5642E-10	8,2994E-10	5,6542E-10	2,0518E-09	0,40
310	6,6723E-10	8,3905E-10	5,7441E-10	2,0807E-09	0,40
313	6,7043E-10	8,4177E-10	5,7708E-10	2,0893E-09	0,40
320	6,7786E-10	8,481E-10	5,8327E-10	2,1092E-09	0,40
330	6,8833E-10	8,571E-10	5,92E-10	2,1374E-09	0,40
333	6,9144E-10	8,5979E-10	5,9459E-10	2,1458E-09	0,40
340	6,9864E-10	8,6605E-10	6,0059E-10	2,1653E-09	0,40
350	7,088E-10	8,7494E-10	6,0907E-10	2,1928E-09	0,40
353	7,1182E-10	8,7759E-10	6,1159E-10	2,201E-09	0,40
360	7,1882E-10	8,8377E-10	6,1743E-10	2,22E-09	0,40
380	7,3844E-10	9,0124E-10	6,3382E-10	2,2735E-09	0,40

## Annexes

**Tableau V- 21:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMP + OH

T	$K_I$	$K_{II}$	$K_{III}$	$K_{overall}$	$\beta_{II}$
273	1,5517E-11	1,7876E-11	1,5228E-11	4,8621E-11	0,37
280	1,6045E-11	1,8442E-11	1,5732E-11	5,0219E-11	0,37
290	1,6776E-11	1,9222E-11	1,6427E-11	5,2425E-11	0,37
298	1,7339E-11	1,9822E-11	1,6963E-11	5,4124E-11	0,37
300	1,7477E-11	1,9968E-11	1,7094E-11	5,454E-11	0,37
310	1,815E-11	2,0681E-11	1,7733E-11	5,6565E-11	0,37
313	1,8347E-11	2,0889E-11	1,792E-11	5,7155E-11	0,37
320	1,8795E-11	2,1362E-11	1,8345E-11	5,8502E-11	0,37
330	1,9413E-11	2,2011E-11	1,893E-11	6,0354E-11	0,36
333	1,9593E-11	2,22E-11	1,91E-11	6,0893E-11	0,36
340	2,0004E-11	2,263E-11	1,9488E-11	6,2122E-11	0,36
350	2,0568E-11	2,322E-11	2,0022E-11	6,381E-11	0,36
353	2,0733E-11	2,3392E-11	2,0177E-11	6,4302E-11	0,36
360	2,1108E-11	2,3782E-11	2,0531E-11	6,5421E-11	0,36
380	2,2116E-11	2,4826E-11	2,1479E-11	6,8421E-11	0,36

## Annexes

**Tableau V- 22:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMP +HO<sub>2</sub>

<b>T</b>	<b>K<sub>I</sub></b>	<b>K<sub>II</sub></b>	<b>K<sub>III</sub></b>	<b>K<sub>overall</sub></b>	<b>β<sub>II</sub></b>
273	1,1151E-10	1,2725E-10	9,7977E-11	3,3674E-10	0,38
280	1,1154E-10	1,2716E-10	9,7955E-11	3,3665E-10	0,38
290	1,1157E-10	1,2704E-10	9,7926E-11	3,3654E-10	0,38
298	1,116E-10	1,2696E-10	9,7904E-11	3,3646E-10	0,38
300	1,1161E-10	1,2693E-10	9,7899E-11	3,3644E-10	0,38
310	1,1164E-10	1,2683E-10	9,7873E-11	3,3634E-10	0,38
313	1,1165E-10	1,268E-10	9,7866E-11	3,3632E-10	0,38
320	1,1167E-10	1,2674E-10	9,7849E-11	3,3625E-10	0,38
330	1,1169E-10	1,2665E-10	9,7826E-11	3,3617E-10	0,38
333	1,117E-10	1,2662E-10	9,782E-11	3,3614E-10	0,38
340	1,1172E-10	1,2656E-10	9,7805E-11	3,3609E-10	0,38
350	1,1175E-10	1,2648E-10	9,7785E-11	3,3601E-10	0,38
353	1,1175E-10	1,2646E-10	9,7779E-11	3,3599E-10	0,38
360	1,1177E-10	1,2641E-10	9,7766E-11	3,3594E-10	0,38
380	1,1181E-10	1,2627E-10	9,7731E-11	3,3581E-10	0,38

## Annexes

**Tableau V- 23:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_I$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction DMP + O<sub>3</sub>

T	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>III</sub>	K <sub>overall</sub>	$\beta_I$
273	2,81E-17	2,1526E-17	2,0753E-17	7,0376E-17	0,40
280	2,67E-17	2,0662E-17	1,9847E-17	6,7219E-17	0,40
290	2,49E-17	1,9514E-17	1,8651E-17	6,3064E-17	0,39
298	2,36E-17	1,8662E-17	1,7771E-17	6,0013E-17	0,39
300	2,33E-17	1,8457E-17	1,756E-17	5,9284E-17	0,39
310	2,18E-17	1,7483E-17	1,6561E-17	5,5835E-17	0,39
313	2,14E-17	1,7206E-17	1,6278E-17	5,4858E-17	0,39
320	2,04E-17	1,6583E-17	1,5645E-17	5,2678E-17	0,39
330	1,92E-17	1,575E-17	1,4803E-17	4,9782E-17	0,39
333	1,89E-17	1,5512E-17	1,4563E-17	4,8959E-17	0,39
340	1,81E-17	1,4978E-17	1,4026E-17	4,7118E-17	0,38
350	1,71E-17	1,426E-17	1,3309E-17	4,4663E-17	0,38
353	1,68E-17	1,4055E-17	1,3105E-17	4,3964E-17	0,38
360	1,62E-17	1,3592E-17	1,2646E-17	4,2395E-17	0,38
380	1,45E-17	1,2389E-17	1,1458E-17	3,8349E-17	0,38

## Annexes

**Tableau V- 24:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_I$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction NMP + Cl

T	$K_I$	$K_{II}$	$K_{overall}$	$\beta_I$
273	4,8664E-10	3,9991E-10	8,8654E-10	0,55
280	4,9303E-10	4,0498E-10	8,9801E-10	0,55
290	5,0203E-10	4,1211E-10	9,1414E-10	0,55
298	5,0911E-10	4,1773E-10	9,2685E-10	0,55
300	5,1087E-10	4,1913E-10	9,3E-10	0,55
310	5,1956E-10	4,2602E-10	9,4558E-10	0,55
313	5,2214E-10	4,2807E-10	9,5021E-10	0,55
320	5,2811E-10	4,3281E-10	9,6092E-10	0,55
330	5,3652E-10	4,395E-10	9,7601E-10	0,55
333	5,3902E-10	4,4148E-10	9,805E-10	0,55
340	5,448E-10	4,4608E-10	9,9088E-10	0,55
350	5,5296E-10	4,5257E-10	1,0055E-09	0,55
353	5,5538E-10	4,545E-10	1,0099E-09	0,55
360	5,6099E-10	4,5896E-10	1,02E-09	0,55
380	5,7674E-10	4,715E-10	1,0482E-09	0,55

## Annexes

**Tableau V- 25:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction NMP + OH

T	$K_I$	$K_{II}$	$K_{overall}$	$\beta_{II}$
273	4,6179E-11	4,6198E-11	9,2377E-11	0,50
280	4,6002E-11	4,6169E-11	9,2171E-11	0,50
290	4,5741E-11	4,6107E-11	9,1847E-11	0,50
298	4,5526E-11	4,6041E-11	9,1567E-11	0,50
300	4,5472E-11	4,6022E-11	9,1494E-11	0,50
310	4,5198E-11	4,5919E-11	9,1117E-11	0,50
313	4,5115E-11	4,5884E-11	9,0999E-11	0,50
320	4,492E-11	4,5798E-11	9,0718E-11	0,50
330	4,4639E-11	4,5664E-11	9,0303E-11	0,51
333	4,4555E-11	4,5621E-11	9,0176E-11	0,51
340	4,4357E-11	4,5518E-11	8,9875E-11	0,51
350	4,4074E-11	4,5361E-11	8,9435E-11	0,51
353	4,3989E-11	4,5313E-11	8,9301E-11	0,51
360	4,379E-11	4,5196E-11	8,8986E-11	0,51
380	4,3226E-11	4,4844E-11	8,8071E-11	0,51

## Annexes

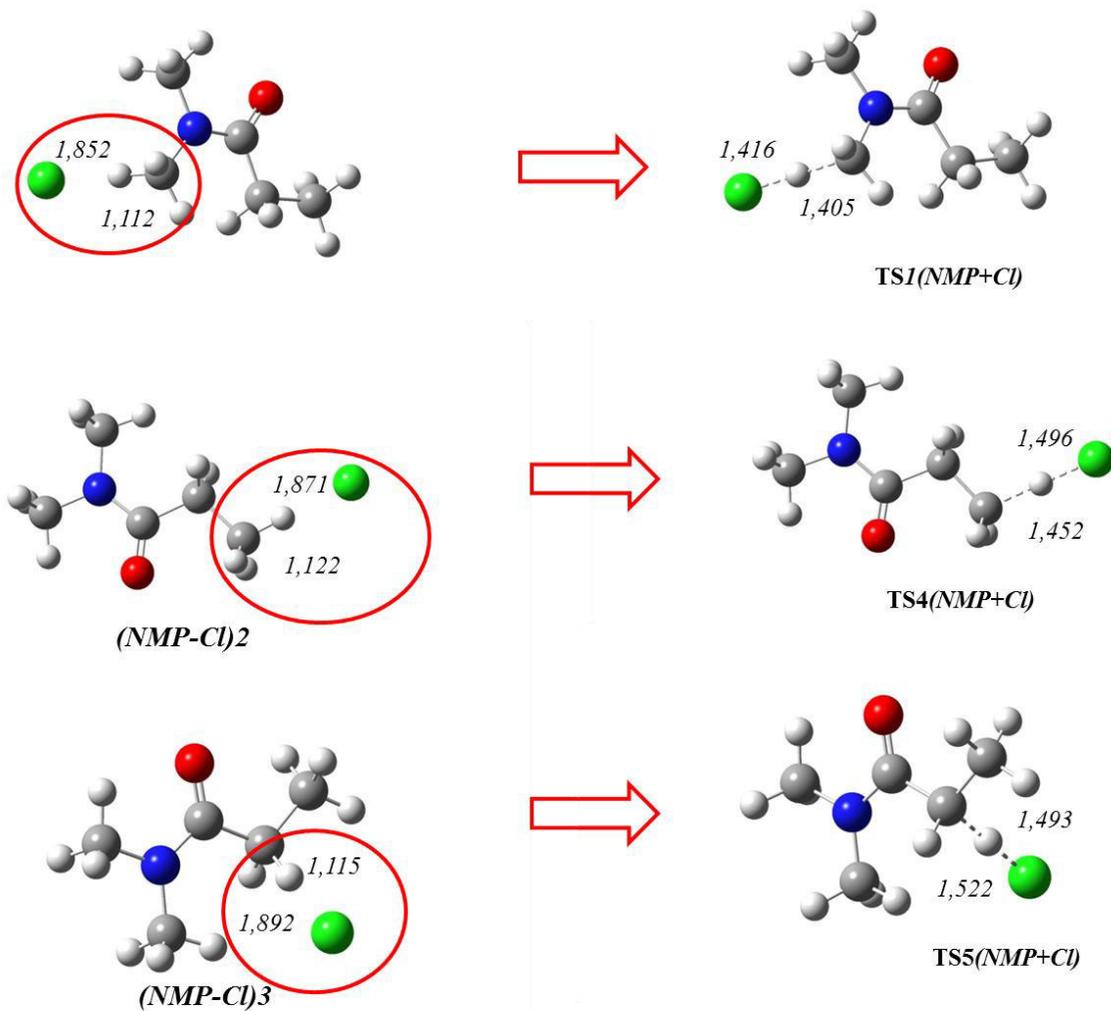
**Tableau V- 26:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction NMP + HO<sub>2</sub>

T	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>overall</sub>	$\beta_{II}$
273	8,8615E-11	1,1851E-10	2,0713E-10	0,57
280	8,8596E-11	1,181E-10	2,067E-10	0,57
290	8,8569E-11	1,1756E-10	2,0613E-10	0,57
298	8,8549E-11	1,1715E-10	2,057E-10	0,57
300	8,8544E-11	1,1705E-10	2,0559E-10	0,57
310	8,8521E-11	1,1658E-10	2,051E-10	0,57
313	8,8514E-11	1,1644E-10	2,0495E-10	0,57
320	8,8499E-11	1,1613E-10	2,0463E-10	0,57
330	8,8479E-11	1,1572E-10	2,042E-10	0,57
333	8,8473E-11	1,156E-10	2,0407E-10	0,57
340	8,846E-11	1,1533E-10	2,0379E-10	0,57
350	8,8441E-11	1,1497E-10	2,0341E-10	0,57
353	8,8436E-11	1,1486E-10	2,033E-10	0,56
360	8,8424E-11	1,1462E-10	2,0305E-10	0,56
380	8,8393E-11	1,1399E-10	2,0239E-10	0,56

## Annexes

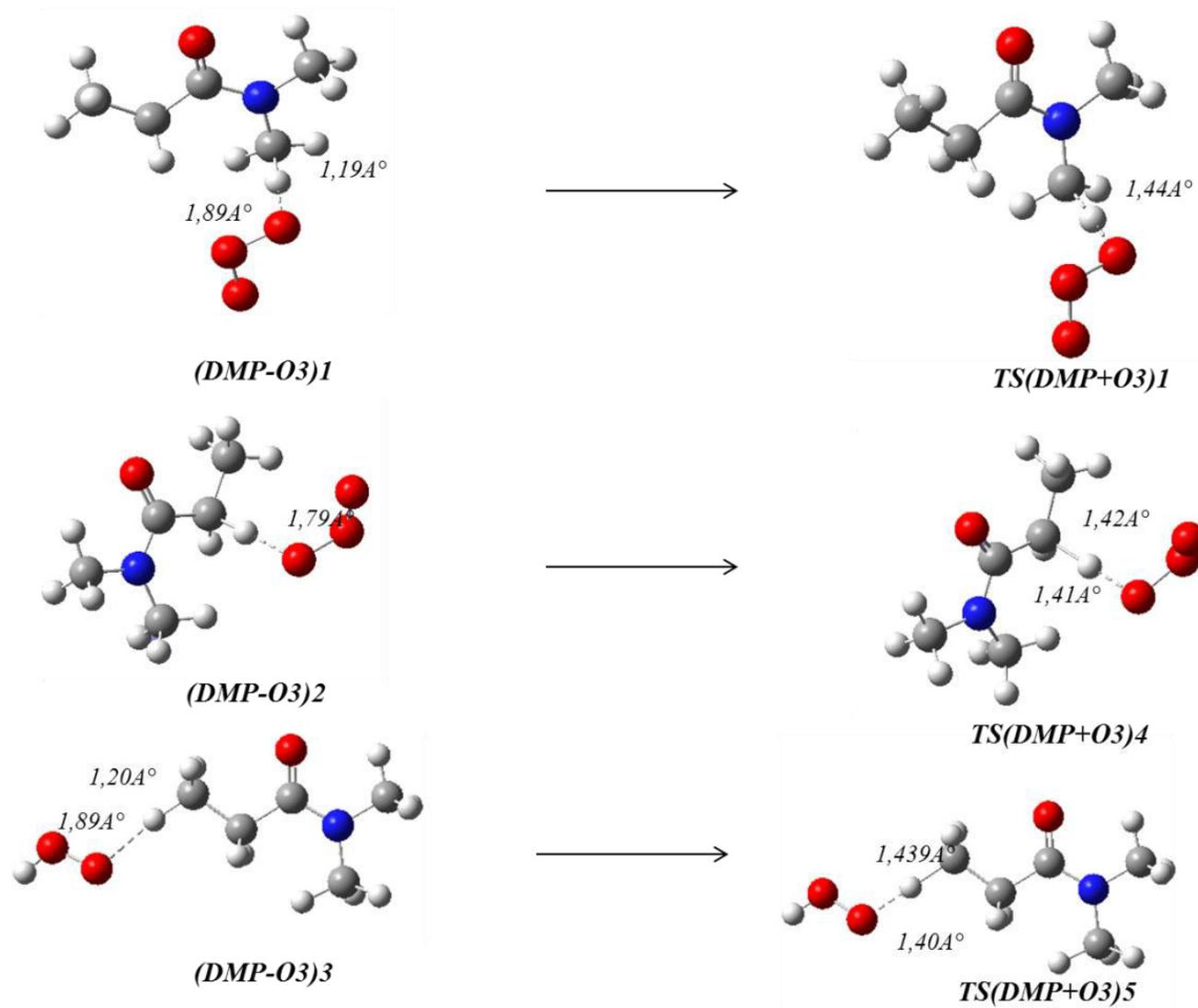
**Tableau V- 27:** Les constantes de vitesse ( $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{II}$ ) Dans la gamme de température 273-380 pour la reaction NMP + O<sub>3</sub>

T	K <sub>I</sub>	K <sub>II</sub>	K <sub>overall</sub>	$\beta_{II}$
273	3,3187E-17	3,4617E-17	6,7804E-17	0,51
280	3,1548E-17	3,2923E-17	6,4471E-17	0,51
290	2,941E-17	3,071E-17	6,012E-17	0,51
298	2,7852E-17	2,9097E-17	5,6949E-17	0,51
300	2,7482E-17	2,8713E-17	5,6195E-17	0,51
310	2,5737E-17	2,6905E-17	5,2642E-17	0,51
313	2,5246E-17	2,6396E-17	5,1642E-17	0,51
320	2,4154E-17	2,5263E-17	4,9416E-17	0,51
330	2,2712E-17	2,3766E-17	4,6478E-17	0,51
333	2,2305E-17	2,3343E-17	4,5647E-17	0,51
340	2,1395E-17	2,2399E-17	4,3794E-17	0,51
350	2,019E-17	2,1146E-17	4,1336E-17	0,51
353	1,9849E-17	2,079E-17	4,0639E-17	0,51
360	1,9084E-17	1,9995E-17	3,9079E-17	0,51
380	1,7128E-17	1,7959E-17	3,5087E-17	0,51



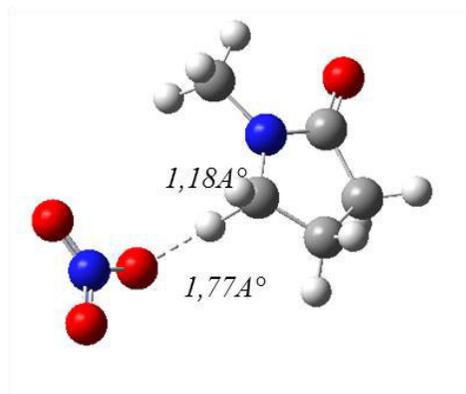
**Figure V-4:** Mécanisme de la réaction de DMP+Cl considéré pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

Annexes

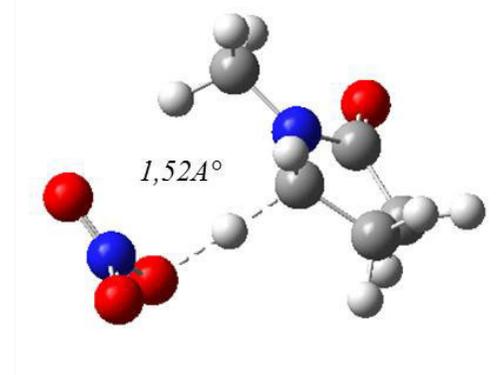


**Figure V-5:** Mécanisme de la réaction de DMP+O<sub>3</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

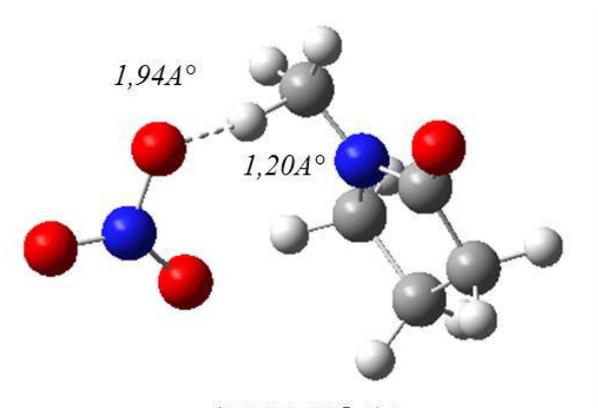
Annexes



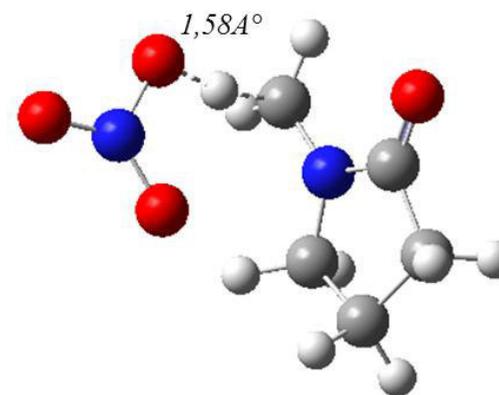
*(NMP-NO3)1*



*TS(NMP+NO3)0*

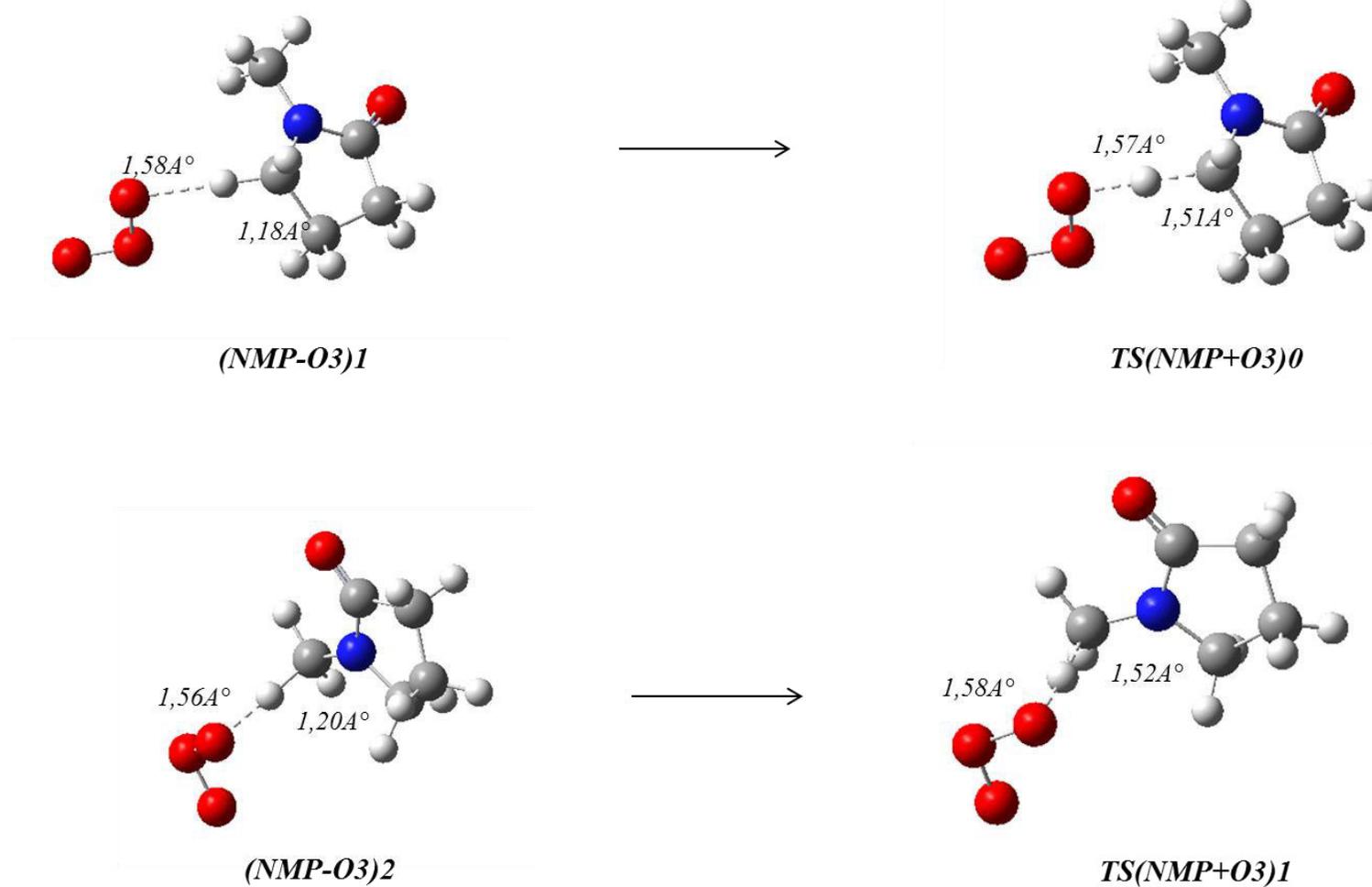


*(NMP-NO3)2*



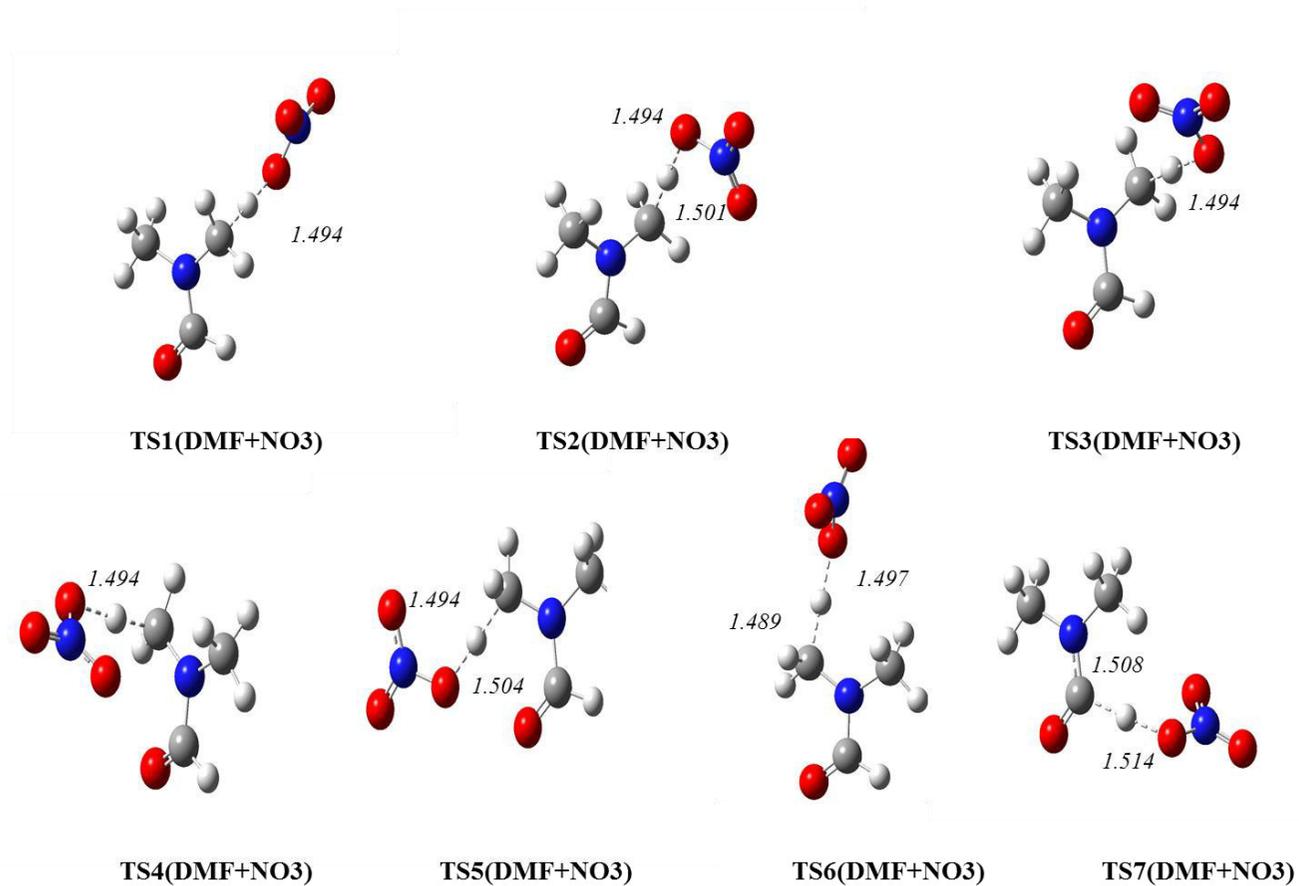
*TS(NMP+NO3)1*

**Figure V-6:** Mécanisme de la réaction de NMP+NO<sub>3</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom



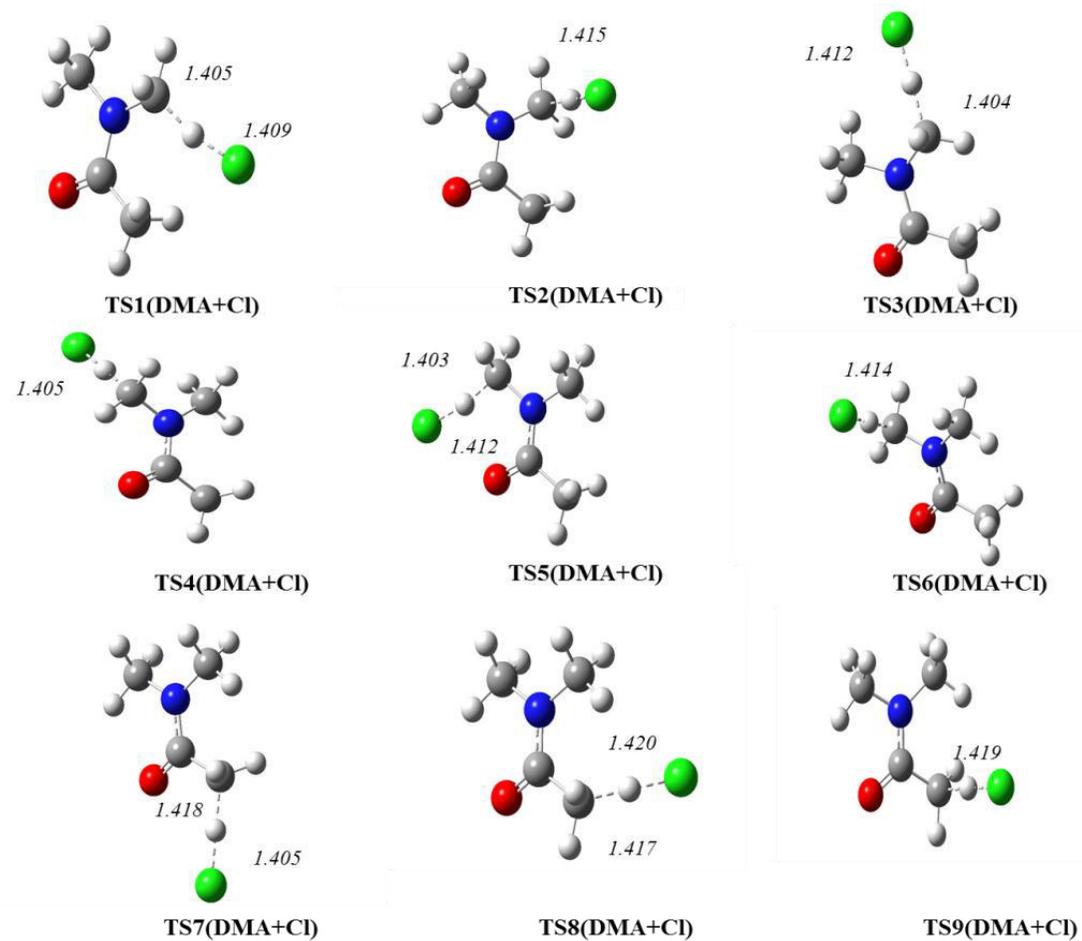
**Figure V-7:** Mécanisme de la réaction de NMP+O<sub>3</sub> considéré pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

## Annexes

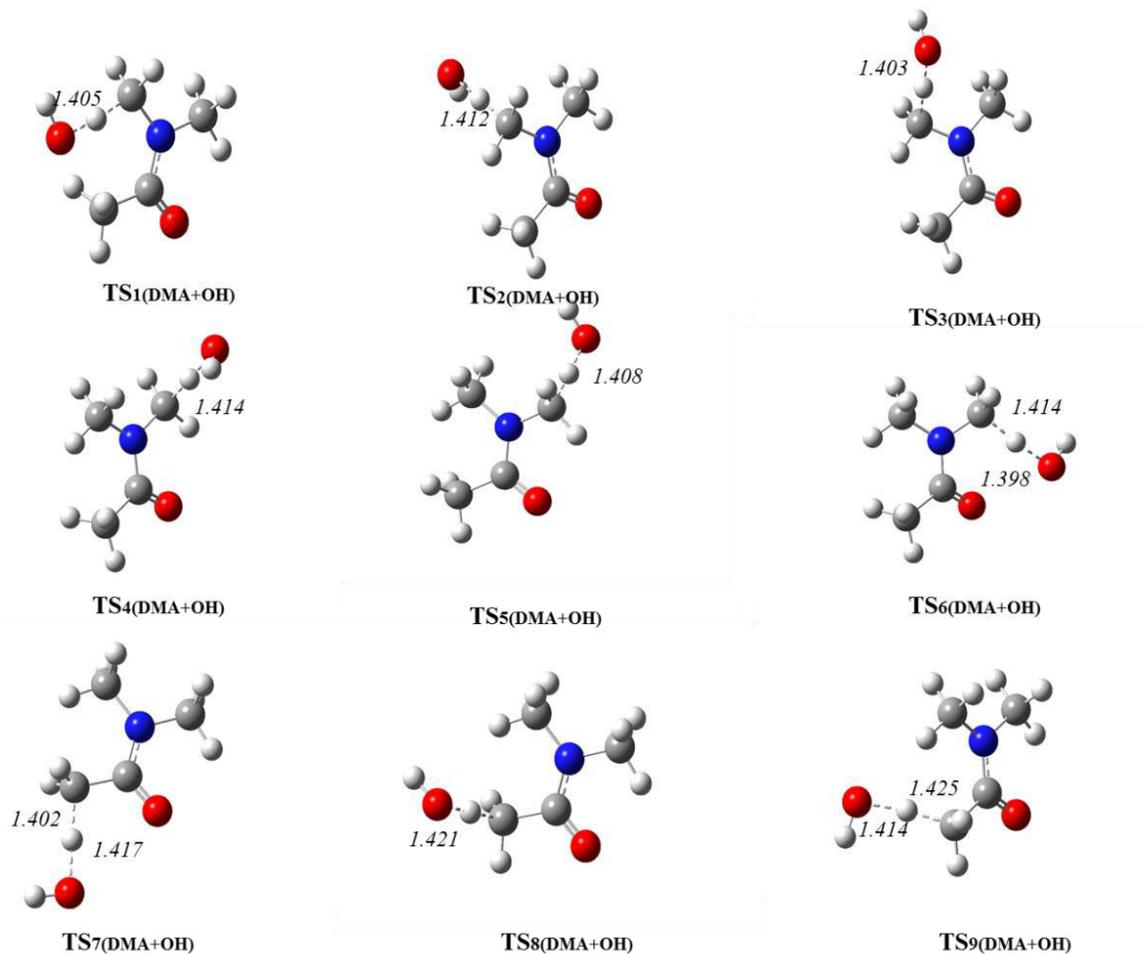


**Figure V-8:** Les TS de la réaction de DMF+NO<sub>3</sub> considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

## Annexes



**Figure V-9:** Les TS de la réaction de DMA+ Cl considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom



**Figure V-10:** Les TS de la réaction de DMA+ OH considérées pour la simulation cinétique déterminée avec B3LYP/6-311++G(2d,pd), liaisons en Angstrom

# REFERENCES

### A

- Aschmann M.S., Atkinson R.**, *Atmos. Environ.* 33, 591–599, (1999).
- Atkinson ;Calvert J. G., R.**, Becker K. H., Kamens R. M., Seinfeld J. H., Wallington T.J., Yarwood G. “The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons”. *Oxford University Press*, (2002).
- Atkinson R.**, “Gas Tropospheric Chemistry of Organic Compounds”. Issue 4 in *Environ sci and Technol.* Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 65-89, (1995).
- Atkinson R., Arey J.**, “Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds” *chem. Rev.* 103, 4605–4638, (2003).
- Atkinson R.**, “Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds”, *J. Phys. Chem. Ref. data*, 26, 215, (1997).
- Atkinson, R., Baulch, A.**, Crowley, J. N., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M.J., Troe, J. *IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric chemistry Web Version November*, 1 – 58, (2003).
- Atkinson, R., Baulch, A.**, Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J. “Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species”. *Atmos. Chem. phys.* ,4, 1461 – 1738, (2004).

### B

- Bell M. and Ellis J.E.**. "Sensitivity analysis of tropospheric ozone to modified biogenic emissions for the Mid-Atlantic region." *Atmospheric Environment* **38**: 1879-1889(2004).
- Brown, S.S. and Stutz, J.** *Nighttime radical observations and chemistry.* Chemical Society Reviews, 41, 6405-6447. (2012)

### C

- Carter, W.P.L. J.** *Air Waste Manage. Assoc.* 44, 881., (1994.)
- Chakir A., Ganne J. P.**, Daumont D., Brion J., *Phys. Chem. And Chem. Phys.*, 5, 2573-2580,(2003).
- Chakir A., Ganne J. P.**, Roth, E. Brion J., Daumont D., *Phys. Chem. And Chem. Phys.*, 13,3383-3388 (2004).
- Chakir A., Solignac G.**, Mellouki A., Daumont D., *Chem. Phys. Lett.*,404, 74–78, (2005).
- Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Cecinato, A.; Brachetti,** *Atmos. Environ.*,27,1891–1901.( 1993)
- Coote M.L., Wood G.P.F., Radom L.**, *J. Phys. Chem. A* 106 12124. (2002)
- Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P. C. and Pople J. A.**, *J. Chem. Phys.*, 106 1063. (1997)

Centre de Recherches pour le Développement International  
www.crdi.org Consulté le 20 octobre 2007.

### D

- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V., H.,** 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, 640.
- Devolder; Turpin, E., Tomas, A., Fittschen, C., P. and Galloo, J.-C.** *Acetone-h6 or -d6 + OH Reaction Products: Evidence for Heterogeneous Formation of Acetic Acid in a Simulation Chamber*. *Environmental Science & Technology*, 40, 5956-5961(2006).
- Dybala-Defratyka, A., Paneth, P., Pu, J., Truhlar, D.G.,** *J. Phys. Chem. A* 108, 2475. (2004)

### E

- El Dib, G., Chakir, A.,** *Atmos. Environ.* 41, 5887–5896. (2007)
- Elshorbany, Y.F., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Lissi, E., Rubio, M., Villena, G., Gramsch, E., Rickard, A.R., Pilling, M.J. and Kleffmann, J.** *Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile*. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2257-2273. (2009)
- Ervens, B. and Kreidenweis, S.M.** *SOA Formation by Biogenic and Carbonyl Compounds: Data Evaluation and Application*. *Environmental Science & Technology*, 41, 3904-3910. (2007)

### F

- Faust, B. C.,** *Photochemistry of clouds, fogs, and aerosols*, *Environ. Sci. Technol.*, 28, A217-A222. (1994)
- Fenske J.D., Hasson A.S., Paulson S.E., Kuwata K.T., Ho A., Houk K.N.** *The pressure dependence of the OH radical yield from ozone-alkene reactions., Journal of Physical Chemistry A*, 104, 7821-7833.( 2000)
- Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N.,** *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press .( 2000.)
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N.,** *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. academic Press, California.( 1999)
- Forster, P. and Ramaswamy, V.** *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. *Climate Change: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change(2007)
- Frisch, M. J.; Truck, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K.N.; Strain, M. C.; Farkas O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Boboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G. Liaschenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, L.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head- Gordon, M.; Replogle E. S.; Pople, J. A.** GAUSSIAN 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA,( 2003.)
- Fuentes J.D., M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J.W. Bottenheim, P. Ciccioli, B.Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T.D. Sharkey and W. Stockwellk-Fuentes,** *Bulletin of the American Meteorological Society*, **81**, 1537-1575.( 2000.)

### G

- Galano, Annia**, J. Phys. Chem. A 110 (29) (2006).
- Gerald C. Tiu, Fu-Ming Tao** Chemical Physics Letters 428 42–48. (2006)
- Geron, C., Guenther, A., Pierce, T.** "An improved model for estimating emissions of volatile organic compounds from forests in the eastern United States." Journal of Geophysical Research **99**: 12773-12792. (1994).
- Glasius, M., Calogirou, A., Jensen, N.R., Hjorth, J., Nielsen, C.J.** "Kinetic study of gas-phase reactions of pinonaldehyde and structurally related compounds", Int. J. Chem. Kinet. 29, 527–531, (1997).
- Goldstein A., McKay M., Kurpius M., Schade G., Lee A., Holzinger R. and Rasmussen R.** "Forest thinning experiment confirms ozone deposition to forest canopy is dominated by reaction with biogenic VOCs." Journal of Geophysical Research, Letters **31**(L22): 106-110. (2004).
- Goldstein A.H. and I.E. Galbally**, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**(5); 1514-1521.
- Gonzalez, C., Schlegel, H.B.**, J. Chem. Phys. 90, 2154. (1989)
- Gonzalez, C., Schlegel, H.B.**, J. Phys. Chem. 94, 5523. (1990)
- Guenther A ;Simpson D., W. W., Börjesson G., Cinderby S., Ferreiro A. Hewitt C.N., Janson R., Khalil M.A.K., Owen S., Pierce T.E., Puxbaum H., Shearer M., Skiba U., Steinbracher R., Tarrason L. and Öquist M.G.** "Inventorying emissions from nature in Europe." Journal of Geophysical Research - Atmospheres **104**: 8113-8152(1999).
- Guicherit, R. and Roemer, M.** *Tropospheric ozone trends*. Chemosphere - Global Change Science, 2, 167-183. (2000)

### H

- Hallquist, M., Olsson, B.E.R., Ljungström, E. and Davidsson, J.** *A kinetic study of chlorine radical reactions with ketones by laser photolysis technique*. International Journal of Chemical Kinetics, 29, 195-201. (1997)
- Hohenberg, P et Kohn, W.**, Phys. Rev, B, 136, 864. (1964)
- Holland R. and Lyman J.L.**, "Ultraviolet absorption spectrum of molecular fluorine", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 38, 79-80, (1987).
- Huber, K and Herzberg, G.**, *Molecular Spectra and Molecular Structure 4. Constants of Diatomic Molecules* Van Nostrand, Princeton. (1979)

### J

- J. Kesselmeier, U. Kuhn, A. Wolf, M.O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. De Castro Vasconcellos, T. de Oliva, T. Tavares and P. Artaxo**, *Atmos. Environ.*, **34**, 4063-4072. (2000)
- Jean-Louis Rivail** ISBN 10: 2271052416 / ISBN 13: 9782271052414 Edité par CNRS editions, (1999).

### K

- Keene, W.C., Stutz, J.,** Pszenny, A.A.P., Maben, J.R., Fischer, E.V., Smith, A.M., von Glasow, R., Pechtl, S., Sive, B.C. and Varner, R.K. *Inorganic chlorine and bromine in coastal New England air during summer*. J. Geophys. Res., 112, D10S12(2007)
- Knyazev V. D.,** Tsang W., J. Phys. Chem. A 104 10747. (2000)
- Knyazev V. D.,** Tsang W., J. Phys. Chem. A, 103 3944(1999).
- Koch R., Palm W.U., Zetzsch C.,** *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 81–87, (1997).
- Kohn, W. et L. J. Sham,** Phys. Rev., A 140, 1133. (1965).
- Kurpius M. and Goldstein A.** "Gas-phase chemistry dominates O<sub>3</sub> loss to a forest, implying a source of aerosols and hydroxyl radicals to the atmosphere» Journal of Geophysical Research, Letters **30**: 1371-1374. (2003).
- Kuwata, K.T., Templeton, K.L., Hasson, A.S.,** J. Phys. Chem. A 107, 11525. (2003 )

### L

- Laidler, K. J.,** Chemical Kinetics, 3rd edition, Harper International Edition, New York.
- Lee, C. W. Yang,** and R. G. Parr. Phys. Rev. B, 37,785, (1988.)
- Liakakou E., Vrekoussis M. ,** Bonsang B., Donousis Ch., Kanakidou M. and Mihalopoulos N.. "Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere Atmospheric Environment (2007).
- Lim, Y.B., Tan, Y., Perri, M.J., Seitzinger, S.P. and Turpin, B.J.** *Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation*. Atmos. Chem. Phys., 10, 10521-10539. (2010)
- Logan J. A.,** "Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends and anthropogenic influence", *Journal of Geophysical Research*, 90, 10463-10482, (1985).

### M

- Malick, D.K., Petersson, G.A.,** Montgomery Jr., J.A., J. Chem. Phys. 108, 5704.( 1998)
- Manahan, S.E.,** Environmental Chemistry. Lewis, London.( **1994**)
- Mielke, L.H., Furgeson, A. and Osthoff, H.D.** *Observation of ClNO<sub>2</sub> in a Mid-Continental Urban Environment*. Environmental Science & Technology, 45, 8889-8896(2011).
- Mokrushin, V., Tsang,W.,** Chemrate v.1.5.2; NIST, Ed. Gaithersburg, MD 20899, (**2006**), [www.mokrushin.com/ChemRate/chemrate.html](http://www.mokrushin.com/ChemRate/chemrate.html)
- Montgomery, J. A. Jr.,** Frisch, M. J., Ochterski, J. W., and Petersson, G. A., J. Chem phys, 110, 2822.( 1999)
- Moore, C., Natl. Bur.,** Stand. (U.S) Circ. 467. (1952)
- Muller, K.; Pelzing, M.; Gnauk, T.; Kappe, A.; Teichmann, U.; Spindler, G.; Haferkorn, S.; Jahn, Y.; Herrmann, H.** Chemos, 49,1247–1256 (2002)

### O

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

**Ortiz, R., Hagino, H., Sekiguchi, K., Wang, Q. and Sakamoto, K.** *Ambient air measurements of six bifunctional carbonyls in a suburban area.* Atmospheric Research, 82, 709-718 (2006).

### P

**Padhy, P.K. and Varshney, C.K.** *Emission of volatile organic compounds (VOC) from tropical plant species in India.* Chemosphere, 59, 1643-1653. (2005)

**Petersson, G. A.,** Tensfeldt, T. G., and Montgomery, J. A. Jr., A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods, J. Chem. Phys, 94, 60, 91-101. (1991)

### R

**Rivas, B., Torre, P.,** Dominguez, J. M., Perego, P., Converti, A, Parajo, J. C., Carbon material and bioenergetic balances of xylitol production from corncobs by *Debaryomyces hansenii*. Biotechnol Prog, 19, 70, 6-13. (2003)

**Robert Delmas, Gérard Mégie,** Vincent-Henri Peuch., Physique et chimie de l'atmosphère, Editions Belin, 127-132.( 2005)

**Robinson P. J.,** Holbrook K. A., Unimolecular Reactions; Wiley-Interscience: London, 1972.

### S

**S. Rudic, H.J.N.C.** Murray, A.J. Orr-Ewing, Phys. Chem. Chem.Phys. 1205–1212. (2003)

**Salisbury, G., Rickard, A.R., Monks, P.S., Allan, B.J., Bauguitte, S., Penkett, S.A., Carslaw, N., Lewis, A.C., Creasey, D.J., Heard, D.E., Jacobs, P.J. and Lee, J.D.** *Production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer.* Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 106, 12669-12687(2001).

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

**Schade G.H., Crutzen J.P.,** J. Atmos. Chem. 22, 319–346, (1995).

**Simon V., Dumergues L., Ponche J.L., Torres L.** *"The biogenic volatile organic compounds emissions inventory in France: application to plant ecosystems in the Berre-Marseille area (France)."* Science of the Total Environment **372**: 164-182. (2006).

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

**Solignac G.,** Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2005).

## *Références*

---

- Solignac G., Mellouki A.,** Le Bras G., Barnes I., Benter Th., “Kinetics of the OH and Cl reactions with *N*-methylformamide, *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 176, 136–142, (2005)
- Spicer C.W., Chapman E.G.,** Finlayson-Pitts B.J., Plastringer R.A., Hubbe J.M., Fast J.D., berkowitz C.M., *Nature* 394, 353–356, (1998).
- Sportisse, B.** *Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation*. Springer, Paris. (2008),
- Stipa P., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2** -1793. (2001)

### T

- Thornton, J.A., Kercher, J.P., Riedel, T.P., Wagner, N.L., Cozic, J., Holloway, J.S., Dubé, W.P., Wolfe, G.M., Quinn, P.K., Middlebrook, A.M., Alexander, B. and Brown, S.S.** *A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry*. *Nature*, 464, 271-274. (2010)
- Tokmakov I. V., Lin M. C.,** *J. Am. Chem. Soc.*, 125 11397. (2003)
- Tokmakov I. V., Lin M. C.,** *J. Phys. Chem. A*, 108 9697. (2004)
- Tuazon, E.C., Atkinson, R., Aschmann, S.M.,** *Res. Chem. Intermed.* 20, 303. (1994)

### W

- Wayne R. P., Barnes I., Biggs P., Burrows J. P., Canosa-Mas C. E., Hjorth J., Le, Bras.G.** *Chemistry of atmospheres*, second edition, Oxford University Press, (1991).
- Wayne, R. P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosa-Mas, C. E., Hjorth, J., LeBras, G., K. Moortgat, Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., and Sidebottom, H.,** The nitrate radical : Physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmospheric Environnement part, A*, 5, 1-203. (1991)
- Wigner, E, Z.** *Chem. B*, 19, 203( 1932)
- Wood G.P.F., Henry D.J., Radom L.,** *J. Phys. Chem. A* 107 7985. (2003)
- Young, C.J., Washenfelder, R.A., Edwards, P.M., Parrish, D.D., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Mielke, L.H., Osthoff, H.D., Tsai, C., Pikelnaya, O., Stutz, J., Veres, P.R., Roberts, J.M., Griffith, S., Dusanter, S., Stevens, P.S., Flynn, J., Grossberg, N., Lefer, B., Holloway, J.S., Peischl, J., Ryerson, T.B., Atlas, E.L., Blake, D.R. and Brown, S.** *Chlorine as a primary radical: evaluation of methods to understand its role in initiation of oxidative cycles*. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3427-3440. . (2014)

**Z**

- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M. and Worsnop, D.R.** *Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes.* *Geophys. Res. Lett.*, 34, L138 (2007)



King Saud University  
Arabian Journal of Chemistry

www.ksu.edu.sa  
www.sciencedirect.com



## ORIGINAL ARTICLE

# N,N-dimethylformamide (DMF), and N,N-dimethylacetamide (DMA) reactions with NO<sub>3</sub>, OH and Cl: A theoretical study of the kinetics and mechanisms

S. Samai<sup>a</sup>, S. Rouichi<sup>a</sup>, A. Ferhati<sup>a,\*</sup>, A. Chakir<sup>b</sup>

<sup>a</sup> LCCE Laboratoire de chimie et chimie de l'environnement, faculté des sciences, département de chimie, université de Batna, 05000 Batna, Algeria

<sup>b</sup> GSMA, UMR CNRS 6089, UFR Sciences, université de Reims, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

Received 23 August 2016; accepted 21 October 2016

## KEYWORDS

Amide;  
CBS-QB3;  
Kinetics;  
Mechanism;  
OH radical;  
Nitrate radical;  
Chlorine atom;  
Rate constant

**Abstract** A theoretical study of the kinetics and the mechanism of the hydrogen abstraction by OH, Cl and NO<sub>3</sub> radicals from two amides (DMF and DMA) has been investigated. Calculations were carried out using DFT B3LYP/6-311 + + G(2d,pd)/CBS-QB3 and transition-state theory. This work provides the first theoretical determination of the rate coefficients and detailed mechanism for the reactions of OH, NO<sub>3</sub> radicals and chlorine atoms with DMF/DMA, over a temperature range 273–380 K and at atmospheric pressure. The obtained rate coefficients are in reasonable agreement with experiments. Results indicate that the mechanism of the Cl and NO<sub>3</sub> reactions with amides goes preferentially through H-abstraction from (C(O)H) and (C(O)CH<sub>3</sub>) groups. Meanwhile the mechanism of the OH with amides (DMF, DMA) is dominated by H-abstraction from the N-methyl groups.

© 2016 Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. Introduction

Amides constitute a large variety of Nitrogen Volatil Organic Compounds (NVCs) that are considered as tropospheric contaminants. These compounds are emitted into the atmosphere as primary pollutants from several sources including the petrochemical industry, the microelectronics fabrication industry, as well as the manufacture of various products such as synthetic polymers, dyes, cosmetics, drugs, and pesticides (Manahan, 1994; Finlayson-Pitts and Pitts, 1999; Carter, 1994). They are also formed in situ as intermediate products upon the atmospheric degradation of several important amines or pesticides (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999; Tuazon et al., 1994). In the troposphere the potential removal processes of these compounds

\* Corresponding author.

E-mail address: [azeddine.ferhati@univ-batna.dz](mailto:azeddine.ferhati@univ-batna.dz) (A. Ferhati).

Peer review under responsibility of King Saud University.



Production and hosting by Elsevier

<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.012>

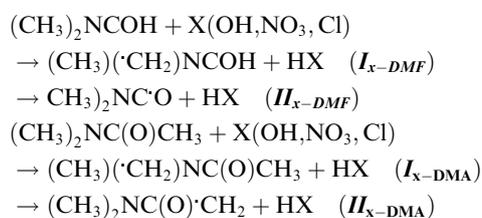
1878-5352 © 2016 Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Please cite this article in press as: Samai, S. et al., N,N-dimethylformamide (DMF), and N,N-dimethylacetamide (DMA) reactions with NO<sub>3</sub>, OH and Cl: A theoretical study of the kinetics and mechanisms. Arabian Journal of Chemistry (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.012>

are mainly chemical reactions with OH, Cl and NO<sub>3</sub> radicals. The determination of the kinetic rate constants and mechanisms of degradation is of great importance since it constitutes the only route through which we may assess the fate of these contaminants once they are emitted to the troposphere. This fate is expressed in terms of their persistence and tropospheric lifetimes with respect to each atmospheric photo-oxidant. Unfortunately, studies concerning the kinetics of degradation of amides are scarce.

The reaction of amides with atmospheric oxidants has been studied by Koch et al. (1997), Aschmann and Atkinson (1999), Solignac et al. (2005), and El Dib and Chakir (2007). Koch et al. (1997) investigated the kinetics of oxidation of several amides by OH-radicals at different temperatures using flash photolysis/resonance fluorescence. Aschmann and Atkinson (1999) investigated the kinetics of homogeneous OH and NO<sub>3</sub> oxidation of 1-methyl-2 pyrrolidinone, a cyclic amide, using the technique of relative rates. Solignac et al. (2005) investigated the kinetics of oxidation of amides at room temperature by OH radicals and also by chlorine atoms. The experimental approach used being the technique of a simulation chamber coupled to an FTIR spectrometer. Meanwhile, El Dib and Chakir (2007) reported the rate coefficient for the reaction of NO<sub>3</sub> radicals with several amides at different temperatures using laser photolysis coupled with time resolved absorption UV-visible spectroscopy. The kinetic results of these studies show that the degradation of amides by atmospheric oxidants is sensitive to the amide structure. In addition, these reactions proceed via H-atom abstraction at any and all sites containing an H-atom. In their mechanistic studies of the reactions of amides with OH Solignac et al. (2005) observed that the major channel appears to be abstraction from methyl groups attached to the nitrogen atom. However, it should be noted that H-abstraction from other groups may occur particularly in the case of DMF due to the liability of the H-atom in the C(O)H group. At present, we cannot confirm or refute any of the proposed OH-degradation mechanisms of amides. Further mechanistic and theoretical investigations are required to provide a much improved understanding of the mechanism of amide reactions with OH, NO<sub>3</sub> radicals and Cl atoms. To the best of our knowledge, there are no theoretical studies concerning the reaction of amides with OH, Cl and NO<sub>3</sub> radicals up to now. The present work reports the first theoretical study regarding the kinetics of the reactions of OH, NO<sub>3</sub> radicals and Cl atoms with DMF (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)H and DMA (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)CH<sub>3</sub>. The purpose of this work was to provide kinetic data for reactions I and II and to estimate the branching ratios for the different paths contributing to the overall reactions.



## 2. Theoretical methods

### 2.1. Quantum chemistry calculations

Calculations were carried out using Gaussian 09 package (Gaussian 09, 2010) available in the CLOVIS platform at the University of Champagne-Ardenne in France. The Optimized geometries and electronic structure for all minima and transition states have been performed with DFT B3LYP/6-311++G(2d,pd) level of theory, i.e., using Becke's three-parameter nonlocal-exchange functional with the nonlocal correlation functional of Lee et al. with the 6-311++G(2d,pd) basis set Lee et al. (1988).

The nature of each stationary point was defined by calculating harmonic vibrational frequencies. Every minimum has real frequencies, and the reaction transition states (TSs) are located using the synchronous transit-guided quasi-Newton technique for the saddle point search (QST3 module in GAUSSIAN-09). Hessian matrix of TS is controlled for the presence of a single negative frequency. Animation of the imaginary frequency, often combined with intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations, Gonzalez and Schlegel, 1989, 1990 enabled us to correlate a certain transition structure explicitly with its reactants and products.

The B3LYP method overestimates Hydrogen abstraction reaction energies (Montgomery et al., 1999; Cooté et al., 2002; Gutbrod et al., 1996; Olzmann et al., 1997; Fenske et al., 2000a,b; Kroll et al., 2001; Zhang et al., 2002; Kuwata et al., 2003; Cremer et al., 1998; Malick et al., 1998) and hence gives unreliable thermochemical predictions. Therefore, in this work, B3LYP method was used only to optimize neutrals, radicals and transition states geometries, whereas the CBS-QB3 model of Petersson and co-workers (Malick et al., 1998) was used to compute the energies of the different systems studied here. In fact recent studies indicate that the CBS-QB3 method often provides good agreement with experimental reaction energies and barriers for molecules having similar size as those studied in this work (Stipa, 2001; Tiu and Tao, 2006; Robinson and Holbrook, 1972). It should be noted that the energies of all structures were obtained using the CBS-QB3 method and corrected for differences in zero-point vibrational energies scaled by 0.99 (Montgomery et al., 1999). Moreover, the study by Dybala-Defratyka et al. (2004) suggests that errors in CBS-QB3 atomization energies are less than 4 kcal/mol.

Radom and co-workers (Wood et al., 2003) have revealed that for the standard CBS-QB3 method, a correction for spin-contamination in open-shell species must be added to the total energy. Heat of formation for all gaseous species involved in the reaction was calculated based on the procedure described in the literature (Stipa, 2001; Curtiss et al., 1997).

Theoretical enthalpies of formation at 0 K are calculated by subtracting the calculated nonrelativistic atomization energies  $\sum D_0$  from known enthalpies of formation of the isolated atoms. For any molecule, such as  $A_xB_yH_z$ , the enthalpy of formation at 0 K is given by

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(A_xB_yH_z, 0\text{K}) &= x\Delta H_f^0(A, 0\text{K}) + y\Delta H_f^0(B, 0\text{K}) \\ &+ z\Delta H_f^0(H, 0\text{K}) - \sum D_0 \end{aligned}$$

Theoretical enthalpies of formation at 298 K are calculated as

$$\Delta H_f^0(0\text{K}) \text{ as follows:}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(A_xB_yH_z, 298\text{K}) &= \Delta H_f^0(A_xB_yH_z, 0\text{K}) \\ &+ [H^0(A_xB_yH_z, 298\text{K}) - H^0(A_xB_yH_z, 0\text{K})] \\ &- x[H^0(A, 298\text{K}) - H^0(A, 0\text{K})] \\ &- y[H^0(B, 298\text{K}) - H^0(B, 0\text{K})] \\ &- z[H^0(H, 298\text{K}) - H^0(H, 0\text{K})] \end{aligned}$$

### 2.2. Rate theory calculations

The rate constant reaction was obtained using RRKM theory (Mokrushin et al., 2002; Tsang et al., 1996; Knyazev and

Tsang, 2000, 1999) with the required sums and densities of states and harmonic frequencies, zero-point energies, moments of inertia, and symmetries essential to determine the kinetic behavior of the reaction were obtained from optimized reactants, transition states, and products calculated with B3LYP/6-311++G(2d, pd). Theoretical enthalpies obtained from the CBS-QB3//B3LYP/6-311++G(2d, pd) for all gaseous species involved in the reaction were introduced in the CHEMRATE database.

The calculations were done to determine the temperature dependence of each reaction involved in the mechanism. Further details about of the time-dependent Master Equation (ME) analysis in CHEMRATE are accessible in the literatures (Mokrushin et al., 2002; Tsang et al., 1996; Knyazev and Tsang, 2000, 1999). The precision of the method implemented in CHEMRATE was found to be sufficient through wide comparison with experimental and theoretical data (Tokmakov and Lin, 2003; Tokmakov and Lin, 2004; da Silva, 2009). We did not take into account the low frequency internal rotations as hindered rotors; our simulations take only the most stable conformer. These simplifications will have small influence on numerical accuracy but should not deviate from the validity of rates values.

### 3. Structural calculations

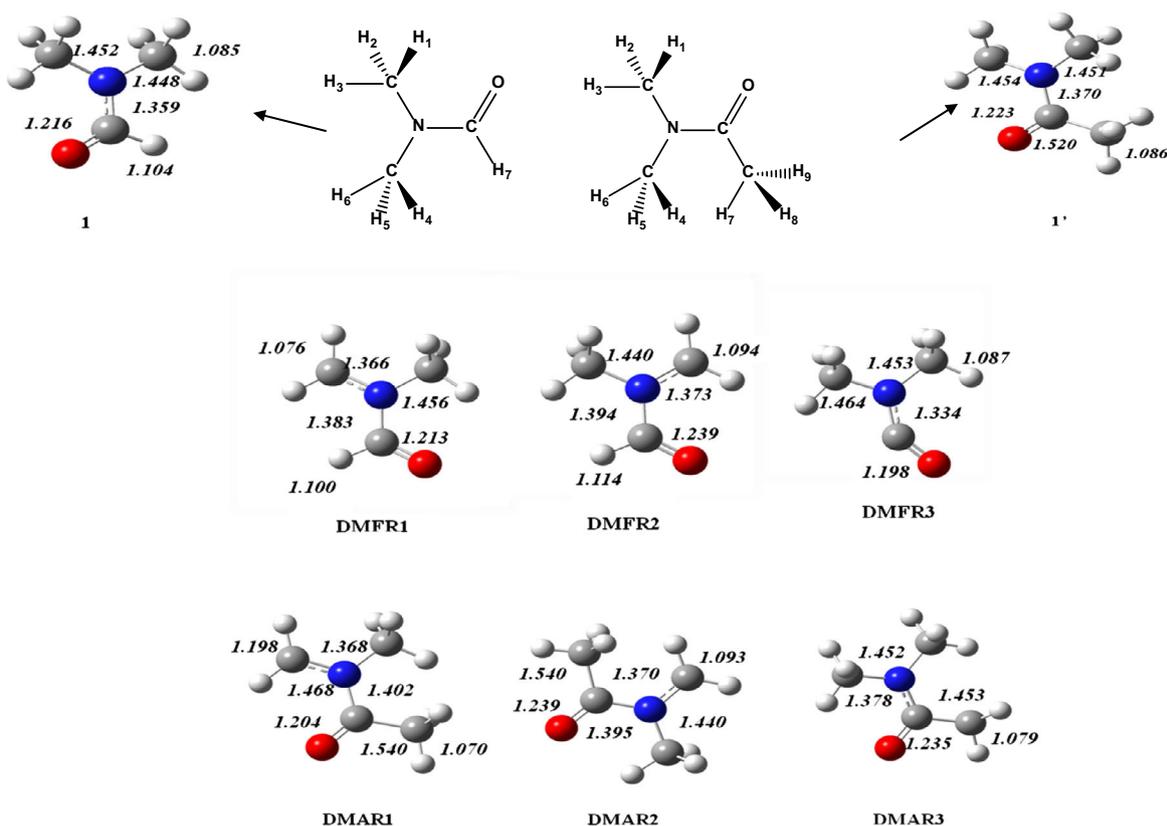
The calculation involves an examination of the competition between two H- abstraction pathways. For DMF and DMA,

there are several sites at which H-abstraction may take place (see Fig. 1). In the case of DMF (**1**), the reaction is expected to proceed via H-abstraction from either the (-C(O)H) or the (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) entities. For DMA (**1'**), X radicals can abstract the hydrogen atom from (CH<sub>3</sub>C(O)-) and (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) groups. The transition states (TS) are characterized by a near linear alignment of the radical, the hydrogen to be abstracted, and the central atom of abstraction. The different H-abstraction pathways proceed via two-steps. In the first step, the radical approaches the H atom of the amide, forming an intermediate complex (amide- radical) more energetically stable than the reactants. In the second step of the reaction the intermediate complex dissociates to give reaction products after passing through a transition state (see Figs. 2–9). The H-abstractions were found to be exothermic and exergonic for both species DMF and DMA with all radicals taken in this study.

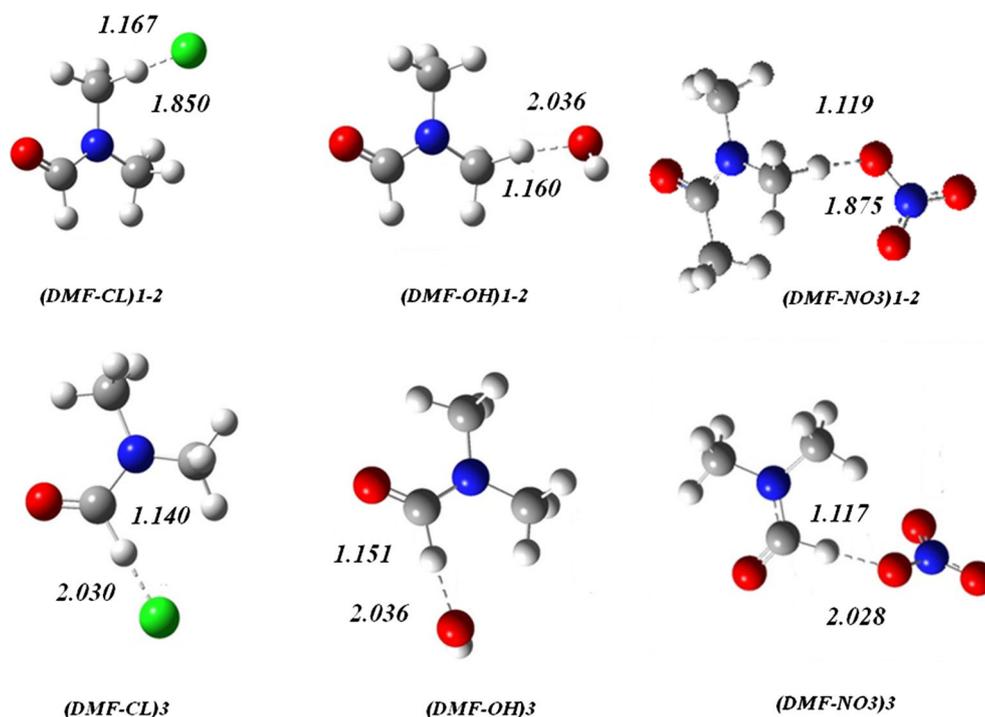
Table 1 show the energies of reactants and products species involved in the mechanism. The experimental and theoretical enthalpies are in good agreement except for DMFR<sub>1-2</sub>, DMFR<sub>3</sub>, DMAR<sub>1-2</sub> and DMAR<sub>3</sub> species (Fig. 1) for which the experimental enthalpies are not available in the literatures.

#### 3.1. Reaction with Cl

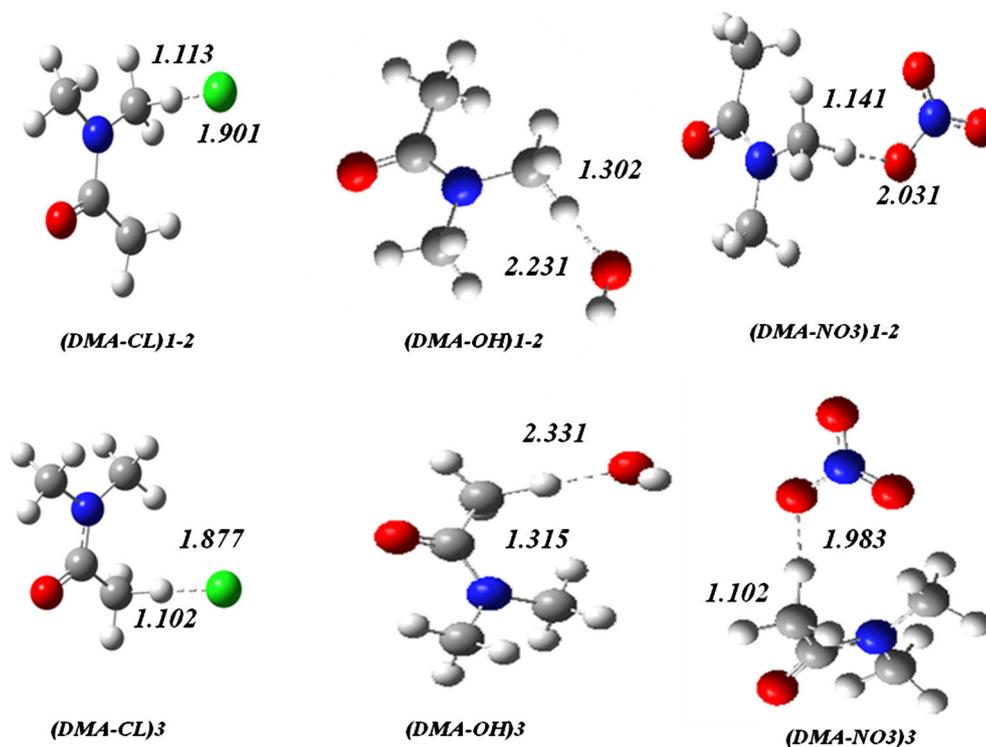
The energies of all species involved in the H-abstraction reactions are reported in Table 2a, Table 3 and Table 4a, Table 5 for (DMF+Cl) and (DMA + Cl) respectively. The



**Figure 1** Structures of key species (DMF, DMA) considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom. **1**:DMF (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)H), **1'**:DMA((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)CH<sub>3</sub>), DMFR1-2:(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)NC(O)H), DMFR3:((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>•</sup>C(O)), DMAR1-2:(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)NC(O)CH<sub>3</sub>), DMAR3:((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)CH<sub>2</sub>).



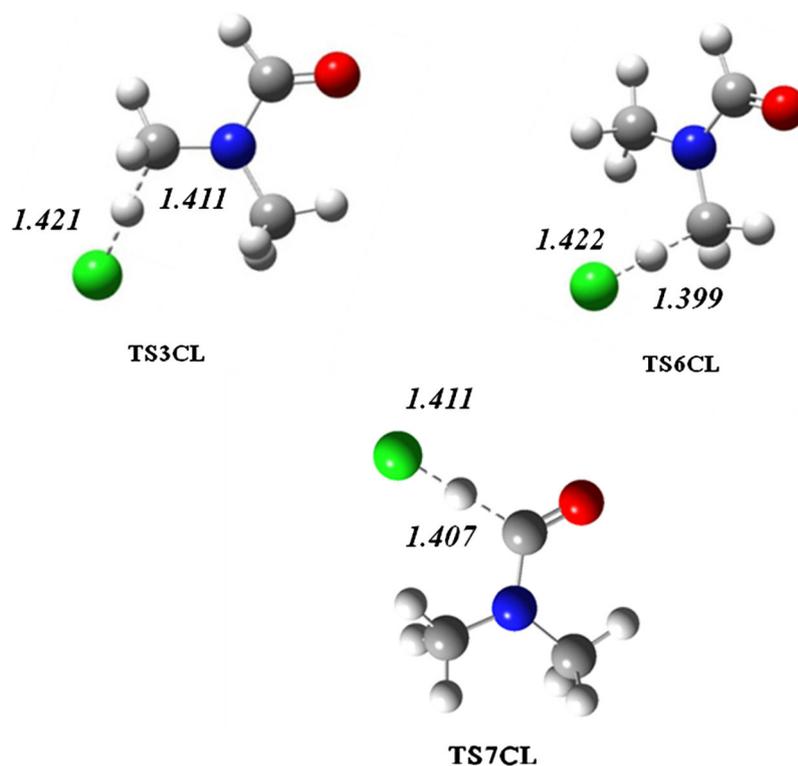
**Figure 2** Structures of key species (complex) for reaction DMF + X considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311 + G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.



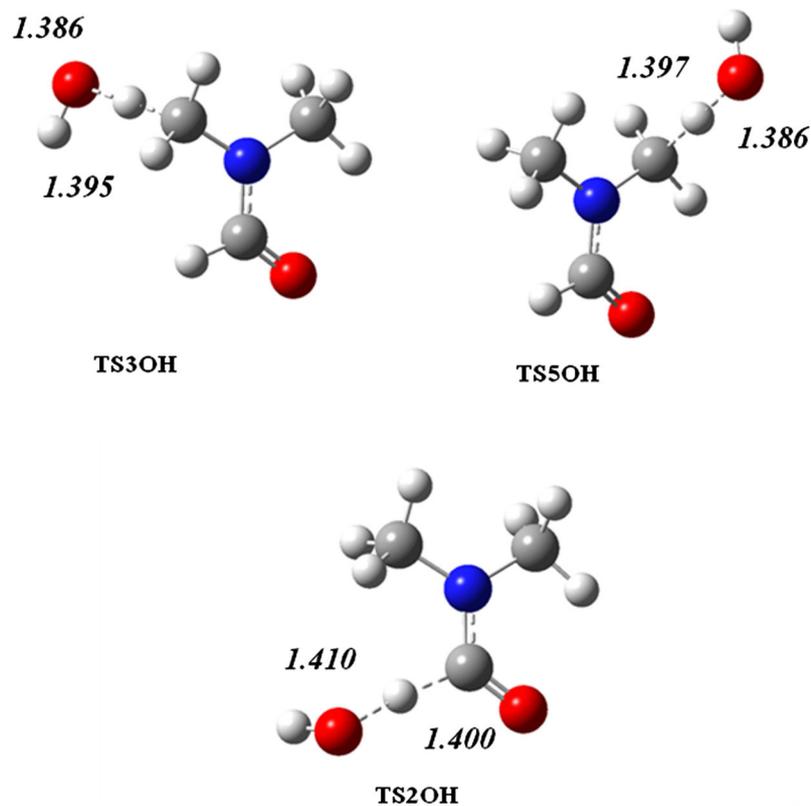
**Figure 3** Structures of key species (complex) for reaction DMA + X considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311 + G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.

mechanism of the reaction of DMF/DMA with Cl is exothermic and occurs via two channels. For the reaction of DMF with Cl, the Cl atom may undergo Hydrogen transfer from

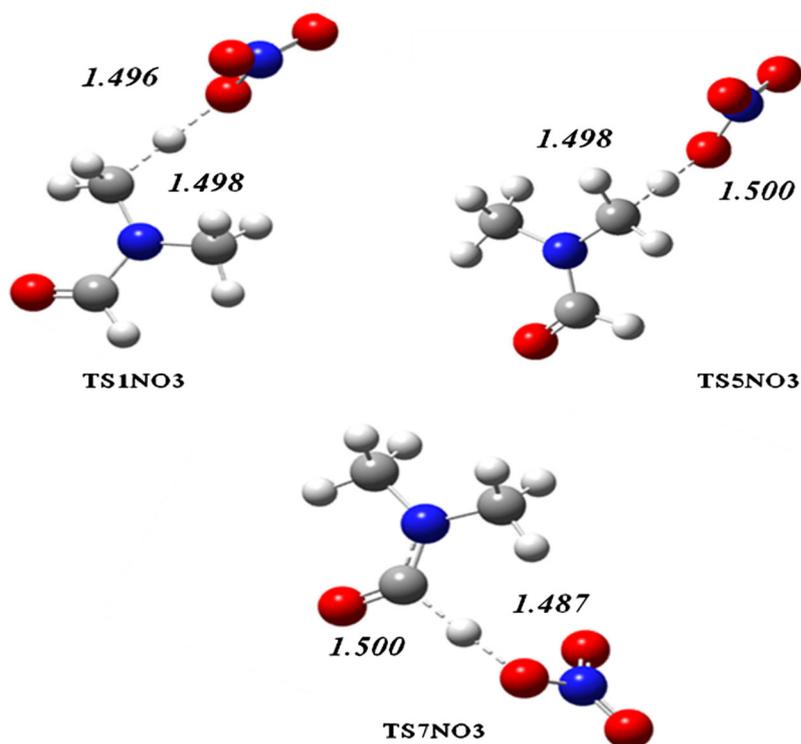
DMF (H<sub>1-6</sub>/H<sub>7</sub>), via the H-bonded complexes (DMF- Cl)<sub>1-2</sub>/(DMF- Cl)<sub>3</sub> (gain in energy ~10 to 11 kcal mol<sup>-1</sup>) and TS<sub>1-6</sub>Cl (abstraction of H<sub>1-6</sub>) and TS<sub>7</sub>Cl (abstraction of H<sub>7</sub>) to



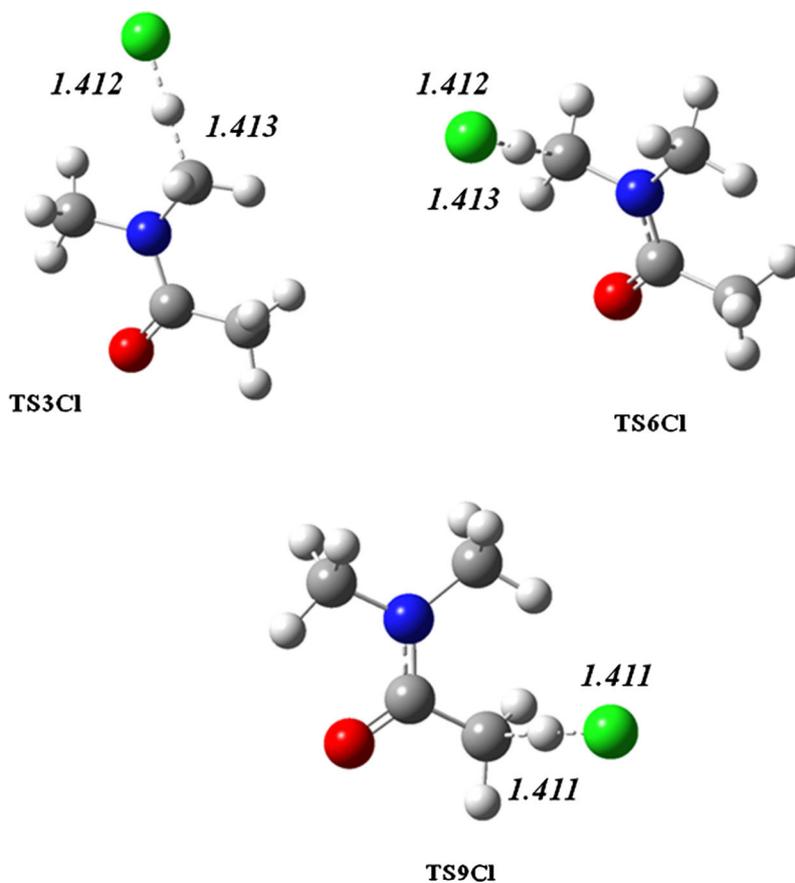
**Figure 4** Structures of key species (TS) for reaction DMF + Cl considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311 + +G (2d,pd), bond lengths in Angstrom.



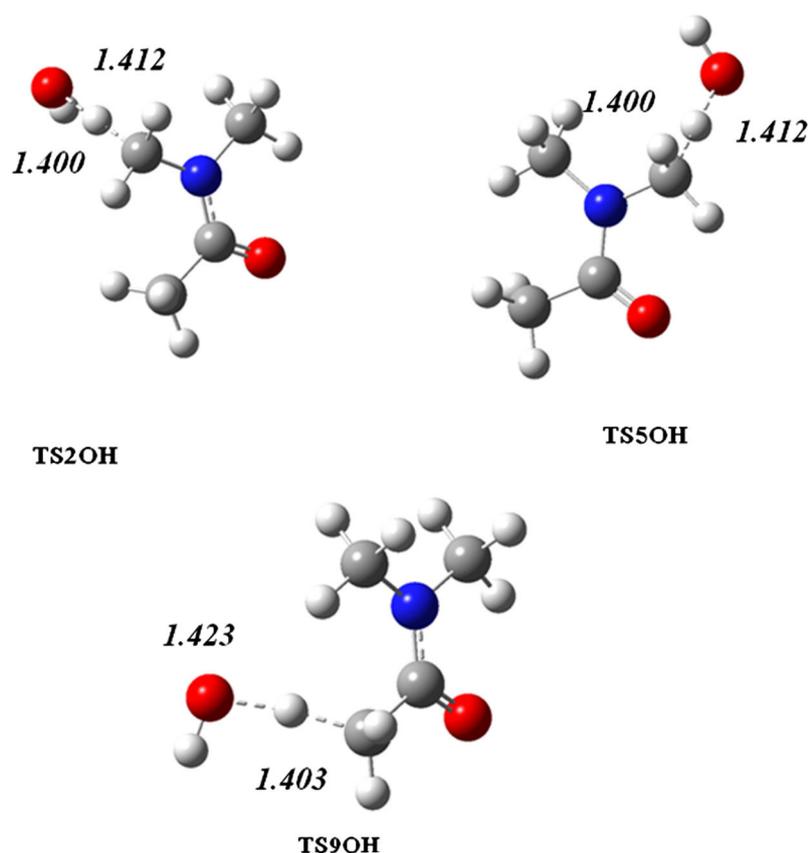
**Figure 5** Structures of key species (TS) for reaction DMF + OH considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311 + +G (2d,pd), bond lengths in Angstrom.



**Figure 6** Structures of key species (TS) for reaction DMF + NO<sub>3</sub> considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311 + + G (2d,pd), bond lengths in Angstrom.



**Figure 7** Structures of key species (TS) for reaction DMA + Cl considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311 + + G (2d,pd), bond lengths in Angstrom.



**Figure 8** Structures of key species (TS) for reaction DMA + OH considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311++G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.

form DMFR<sub>1-2</sub>, DMFR<sub>3</sub> and HCl. The energies of TS<sub>1-6</sub>Cl and TS<sub>7</sub>Cl are  $\sim 5$ – $8$  kcal mol<sup>-1</sup> higher than the total energy of the reactants.

Hydrogen transfer from DMA(H<sub>1-6</sub>/H<sub>7-9</sub>), may also undergo via the H-bonded complexes (DMA-Cl)<sub>1-2</sub>/(DMA-Cl)<sub>3</sub> (gain in energy  $\sim 5$ – $7$  kcal mol<sup>-1</sup>) and TS<sub>1-6</sub>Cl (abstraction of H<sub>1-6</sub>) and TS<sub>7-9</sub>Cl (abstraction of H<sub>7-9</sub>) (barrier high  $\sim 4$  to  $10$  kcal mol<sup>-1</sup>) to form DMAR<sub>1-2</sub>, DMAR<sub>3</sub> and HCl.

For both DMF and DMA: complexes are characterized by an H–C bond distance of  $\sim 1.102$  to  $\sim 1.167$  Å, H–Cl like bond distance of  $\sim 1.850$  to  $\sim 2.030$  Å and Cl–H–C bond angle of  $\sim 180^\circ$  respectively; transition states are characterized by an H–C like bond distance  $\sim 1.400$  to  $\sim 1.413$  Å, H–Cl like bond distance of  $\sim 1.411$  to  $1.422$  Å and Cl–H–C bond angle of  $\sim 180^\circ$  (see Figs. 2–4 and 7).

### 3.2. Reaction with OH

The energies values are summarized in Table 2b, Table 3 and Table 4b, Table 5 for DMF and DMA, respectively. As for the Cl atom, OH radical also undergoes Hydrogen transfer from DMF (H<sub>1-6</sub>/H<sub>7</sub>), via the H-bonded complexes (DMF-OH)<sub>1-2</sub>/(DMF-OH)<sub>3</sub> (gain in energy  $\sim 7$  to  $11$  kcal mol<sup>-1</sup>) and TS<sub>1-6</sub>OH (abstraction of H<sub>1-6</sub>) and TS<sub>7</sub>OH (abstraction of H<sub>7</sub>) to form DMFR<sub>1-2</sub>, DMFR<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O. The energies of TS<sub>1-6</sub>OH and TS<sub>7</sub>OH are  $\sim 4$  to  $15$  kcal mol<sup>-1</sup> higher than the total energy of the reactants.

Hydrogen transfer from DMA(H<sub>1-6</sub>/H<sub>7-9</sub>), similarly in the case of DMF, involves two H-bonded complexes:

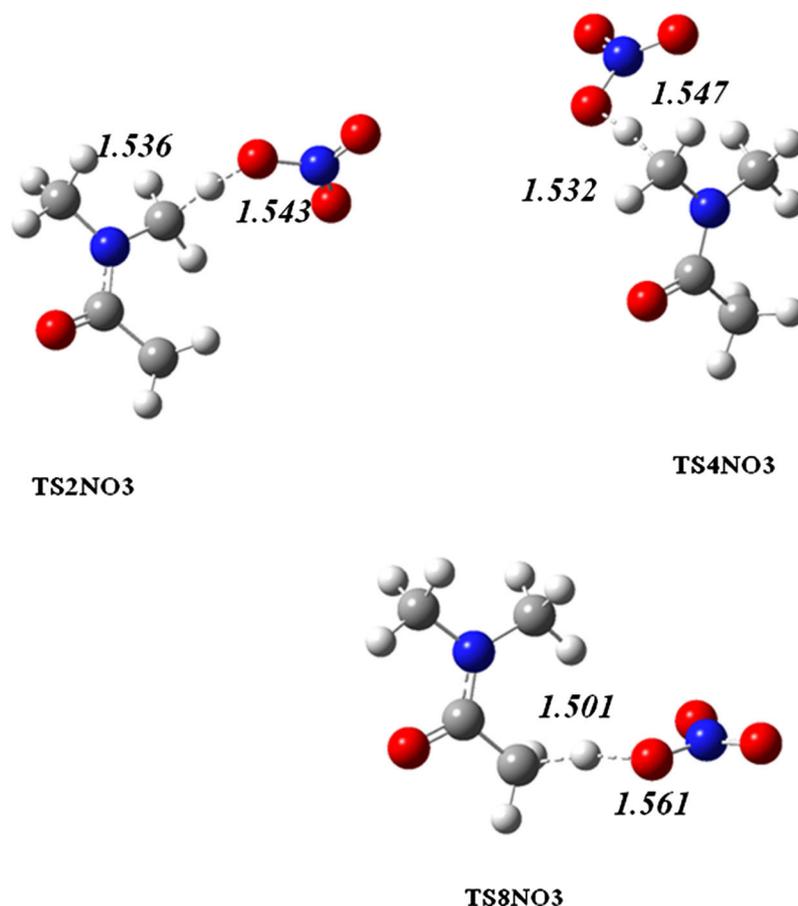
(DMA-OH)<sub>1-2</sub>/(DMA-OH)<sub>3</sub> (gain in energy  $\sim 6$ – $8$  kcal mol<sup>-1</sup>) and two transition states: TS<sub>1-6</sub>OH (abstraction of H<sub>1-6</sub>) and TS<sub>7-9</sub>OH (abstraction of H<sub>7-9</sub>) (barrier high  $\sim 14.5$ – $15.5$  kcal mol<sup>-1</sup>) to form DMAR<sub>1-2</sub>, DMAR<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O.

For both DMF and DMA: complexes are characterized by an H–C bond distance of approximately  $\sim 1.150$ – $1.315$  Å, H–OH like bond distance of  $\sim 2.036$ – $2.331$  Å and O–H–C bond angle of  $\sim 180^\circ$ ; transition states present an H–C like bond distance of approximately  $\sim 1.386$ – $1.403$  Å, H–OH like bond distance of  $\sim 1.386$  to  $1.423$  Å and O–H–C bond angle of  $\sim 180^\circ$  (see Figs. 2, 3, 5 and 8).

### 3.3. Reaction with NO<sub>3</sub>

All the energies values for the reaction of DMF/DMA with NO<sub>3</sub> are summarized in Table 2c, Table 3 and Table 4c, Table 5 for DMF and DMA, respectively. The same mechanism as for OH radical and Cl atom, NO<sub>3</sub> radical involves hydrogen transfer from DMF (H<sub>1-6</sub>/H<sub>7</sub>), via the H-bonded complexes (DMF-NO<sub>3</sub>)<sub>1-2</sub>/(DMF-NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (gain in energy  $\sim 1.2$ – $2.6$  kcal mol<sup>-1</sup>) and TS<sub>1-6</sub>NO<sub>3</sub> (abstraction of H<sub>1-6</sub>) and TS<sub>7-9</sub>NO<sub>3</sub> (abstraction of H<sub>7-9</sub>) to form DMFR<sub>1-2</sub>, DMFR<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O. The energies of TS<sub>1-6</sub>NO<sub>3</sub> and TS<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> are  $\sim 23.4$ – $29.5$  kcal mol<sup>-1</sup> higher than the total energy of the reactants.

Hydrogen transfer from DMA (H<sub>1-6</sub>/H<sub>7-9</sub>), also undergo via the H-bonded complexes (DMA-NO<sub>3</sub>)<sub>1-2</sub>/(DMA-NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gain in energy  $\sim 1.1$ – $4.4$ ) and TS<sub>1-6</sub>NO<sub>3</sub> (abstraction of



**Figure 9** Structures of key species (TS) for reaction DMA + NO<sub>3</sub> considered for kinetics simulations determined by B3LYP/6-311 + G(2d,pd), bond lengths in Angstrom.

**Table 1** Energies of reactants and product species involved in the mechanism: In hartrees (E) as obtained from the DFT calculation. CBS-H enthalpy at 2 98.15 K. CBS-G Gibbs free energy at 298.15 K. CBS-E energy. CBS (0 K) energy at 0 K. (1) CRC Handbook of Chemistry and Physics New York October 2003.

Structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	<sup>a</sup> Δ <sub>f</sub> H <sub>0 K</sub> <sup>o</sup>	<sup>b</sup> D <sub>0</sub> <sup>o</sup>	<sup>c</sup> Δ <sub>f</sub> H <sub>298 K</sub> <sup>o</sup>	<sup>d</sup> Δ <sub>f</sub> H <sub>298K exp</sub>
DMF	-248,086694	-248,126146	-248,087638	-248,094697	-102,84	1145,71	-107,72	-57,18
DMFR1	-247,439139	-247,480126	-247,440083	-247,447444	-61,95	1053,19	-65,63	/
DMFR2	-247,439867	-247,476245	-247,440811	-247,446856	-61,59	1052,83	-66,09	/
DMFR3	-247,437721	-247,477928	-247,438665	-247,445759	-60,90	1052,14	-64,74	/
DMA	-287,316366	-287,361702	-287,31731	-287,326113	-109,64	1425,75	-115,69	-54,45
DMAR1	-286,67258	-286,713904	-286,673524	-286,681402	-70,34	1334,82	-75,97	/
DMAR2	-286,668882	-286,712959	-286,669826	-286,678467	-68,50	1332,98	-73,65	/
DMAR2	-286,660345	-286,704417	-286,661289	-286,670029	-63,21	1327,69	-68,29	/
OH	-75,646391	-75,666626	-75,647335	-75,650025	8,83	101,79	9,06	8,11
H2O	-76,333682	-76,355108	-76,334627	-76,337462	-57,28	219,53	-57,96	-65,24
Cl	-459,681244	-459,699282	-459,682189	-459,684945	28,59	0,00	29,81	28,97
HCl	-460,344858	-460,366043	-460,345802	-460,348162	-22,31	102,53	-22,35	-22,04
NO3	-279,915987	-279,947547	-279,916931	-279,920867	-43,88	333,38	-44,98	-45,60
HNO3	-280,575158	-280,605441	-280,576102	-280,579674	-92,02	433,15	-94,35	-31,98

<sup>a</sup> Heat of formation at 0 K in kcal mol<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Atomization energy in kcal mol<sup>-1</sup> at 0 K.

<sup>c</sup> Heat of formation at 298.15 K in kcal mol<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup> Experimental Heat of formation at 298.15 K in kcal mol<sup>-1</sup>.

**Table 2** TS's and Complexes involved in the DMF + X reaction. CBS-H enthalpy at 298.15 K, CBS-G Gibbs free energy at 298.15 K, CBS-E: CBS energy at 0 K. TS<sub>nX</sub>: Transition State, n: represents the position of H to abstract. X represents Cl, OH and NO<sub>3</sub>.

Structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	<sup>a</sup> Δ <sub>f</sub> H <sub>0 K</sub> <sup>o</sup>	<sup>b</sup> D <sub>0</sub> <sup>o</sup>	<sup>c</sup> Δ <sub>f</sub> H <sub>298 K</sub> <sup>o</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
(DMF-Cl) <sub>1</sub>	-707,78325	-707,818029	-707,775194	-707,783299	-76,55	1148,01	-87,52	/
(DMF-Cl) <sub>2</sub>	-707,78325	-707,818029	-707,775194	-707,783299	-76,55	1148,01	-87,52	/
(DMF-Cl) <sub>3</sub>	-707,78555	-707,816216	-707,772999	-707,781379	-75,34	1146,80	-88,96	/
TS <sub>1-3</sub> Cl	-707,756155	-707,828121	-707,785609	-707,755422	-59,05	1130,51	-70,51	-696,651
TS <sub>4-6</sub> Cl	-707,75551	-707,831068	-707,786971	-707,76405	-64,47	1135,93	-70,11	-1205,32
TS <sub>7</sub> CL	-707,759998	-707,831521	-707,790143	-707,76781	-66,83	1138,29	-72,92	-402,74
(DMF-OH) <sub>1</sub>	-323,749803	-323,764688	-323,723747	-323,731745	-85,87	1239,36	-109,15	/
(DMF-OH) <sub>2</sub>	-323,749803	-323,764688	-323,723747	-323,731745	-85,87	1239,36	-109,15	/
(DMF-OH) <sub>3</sub>	-323,744194	-323,759956	-323,720138	-323,727560	-83,25	1236,74	-105,63	/
TS <sub>1-3</sub> OH	-323,726025	-323,768896	-323,726969	-323,735314	-88,11	1241,60	-94,23	-2002,67
TS <sub>4-6</sub> OH	-323,724339	-323,767216	-323,725283	-323,733632	-87,06	1240,55	-93,17	-2040,97
TS <sub>7</sub> OH	-323,708629	-323,772396	-323,729573	-323,735376	-88,15	1241,64	-83,32	-1931,28
(DMF-NO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	-528,004628	-528,034152	-527,985570	-527,985570	-127,90	1460,27	-153,92	/
(DMF-NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-528,004628	-528,034152	-527,985570	-527,985570	-127,90	1460,27	-153,92	/
(DMF-NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-528,006890	-528,044850	-527,990830	-528,002400	-138,46	1470,83	-155,34	/
TS <sub>1-3</sub> NO <sub>3</sub>	-527,955642	-528,046967	-527,996317	-528,006890	-141,28	1473,65	-123,18	-457,13
TS <sub>4-6</sub> NO <sub>3</sub>	-527,956078	-528,048754	-527,997022	-528,007507	-141,67	1474,04	-123,45	-795,39
TS <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	-527,965372	-528,048375	-527,997654	-528,007203	-141,48	1473,85	-129,29	-248,58

<sup>a</sup> Heat of formation at 0 K in kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>b</sup> Atomization energy in kcal mol<sup>-1</sup> at 0 K.<sup>c</sup> Heat of formation at 298.15 K in kcal mol<sup>-1</sup>.**Table 3** TS's and Complexes involved in the DMA + X reaction. CBS-H enthalpy at 298.15 K, CBS-G Gibbs free energy at 298.15 K, CBS-E: CBS energy at 0 K. TS<sub>nX</sub>: Transition State, n: represents the position of H to abstract. X represents Cl, OH and NO<sub>3</sub>.

Structure	CBS-H	CBS-G	CBS-E	CBS (0 K)	<sup>a</sup> Δ <sub>f</sub> H <sub>0 K</sub> <sup>o</sup>	<sup>b</sup> D <sub>0</sub> <sup>o</sup>	<sup>c</sup> Δ <sub>f</sub> H <sub>298 K</sub> <sup>o</sup>	Freq (cm <sup>-1</sup> )
(DMA-Cl) <sub>1</sub>	-747,005271	-747,010981	-746,966216	-746,974805	-58,30	1403,00	-90,65	/
(DMA-Cl) <sub>2</sub>	-747,005271	-747,010981	-746,966216	-746,974805	-58,30	1403,00	-90,65	/
(DMA-Cl) <sub>3</sub>	-747,009108	-747,022848	-746,978053	-746,986921	-65,90	1410,60	-93,06	/
TS <sub>1-3</sub> Cl	-746,980879	-747,067380	-747,019136	-747,009022	-79,77	1424,47	-75,35	-566,83
TS <sub>4-6</sub> Cl	-746,990342	-747,067465	-747,019031	-747,006730	-78,33	1423,03	-81,29	-753,13
TS <sub>7-9</sub> Cl	-746,991150	-747,050087	-747,004957	-746,983090	-63,50	1408,20	-81,79	-757,1
(DMA-OH) <sub>1</sub>	-362,974876	-362,988692	-362,94582	-362,954604	-87,30	1514,03	-114,24	/
(DMA-OH) <sub>2</sub>	-362,974876	-362,988692	-362,94582	-362,954604	-87,30	1514,03	-114,24	/
(DMA-OH) <sub>3</sub>	-362,973393	-363,009435	-362,964337	-362,954446	-87,20	1513,93	-113,31	/
TS <sub>1-3</sub> OH	-362,939698	-362,99617	-362,950642	-362,960498	-91,00	1517,73	-92,16	-2082,04
TS <sub>4-6</sub> OH	-362,938803	-362,996399	-362,949747	-362,959901	-90,62	1517,35	-91,60	-1771,27
TS <sub>7-9</sub> OH	-362,938066	-362,011543	-362,96011	-362,951579	-85,40	1512,13	-91,14	-2280,63
(DMA-NO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	-567,234061	-567,278781	-567,220550	-567,233515	-145,07	1750,68	-161,40	/
(DMA-NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-567,234061	-567,278781	-567,220550	-567,233515	-145,07	1750,68	-161,40	/
(DMA-NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-567,239265	-567,266216	-567,215209	-567,237150	-147,35	1752,96	-163,68	/
TS <sub>1-3</sub> NO <sub>3</sub>	-567,185273	-567,269313	-567,220604	-567,183160	-113,47	1719,08	-129,80	-1684,4
TS <sub>4-6</sub> NO <sub>3</sub>	-567,185673	-567,266236	-567,217645	-567,183030	-113,39	1719,00	-129,72	-1526,47
TS <sub>7-9</sub> NO <sub>3</sub>	-567,194973	-567,222725	-567,172622	-567,186584	-115,62	1721,23	-131,96	-1409,5

<sup>a</sup> Heat of formation at 0 K in kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>b</sup> Atomization energy in kcal mol<sup>-1</sup> at 0 K.<sup>c</sup> Heat of formation at 298.15 K in kcal mol<sup>-1</sup>.

H6) and TS<sub>7-9</sub>NO<sub>3</sub> (abstraction of H9) (barrier high ~23.4–29.5 kcal mol<sup>-1</sup>) to form DMAR<sub>1-2</sub>, DMAR<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O.

For NO<sub>3</sub> radical, complexes are characterized by an H–C bond distance of approximately ~1.02–1.141 Å, (NO<sub>2</sub>)O–H

like bond distance of ~1.875–2.031 Å and O–H–C bond angle of ~180°; transition states present an H–C like bond distance of approximately ~1.386–1.423 Å, (NO<sub>2</sub>)O–H like bond distance of ~1.386–1.423 Å and O–H–C bond angle of ~180° (see Figs. 2, 3, 6 and 9).

**Table 4**  $\Delta$ CBS-H enthalpy at 298.15 K (in kcal/mol) of reaction DMF + X radicals (OH, Cl and NO<sub>3</sub>).

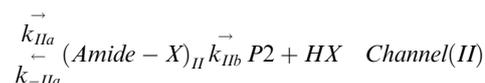
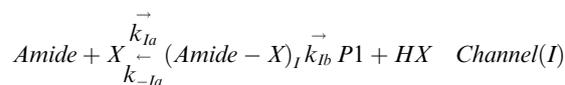
Structure	Cl	OH	NO <sub>3</sub>
	$\Delta$ CBS-H		
DMF + X	0,00	0,00	0,00
(DMF-X)1	-9,61	-10,49	-1,22
(DMF-X)2	-9,61	-10,49	-1,22
(DMF-X)3	-11,05	-6,97	-2,64
TS1-3X	7,39	4,43	29,52
TS4-6X	7,80	5,49	29,24
TS7X	4,98	15,35	23,41
DMFR1 + HX	-10,08	-24,93	-18,28
DMFR2 + HX	-10,53	-25,39	-18,28
DMFR3 + HX	-9,19	-24,04	-13,88

**Table 5**  $\Delta$ CBS-H enthalpy at 298.15 K (in kcal/mol) of reaction of DMA + X radicals (OH, NO<sub>3</sub> and Cl atom).

Structure	Cl	OH	NO <sub>3</sub>
	$\Delta$ CBS-H		
DMA + X	0,00	0,00	0,00
(DMA-X)1	-4,81	-7,60	-1,12
(DMA-X)2	-4,81	-7,60	-1,12
(DMA-X)3	-7,22	-6,67	-4,39
TS1-3X	10,50	14,47	29,49
TS4-6X	4,56	15,03	29,24
TS7-9X	4,05	15,49	23,41
DMAR1 + HX	-10,08	-24,94	-7,35
DMAR2 + HX	-10,08	-24,94	-7,35
DMAR3 + HX	-5,32	-20,18	-2,58

#### 4. Kinetics

The mechanism of H-abstraction reaction of amide with X (OH, Cl, NO<sub>3</sub>) radicals is examined as a competition between, two H-abstractions as follows:



According to the reaction profiles, the rate constant ( $k$ ) resultant to all the studied reaction channels can be analyzed in terms of conventional TST or RKM/master equation calculations.  $k_{Ia}$ ,  $k_{IIa}$  are the forward rates and  $k_{-Ia}$ ,  $k_{-IIa}$  reverse ones for the first step and  $k_{Ib}$ ,  $k_{IIb}$  corresponds to the second steps respectively for channel I and channel II. On the basis of this hypothesis, rate constants of the channel I and II ( $k_I$  and  $k_{II}$ ) can be expressed as follows:

$$k_I = \frac{k_{Ia} \times k_{Ib}}{k_{-Ia} + k_{Ib}} \quad \text{with } k_I = k_{eqI} \times k_{Ib} \quad (a)$$

$$k_{II} = \frac{k_{IIa} \times k_{IIb}}{k_{-IIa} + k_{IIb}} \quad \text{with } k_{II} = k_{eqII} \times k_{IIb} \quad (b)$$

where  $k_{eqI}$  and  $k_{eqII}$  (equation (a) and (b)) are the equilibrium constants between the isolated reactants and the complexes for channel I and channel II respectively.

All rate constants ( $k_{Ia}$ ,  $k_{-Ia}$ ,  $k_{Ib}$ ,  $k_{IIa}$ ,  $k_{-IIa}$  and  $k_{IIb}$ ) involved in the H-abstraction reaction mechanism were calculated with ChemRate program (Mokrushin et al., 2002). Simulations were performed at pressure 1 atm and temperatures range 273–380 K. Collisional energy transfer was described using an exponential-down model, with  $\Delta E_{\text{down}} = 300 \text{ cm}^{-1}$ , Ar as a bath gas with Lennard-Jones parameters of  $\sigma = 4.4$  and  $\xi = 216 \text{ K}$  (Miyoshi, 2010; Galano, 2006). All rate constants quoted in this study are in  $\text{s}^{-1}$  or  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  units.

In this case, the overall rate constant (c), the branching ratios (d) obtained from theoretical kinetic simulation are calculated as follows:

$$k_{\text{overall}} = k_I + k_{II} \quad (c)$$

$$\beta_I = \frac{k_I}{k_I + k_{II}} \quad \text{and} \quad \beta_{II} = 1 - \beta_I \quad (d)$$

**Table 6a** Rate constants ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and branching ratio ( $\beta_{II}$ ) within the temperature range 273–380 for reaction DMF + Cl.

T	$k_I (\times 10^{-10})$	$k_{II} (\times 10^{-10})$	$k_{\text{overall}} (\times 10^{-10})$	$\beta_{II} (\times 10^{-10})$	$\beta_{II}$
273	6,43785	6,81863	13,25648		0,51
280	6,51945	6,85438	13,37383		0,51
290	6,63435	6,90625	13,5406		0,51
<b>298</b>	<b>6,7248</b>	<b>6,9485</b>	<b>13,6733</b>	<b>1,9</b>	<b>0,51</b>
300	6,7473	6,95916	13,70646		0,51
310	6,8583	7,01272	13,87102		0,51
313	6,8913	7,02884	13,92014		0,50
320	6,96765	7,0668	14,03445		0,50
330	7,0752	7,1214	14,1966		0,50
333	7,10715	7,13791	14,24506		0,50
340	7,18125	7,17639	14,35764		0,50
350	7,28565	7,23164	14,51729		0,50
353	7,3167	7,24828	14,56498		0,50
360	7,38855	7,28715	14,6757		0,50
380	7,5903	7,39856	14,98886		0,49

<sup>a</sup> Rate constants of Solignac et al. (2005).

#### 4.1. Kinetics results

##### 4.1.1. DMF + X reaction

The H-abstraction reaction from DMF has been modeled as described above according to a complex mechanism in the entrance channel: two complexes (DMF-X)<sub>1-2</sub> and (DMF-X)<sub>3</sub> have been considered with the lowest two transition states for each atom/radical X involved.

For the Cl atom, the H-abstraction from the ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) group site leads to the species DMFR<sub>1-2</sub> passing through TS<sub>1-6</sub>Cl. The H-abstraction from the (-C(O)H) group leads to DMFR<sub>3</sub> through the transition state TS<sub>7</sub>Cl. This path was found to be slightly more dominant with a branching ratio β<sub>II</sub> = 0.51. Almost no temperature effect was observed for *k<sub>I</sub>* and *k<sub>II</sub>*. Calculated values of *k<sub>overall</sub>* vary from 1.32 (*E*-9) to 1.49 (*E*-9) cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in the temperature range 273–380 K (see Table 6a). The linear least square fit of all the data points provided by the calculation at different temperatures leads to the following Arrhenius expression:

$$k_{overall}(T) = 2.03 * 10^{-09} * \exp\left(-\frac{118.18}{T}\right) \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

The dominant mechanistic channel of the reaction of DMF with OH-radicals involves the abstraction of a H-atom from the ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) group and proceeds through the TS<sub>1-6</sub>OH transition state with β<sub>I</sub> values varying between 0.95 and 0.90 in the temperature range 273–380 K. The H-abstraction from the (-C(O)H) group involves the TS<sub>7</sub>OH transition state and leads to a *k<sub>I</sub>* value ~20 times greater than that of *k<sub>II</sub>* (see Table 6b). A small negative temperature dependence was observed for *k<sub>I</sub>* and *k<sub>II</sub>*. The *k<sub>overall</sub>* values range from 8.44 (*E*-11) to 7.59 (*E*-11) cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in the temperature domain cited above. The Arrhenius expression obtained from these values is as follows:

$$k_{overall}(T) = 5.78 * 10^{-11} * \exp\left(\frac{103.54}{T}\right) \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

The results obtained concerning the reaction of NO<sub>3</sub> radicals with DMF show that the dominant mechanistic channel involves the abstraction of a H-atom from the (-C(O)H) group. This mechanism proceeds via the TS<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> transition state and the corresponding β<sub>II</sub> values vary between 0.91 and 0.85 in the temperature range 273–380 K. Contrary to the result obtained for OH, the H-abstraction from the ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) group involving TS<sub>1-6</sub>NO<sub>3</sub> leads to a *k<sub>II</sub>* value ~10 times greater than that of *k<sub>I</sub>* (see Table 6c). A negative temperature dependence of rate constants *k<sub>I</sub>* and *k<sub>II</sub>* was observed. The *k<sub>overall</sub>* values range from 2.09 (*E*-13) to 7.82 (*E*-15) cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in the temperature range used in the calculation. The following Arrhenius expression of *k<sub>overall</sub>* between 273 and 380 K is obtained using least-squares fit:

$$k_{overall}(T) = 1.82 * 10^{-18} * \exp\left(\frac{3184.1}{T}\right) \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

##### 4.1.2. DMA + X reaction

As in the case DMF, two complexes (DMA-X)<sub>1-2</sub> and (DMA-X)<sub>3</sub> have been considered with the lowest two transition states for each atom/radical X involved.

For the DMA + Cl system, the H-abstraction from the ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) group leads to the species DMAR<sub>1-2</sub> via TS<sub>1-6</sub>Cl. The H-abstraction from the (-C(O)CH<sub>3</sub>) group leads to DMAR<sub>3</sub> species through TS<sub>7-9</sub>Cl. The channel (II) was found to be the dominant path with branching ratio values ranging from 0.71 to 0.64 and the *k<sub>II</sub>* value ~2 times greater than that of *k<sub>I</sub>*. Almost no temperature effect was observed on the rate constants. The calculated values of *k<sub>overall</sub>* vary from 1.20 (*E*-9) to 1.35 (*E*-9) cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in the temperature range 273–380 K (see Table 7a). The Arrhenius expression obtained from these values is as follows:

$$k_{overall}(T) = 1.82 * 10^{-09} * \exp\left(-\frac{116.65}{T}\right) \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

The same tendency observed for the reaction of OH with DMF is also observed for DMA. The channel (I) was found to be largely dominant with a branching ratio β<sub>I</sub> value equal to ≈ 0.98 and *k<sub>I</sub>* almost ~40 times greater than *k<sub>II</sub>*. In addition, a small negative temperature effect on the *k<sub>overall</sub>* rate constant values was obtained. In the temperature range 273–380 K (see Table 7b), the Arrhenius expression obtained for *k<sub>overall</sub>* is as follows:

$$k_{overall}(T) = 5.04 * 10^{-11} * \exp\left(\frac{153.23}{T}\right) \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

For the reaction of NO<sub>3</sub> with DMA, reaction path (II) was found to be slightly more dominant with a branching ratio β<sub>II</sub> varying slightly between 0.62 and 0.59. In this case *k<sub>II</sub>* is equal to ~1.4 times *k<sub>I</sub>*. (see Table 7c). An important negative temperature coefficient is obtained for *k<sub>overall</sub>* in the temperature range 273–380 K. Therefore, the Arrhenius expression obtained for *k<sub>overall</sub>* is as follows:

$$k_{overall}(T) = 2.82 * 10^{-18} * \exp\left(\frac{1564.2}{T}\right) \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

## 5. Discussion

### 5.1. Structure and reactivity

For OH reaction, the major channel appears to be the abstraction from methyl groups related to the nitrogen atom in DMF/DMA, channel I with the branching ratio β<sub>I</sub> ~0.96 and ~0.98 respectively. Moreover, same reactivity is observed for both molecules (DMF and DMA) with OH where *k<sub>overall</sub>* (DMA) ~ *k<sub>overall</sub>* (DMF).

In opposite way reaction with Cl present the same reactivity for both molecules with the channel II slightly the dominant path. In addition supplement in reactivity toward electrophilic attack with rising methyl substitution due to the positive inductive effect of these groups can be stated for this reaction. In fact the branching ratio β<sub>II</sub> passes from ~0.50 for DMF to ~0.70 for DMA.

Concerning the reaction with nitrate radicals, from the branching ratio values, it is clear to note that channel II is the dominant path; this can be explained by steric effect of the NO<sub>3</sub> structure for reaction with DMF, and this hypothesis is confirmed in the reaction of DMA with NO<sub>3</sub>. In fact, the branching ratio β<sub>II</sub> passes from ~0.90 to ~0.60, when H in (C(O)H) group is replaced by CH<sub>3</sub>, which makes the

**Table 6b** Rate constants ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and branching ratio ( $\beta_{\text{I}}$ ) within the temperature range 273–380 for reaction DMF + OH.

T	$k_{\text{I}} (\times 10^{-11})$	$k_{\text{II}} (\times 10^{-12})$	$k_{\text{overall}} (\times 10^{-11})$	$^a (\times 10^{-11})$	$\beta_{\text{I}}$
273	8,02295	4,21692	8,444642		0,95
280	7,92246	4,46412	8,368872		0,95
290	7,78531	4,81728	8,267038		0,94
<b>298</b>	<b>7,68053</b>	<b>5,0988</b>	<b>8,19041</b>	<b>1,4</b>	<b>0,94</b>
300	7,65505	5,16888	8,171938		0,94
310	7,53103	5,5182	8,08285		0,93
313	7,49502	5,62236	8,057256		0,93
320	7,41299	5,86404	7,999394		0,93
330	7,30015	6,20568	7,920718		0,92
333	7,26739	6,30732	7,898122		0,92
340	7,1916	6,54252	7,845852		0,92
350	7,08929	6,87396	7,776686		0,91
353	7,05926	6,97224	7,756484		0,91
360	6,9901	7,19952	7,710052		0,91
380	6,80472	7,83156	7,587876		0,90

<sup>a</sup> Rate constants of Solignac et al. (2005).**Table 6c** Rate constants ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and branching ratio ( $\beta_{\text{II}}$ ) within the temperature range 273–380 K of Reaction DMF + NO<sub>3</sub> Radical.

T	$k_{\text{I}} (\times 10^{-14})$	$k_{\text{II}} (\times 10^{-14})$	$k_{\text{overall}} (\times 10^{-14})$	$^a (\times 10^{-14})$	$\beta_{\text{II}}$
<b>273</b>	<b>1,83952</b>	<b>19,0998</b>	<b>20,93932</b>	<b>3,4</b>	<b>0,91</b>
280	1,45432	14,283	15,73732		0,91
290	1,05808	9,6498	10,70788		0,90
<b>298</b>	<b>0,83168</b>	<b>7,17273</b>	<b>8,00441</b>	<b>4,5</b>	<b>0,90</b>
300	0,784488	6,67494	7,459428		0,89
310	0,591704	4,71807	5,309774		0,89
<b>313</b>	<b>0,545392</b>	<b>4,26834</b>	<b>4,813732</b>	<b>5,6</b>	<b>0,89</b>
320	0,453312	3,4011	3,854412		0,88
330	0,35228	2,49615	2,84843		0,88
<b>333</b>	<b>0,327456</b>	<b>2,2824</b>	<b>2,609856</b>	<b>7,5</b>	<b>0,87</b>
340	0,27736	1,86228	2,13964		0,87
350	0,221	1,41048	1,63148		0,86
<b>353</b>	<b>0,206896</b>	<b>1,30122</b>	<b>1,508116</b>	<b>13,9</b>	<b>0,86</b>
360	0,178	1,08324	1,26124		0,86
380	0,11904	0,66312	0,78216		0,85

<sup>a</sup> Rate coefficient of El Dib and Chakir (2007).**Table 7a** Rate constants ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and branching ratio ( $\beta_{\text{II}}$ ) within the temperature range 273–380 K of Reaction DMA + CL.

T	$k_{\text{I}} (\times 10^{-10})$	$k_{\text{II}} (\times 10^{-10})$	$k_{\text{overall}} (\times 10^{-10})$	$^a (\times 10^{-10})$	$\beta_{\text{II}}$
273	3,4398	8,55699	11,99679		0,71
280	3,53835	8,55283	12,09118		0,71
290	3,6774	8,55192	12,22932		0,70
<b>298</b>	<b>3,78705</b>	<b>8,55478</b>	<b>12,34183</b>	<b>2,5</b>	<b>0,69</b>
300	3,81435	8,55595	12,3703		0,69
310	3,94905	8,56427	12,51332		0,68
313	3,9891	8,56752	12,55662		0,68
320	4,0818	8,57636	12,65816		0,68
330	4,21245	8,59183	12,80428		0,67
333	4,2513	8,59716	12,84846		0,67
340	4,3413	8,61029	12,95159		0,66
350	4,4682	8,63135	13,09955		0,66
353	4,506	8,63811	13,14411		0,66
360	4,5933	8,65475	13,24805		0,65
380	4,83825	8,7074	13,54565		0,64

<sup>a</sup> Rate coefficient of Solignac et al. (2005).

Two experimental determinations were found in the literature concerning the reaction between DMA and OH radicals (Koch et al., 1997; Solignac et al., 2005) and one experimental determination was found in the literature concerning the reaction between DMF and OH radicals (Solignac et al., 2005). As for the reactions of amides with chlorine atoms, our values are approximately 4 times greater than the values obtained experimentally. In addition, in their study to investigate the sites of attack of OH radicals on amides in an aqueous solution, Hayon et al. (1970) have found that for formamide, abstraction may occur from either the (CH<sub>3</sub>-C(O)-) or the (NH<sub>2</sub>-) moieties. Meanwhile, for other amides such as N-methylformamide and N,N-dimethylformamide, the abstraction was found to occur mostly from the N-methyl groups (Koch et al., 1997; Solignac et al., 2005; Rudic et al., 2003). This mechanistic tendency is also observed in our theoretical calculations.

## 6. Conclusion

This study represents the first theoretical determination of the rate coefficients and detailed mechanism for the reactions of OH, NO<sub>3</sub> radicals and Chlorine atoms with DMF/DMA, over a temperature range 273–380 K. This work has been carried out using DFT and CBS-QB3 methods, and this methods exposed to be the most efficient and accurate computational methods for the study of this type of reactions. Quantum calculations show that, the reactions of DMF/DMA with Cl, OH and NO<sub>3</sub> radicals are exothermic and the mechanism passes firstly through an intermediate complex more energetically stable than the reactants and secondly, the intermediate complex dissociates to form reaction product after passing through a transition state (TS).

Kinetic and mechanistic results indicate that the mechanism of the Cl reaction with amides goes mainly through H-atom transfer from the (C(O)H) and (C(O)CH<sub>3</sub>) sites but the abstraction from the (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) is not negligible. The same conclusion can be drawn concerning the reaction of NO<sub>3</sub> with amides (DMF, DMA). In addition branching ratio is sensitive to the sterical effect of the NO<sub>3</sub> structure. Concerning the reaction of amides with OH radical calculation results show that the mechanism is mainly dominated by the hydrogen abstraction from the N-methyl groups. This mechanistic tendency is in agreement with the experimental results. The calculated overall rate constants are in reasonable agreement with the experimental ones, available in the literature.

## References

- Aschmann, M.S., Atkinson, R., 1999. *Atmos. Environ.* 33, 591–599.
- Carter, W.P.L., 1994. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 44, 881.
- Coote, M.L., Wood, G.P.F., Radom, L., 2002. *J. Phys. Chem. A* 106, 12124.
- Cremer, D., Kraka, E., Szalay, P.G., 1998. *Chem. Phys. Lett.* 292, 97.
- Curtiss, L.A., Raghavachari, K., Redfern, P.C., Pople, J.A., 1997. *J. Chem. Phys.* 106, 1063.
- da Silva, Gabriel., 2009. *J. Chem. Theor. Comput.* 5, 12.
- Dybala-Defratyka, A., Paneth, P., Pu, J., Truhlar, D.G., 2004. *J. Phys. Chem. A* 108, 2475.
- El Dib, G., Chakir, A., 2007. *Atmos. Environ.* 41, 5887–5896.
- Fenske, J.D., Kuwata, K.T., Houk, K.N., Paulson, S.E., 2000a. *J. Phys. Chem. A* 104, 7246.
- Fenske, J.D., Hasson, A.S., Paulson, S.E., Kuwata, K.T., Ho, A., Houk, K.N., 2000b. *J. Phys. Chem. A* 104, 7821.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, California.
- Galano, Annia, 2006. *J. Phys. Chem. A* 110 (29).
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M. A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., 2010. *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Gonzalez, C., Schlegel, H.B., 1989. *J. Chem. Phys.* 90, 2154.
- Gonzalez, C., Schlegel, H.B., 1990. *J. Phys. Chem.* 94, 5523.
- Gutbrod, R., Schindler, R.N., Kraka, E., Cremer, D., 1996. *Chem. Phys. Lett.* 252, 221.
- Hayon, E., Iyata, T.N., Lichtin, N., Simic, M., 1970. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3898–3903.
- Knyazev, V.D., Tsang, W., 1999. *J. Phys. Chem. A* 103, 3944.
- Knyazev, V.D., Tsang, W., 2000. *J. Phys. Chem. A* 104, 10747.
- Koch, R., Palm, W.U., Zetzsch, C., 1997. *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 81–87.
- Kroll, J.H., Sahay, S.R., Anderson, J.G., Demerjian, K.L., Donahue, N.M., 2001. *J. Phys. Chem. A* 105, 4446.
- Kuwata, K.T., Templeton, K.L., Hasson, A.S., 2003. *J. Phys. Chem. A* 107, 11525.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. *Phys. Rev. B* 37, 785.
- Malick, D.K., Petersson, G.A., Montgomery Jr., J.A., 1998. *J. Chem. Phys.* 108, 5704.
- Manahan, S.E., 1994. *Environmental Chemistry*. Lewis, London.
- Miyoshi, Akira, 2010. *Int. J. Chem. Kinet.* 42 (5), 273–288.
- Mokrushin V, Bedanov V, Tsang W, Zachariah MR, Knyazev VD, 2002. *CHEMRATE*, Version 1.19, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W., Peterson, G.A., 1999. *J. Chem. Phys.* 110, 2822.
- Olzmann, M., Kraka, E., Cremer, D., Gutbrod, R., Andersson, S.J., 1997. *Phys. Chem. A* 101, 9421.
- Robinson, P.J., Holbrook, K.A., 1972. *Unimolecular Reactions*. Wiley-Interscience, London.
- Rudic, S., Murray, H.J.N.C., Orr-Ewing, A.J., 2003. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1205–1212
- Solignac, G., Mellouki, A., Le Bras, G., Barnes, I., Benter, Th., 2005. *J. Photochem. Photobiol.* A 176, 136–142.
- Stipa, P., 2001. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1793.
- Tiu, Gerald C., Tao, Fu-Ming, 2006. *Chem. Phys. Lett.* 428, 42–48.
- Tokmakov, I.V., Lin, M.C., 2003. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 11397.
- Tokmakov, I.V., Lin, M.C., 2004. *J. Phys. Chem. A* 108, 9697.
- Tsang, W., Bedanov, V., Zachariah, M.R., 1996. *J. Phys. Chem.* 100, 4011.
- Tuazon, E.C., Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1994. *Res. Chem. Intermed.* 20, 303.
- Wood, G.P.F., Henry, D.J., Radom, L., 2003. *J. Phys. Chem. A* 107, 7985.
- Zhang, D., Lei, W., Zhang, R., 2002. *Chem. Phys. Lett.* 358, 171.

## Abstract

A theoretical study of the kinetic and the mechanism of the hydrogen abstraction by atmospheric oxidants (OH, Cl, NO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> radicals) from volatile organics compound (amides: DMF, DMA, DMP, NMP) have been investigated. Calculations were carried out using DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)/CBS-QB3 and transition-state theory. This work delivers the first theoretical determination of the rate coefficients and detailed mechanism for the reactions of (OH, Cl, NO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> radicals with Amides DMF, DMA, DMP, NMP, over a temperature range 273–380 K and at atmospheric pressure. The Results indicate that obtained rate coefficients are in reasonable agreement with experiments.

**Keywords: Amide, CBS-QB3, Kinetics, mechanism, OH radical, Nitrate radical, chlorine atom, Rate constant.**

## Résumé

Une étude théorique de la cinétique et du mécanisme de l'abstraction de l'hydrogène par les oxydants atmosphériques (OH, Cl, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>) à partir de composés organiques volatils (amides: DMF, DMA, DMP, NMP) ont été étudiés. Les calculs ont été réalisés en utilisant DFT B3LYP / 6-311 ++ G (2d, pd) / CBS-QB3 et la théorie de l'état de transition. Ce travail délivre la première détermination théorique des coefficients de vitesse et du mécanisme détaillé pour les réactions des radicaux OH, Cl, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> avec les Amides DMF, DMA, DMP, NMP, sur une gamme de température de 273-380 K et à la pression atmosphérique Les résultats indiquent que les constantes de vitesse obtenus sont en accord raisonnable avec les expériences.

**Mots-clés: Amide, CBS-QB3, Cinétique, mécanisme, radical OH, radical nitrate, atome de chlore, constante de vitesse.**

## ملخص

الدراسة النظرية لحركية وألية تفاعل تجريد ذرة الهيدروجين بواسطة مؤكسدات الغلاف الجوي (الجذور OH, CL, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> وجزيئة O<sub>3</sub>) من المركبات العضوية المتطايرة (الأميدات: DMF, DMA, DMP, NMP). أجريت الدراسة باستخدام DFT B3LYP/6-311++G (2d, pd)/CBS-QB3 ونظرية الحالة الانتقالية (TST).

يعد هذا العمل أول دراسة نظرية لمعرفة ثابت الحركية وألية مفصلة لتفاعل الأميدات: DMF, DMA, DMP, NMP و الجذور OH, CL, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> وجزيئة O<sub>3</sub> على مجال درجة حرارة 273-380 K و تحت تأثير الضغط الجوي. تبين النتائج المتحصل عليها التوافق الجيد لثابت الحركية و النتائج التجريبية.

**كلمات البحث: اميد، حركية التفاعل، الية التفاعل، جذر OH، جذر النترات، ذرة الكلور، ثابت الحركية.**