Evaluation de l'explosibilité des substances chimiques : des approches expérimentales classiques à la prédiction par la chimie quantique et les méthodes statistiques QSPR

Patricia Rotureau, Guillaume Fayet, Guy Marlair, Christian Michot, Laurent Joubert, Carlo Adamo

▶ **To cite this version:**

Patricia Rotureau, Guillaume Fayet, Guy Marlair, Christian Michot, Laurent Joubert, et al.. Evaluation de l'explosibilité des substances chimiques : des approches expérimentales classiques à la prédiction par la chimie quantique et les méthodes statistiques QSPR. L'Actualité Chimique, 2010, 337, pp.51-58. ineris-00961745

HAL Id: ineris-00961745

https://ineris.hal.science/ineris-00961745

Submitted on 20 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Evaluation de l'explosibilité des substances chimiques : des approches expérimentales classiques à la prédiction par la chimie quantique et les méthodes statistiques QSPR

P. Rotureau, G. Fayet, G. Marlair, C. Michot, L. Joubert et C. Adamo

Patricia Rotureau est ingénieur d'étude et de recherche dans l'unité Procédés et Energies Propres et Sûrs, Direction des Risques Accidentels, INERIS, Verneuil-en-Halatte[1].
Guillaume Fayet est doctorant en 3ème année dans l'unité Procédés et Energies Propres et Sûrs, Direction des Risques Accidentels, INERIS, Verneuil-en-Halatte et dans le Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie, ENSCP Paris[1,2].
Guy Marlair est référent technique (incendie, matériaux énergétiques, biocarburants…) au pôle « Substances et Procédés » de la Direction des Risques Accidentels, INERIS, Verneuil-en-Halatte[1].
Christian Michot est directeur de la Direction de la Certification, INERIS, Verneuil-en-Halatte[1].
Laurent Joubert est maître de conférences au Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie, ENSCP Paris[2].
Carlo Adamo est professeur au Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie, ENSCP Paris[2].

---

[1] Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Parc technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte.
Courriels : patricia.rotureau@ineris.fr, guillaume.fayet@ineris.fr, guy.marlair@ineris.fr, christian.michot@ineris.fr,

[2] Equipe de Modélisation des Systèmes Complexes, UMR-7575 CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Courriels : laurent-joubert@enscp.fr, carlo-adamo@enscp.fr

Résumé :

L'évaluation de l'explosibilité des substances chimiques condensées (risque d'explosion) lors de diverses opérations, comme la fabrication, le stockage, le transport ou la mise en œuvre, repose essentiellement sur la conduite d'essais réalisés selon des référentiels réglementaires internationaux. L'évolution récente de la réglementation européenne en matière de contrôle des produits chimiques (règlements REACH et CLP) induit un volume de travaux incompatible avec une détermination expérimentale systématique de leurs propriétés dangereuses (faisabilité matérielle, coût financier et délais raisonnables) puisque plus de 100000 substances chimiques sont concernées par REACH. Aussi, le recours à des méthodes prédictives (alternatives ou complémentaires à l'expérimentation) comme les approches QSPR (relations quantitatives structures-propriétés) sont largement encouragées par REACH. Cet article présente les méthodes expérimentales permettant jusqu'à présent l'évaluation des propriétés d'explosibilité des produits chimiques selon les référentiels réglementaires bien définis et le développement de méthodes prédictives des propriétés d'explosibilité des substances à l'aide d'une approche originale associant la méthodologie QSPR aux outils de chimie quantique.

Mots-clés : explosibilité, QSPR, modélisation moléculaire, chimie quantique, DFT, propriétés physico-chimiques.

Abstract:
The evaluation of condensed chemicals explosibility (risk of explosion) at various operations, such as manufacturing, storage, transport or implementation, is based on experimental trials according to international regulatory frameworks. The recent evolution of European regulations on control of chemicals (REACH and CLP regulations) leads to a volume of work inconsistent with a systematic experimental determination of their dangerous properties (feasibility, cost and reasonable times) because more than 100,000 chemicals are covered by REACH. So, the use of predictive methods (alternative or complementary to experiments) like QSPR approaches (quantitative structure / property relationships) is widely promoted by REACH. This article presents the experimental methods used up to now to assess explosive properties of chemicals according to well-defined regulatory frameworks and the development of predictive methods for properties of explosibility of substances with an original approach combining QSPR methodology and quantum chemistry tools.

Keywords: explosibility, QSPR, molecular modeling, quantum chemistry, DFT, physicochemical properties.

Glossaire :

- Déflagration : décomposition subsonique de la matière avec ou sans participation de l'oxygène de l'air avec une vitesse de quelques mm/s à quelques centaines de m/s.
- Détonation : décomposition supersonique de la matière avec une vitesse généralement supérieure à 1 km/s.
- DFT : *Density Functional Theory*. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est une approche théorique basée sur des concepts de mécanique quantique (comme la densité électronique), qui est utilisée en chimie (et physique) pour accéder à des propriétés physico-chimiques à l'échelle moléculaire.
- QSAR (ou QSPR) : *Quantitative Structure-Activity (Property) Relationship*. Cette méthodologie consiste à mettre en évidence une relation quantitative entre une grandeur macroscopique (activité biologique, propriété physico-chimique) et la structure moléculaire des composés étudiés.
- GHS : *Globally Harmonized System for classification and labelling of chemical products*. Le Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH en français), formellement adopté par les Nations Unies en juillet 2003, vise à harmoniser sur le plan international les critères de classification et à communiquer au moyen de l'étiquetage les dangers liés aux produits chimiques. L'objectif est de faciliter les échanges internationaux de substances chimiques et, en même temps, d'améliorer la protection des personnes et de l'environnement au niveau international. Le 16 décembre 2008, le SGH a été adopté par l'Union européenne via le règlement CE n° 1272/2008 appelé « règlement CLP » (*Classification, Labelling and Packaging of chemical substances and mixtures*).
- REACH : *Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals*. Ce règlement européen, entré en vigueur le 1er juin 2007, vise à prévenir les risques sanitaires et environnementaux par une meilleure connaissance des propriétés des substances chimiques préalablement à leur mise sur le marché.

Introduction

L'identification des propriétés physico-chimiques des produits et en particulier des risques associés à l'explosibilité lors du stockage ou du transport par exemple est essentielle pour la prévention des accidents ou incidents. Elle repose actuellement sur le retour d'expérience et sur une caractérisation expérimentale (notamment dans le cas de nouvelles substances ou mélanges). L'évaluation des dangers découlant des propriétés physico-chimiques a pour objet de déterminer la classification, l'emballage et l'étiquetage d'une substance conformément au règlement CLP [1] et de déterminer un classement qui convient pour le transport selon les Recommandations ONU relatives au transport des marchandises dangereuses [2]. Après avoir rappelé les principales méthodes d'évaluation des dangers d'explosion (ou propriétés d'explosibilité) listées dans ces deux règlementations, les outils prédictifs disponibles ou en cours de développement (notamment à l'INERIS) sont présentés.

De l'approche expérimentale classique de l'explosibilité des substances chimiques…

Evaluation expérimentale des dangers d'explosion [3]
L'explosion chimique d'une matière solide ou liquide peut être une détonation, une déflagration ou une explosion thermique qui se produit, à la suite d'un apport d'énergie lors de chocs, de frottements, d'un contact avec une flamme, d'une décharge électrique ou plus généralement en présence d'une une source d'inflammation.

Les méthodes de caractérisation du danger d'explosion dans les deux réglementations susmentionnées (CLP et ONU) sont nombreuses pour bien appréhender les divers aspects du risque d'explosion des substances chimiques. Elles sont explicitées dans le règlement rassemblant les méthodes d'essais européennes de REACH [4] (ancienne annexe V de la directive 67/548/CEE [5]) et dans le Manuel d'épreuves et de critères des Recommandations ONU [6]. Elles s'attachent à évaluer l'aptitude à la détonation et à la déflagration, le comportement dans un chauffage sous confinement, ainsi que les niveaux de sensibilité à diverses sollicitations mécaniques ou thermiques. Quelques exemples d'appareillage sont montrés à la figure 1. Ces méthodes sont applicables aux solides et liquides mais également aux pâtes, gels, suspensions, dispersions (celles applicables aux gaz et vapeurs ne sont pas considérées dans cet article).

- **L'aptitude à la détonation** d'une matière solide ou liquide est évaluée dans des essais qui consistent à placer la matière le plus souvent dans un tube d'acier pour simuler l'effet de masse et à le soumettre à une onde de choc intense provenant d'un détonateur ou relais d'explosif puissant.
- **L'aptitude à la déflagration** représente les possibilités d'amorçage d'une déflagration et de propagation de celle-ci. Des méthodes spécifiques permettent de juger de la possibilité de passer du régime déflagrant au régime détonant.
- **Les méthodes de chauffage sous confinement** ont pour objectif de définir la possibilité d'explosion thermique d'une petite masse de matière (quelques dizaines de grammes), c'est-à-dire de juger si sa décomposition peut prendre une allure plus ou moins violente sous l'effet d'un confinement représenté par exemple par un emballage résistant à la pression, les parois d'un réacteur,…L'épreuve de Koenen (cf. figure 1, a)) représente une de ces méthodes et consiste à chauffer la substance dans un tube d'acier, fermé par des plaques à orifice dont le trou peut avoir différents diamètres, pour déterminer si la substance est susceptible d'exploser dans des conditions de température très élevée et de confinement défini.

- **La sensibilité** d'une matière peut prendre des formes variées. L'amorçage d'une réaction provient toujours d'un apport énergétique, localisé (déflagration et détonation) ou concernant toute la masse (explosion thermique). Cet apport est fourni par une onde de choc, un choc mécanique, un frottement, une flamme, une étincelle électrique….Les épreuves de sensibilité à l'impact et au frottement sont représentées sur la figure 1 b) et c). La première consiste à soumettre la substance au choc d'une masse spécifiée tombant d'une hauteur définie sur une enclume en acier. Dans la seconde, la substance est soumise à une friction entre des surfaces standard (de porcelaine) dans des conditions spécifiées de charge et de mouvement relatif. Dans les deux cas, il s'agit d'observer la réaction (explosion, bruit, odeur, fumée) au cours de plusieurs essais.
- L'explosibilité de certaines matières est parfois si complexe à appréhender que le recours à un essai de référence spécialement développé pour une sous-famille de matériaux énergétiques particulier a été nécessaire. Il en est ainsi des engrais à base de nitrate d'ammonium, pour lequel le règlement de mise sur le marché européen (2003/2003/CE) prévoit pour certaines qualités de produits, la réalisation d'un essai de non détonabilité spécifique [7] pour évaluer la sécurité des produits.
- Enfin, l'ensemble de ces méthodes est à compléter par les épreuves qui donnent une idée du **potentiel en cas d'explosion**. De telles épreuves conduisent le plus souvent à comparer la puissance de la matière explosible considérée à celle d'un explosif de référence qui est souvent (mais pas toujours) le TNT, en raison de l'application du modèle de l'équivalent TNT dans les réglementations pyrotechniques. Il peut s'agir de l'épreuve du mortier balistique par exemple (cf. figure 1 d)) qui vise à mesurer la puissance explosive d'une matière. Celle-ci, confinée dans l'âme d'un mortier par un boulet en acier, est soumise à l'action d'un détonateur. Le recul du mortier est mesuré et la puissance explosive est calculée en pourcentage de l'équivalent d'énergie en acide picrique, utilisé comme étalon de puissance explosive.

Ces méthodes d'évaluation expérimentales de l'explosibilité des substances peuvent parfois paraître empiriques mais ont une reconnaissance internationale (confortée par l'expérience). Elles nécessitent cependant une quantité de matière à tester significative (de quelques dizaines de grammes à plusieurs kilogrammes, selon les épreuves) et un nombre conséquent de tests à réaliser. Aussi, des procédures de présélection existent dans la règlementation, permettant de montrer que la substance n'est, en aucune façon, susceptible de se décomposer rapidement en libérant des gaz ou de la chaleur (à savoir, que la substance ne présente aucun risque d'explosion).

Les procédures de présélection pour le classement des matières susceptibles d'avoir des propriétés explosives

Ces procédures de présélection consistent en une combinaison d'évaluations théoriques (d'ordre thermodynamique ou structural) et d'épreuves à petite échelle. Celle concernant l'étude des propriétés explosives figure dans le Manuel d'épreuves et de critères [6] des Recommandations ONU pour le transport des marchandises dangereuses et le règlement REACH la reprend en annexe VII (cf. figure 2).

Dans le cas de substances pures, les propriétés explosives sont liées à la présence dans une molécule de certains groupes chimiques (tels que dérivés nitrés, peroxydes, etc.) capables de réagir pour produire des augmentations de température ou de pression très rapides. La procédure de présélection consiste à détecter la présence de ces groupes réactifs (cf. Tableau 1) et leur capacité à libérer rapidement de l'énergie.

Le bilan en oxygène (ou balance en oxygène BO) [8] d'une molécule $C_xH_yO_z$, représentatif de l'instabilité explosive potentielle d'une substance, se calcule de la manière suivante :

$$BO = \frac{\left[-1600\left(2X + Y/2 - Z\right)\right]}{M_w} \quad (1)$$

X, *Y* et *Z* étant respectivement les nombres d'atome de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la molécule et M_w sa masse moléculaire.

Dans le cas où la procédure de présélection indique que la substance est potentiellement explosive, une recherche plus approfondie sur les propriétés explosibles est nécessaire telle que décrite précédemment.

…à la prédiction par la chimie quantique et les méthodes statistiques QSPR

Développement d'outils prédictifs à l'INERIS

Depuis de nombreuses années, l'INERIS apporte son expertise en tant que laboratoire officiel français dans le domaine de l'évaluation de l'explosibilité des substances chimiques dont l'expertise repose essentiellement sur la conduite d'essais. Il participe également à l'élaboration des règles internationales (méthodes d'évaluation, procédures de classement…) [3]. Etant donné que ces textes réglementaires sont en pleine mutation, un programme de recherche a été lancé à l'INERIS en 2007 en collaboration avec l'ENSCP dont l'objectif est de développer des modèles de prédiction théorique des propriétés macroscopiques d'explosibilité des substances chimiques dangereuses (risques d'explosion) par le biais de la chimie quantique et de méthodes de type QSPR (cf. encadré 1). Plus précisément, l'effort est centré sur le développement et l'évaluation de méthodes alternatives à l'expérimentation capables de prédire cette propriété dangereuse reconnue comme complexe, de manière suffisamment efficace en vue d'une approche de type screening dans le cadre de REACH.

L'évaluation des propriétés macroscopiques à partir de l'évaluation de propriétés établies à l'échelle microscopique (associées aux structures moléculaires) est rendue possible par calcul à l'aide des moyens informatiques modernes. Sachant que l'explosibilité d'une substance peut être notamment caractérisée, en termes de propriétés macroscopiques, par ses performances énergétiques (aptitude à la détonation), par son potentiel énergétique dans la réaction de décomposition et par sa sensibilité à divers stimuli thermiques/mécaniques, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à mettre en évidence des corrélations entre des données expérimentales décrivant le caractère explosif (énergie de décomposition, sensibilité à la décharge électrique…) de composés explosifs tels que les composés nitroaromatiques avec des descripteurs moléculaires de ces composés. Les propriétés en détonique ne sont pas abordées.

Cet article présente les résultats obtenus concernant la prédiction de la stabilité thermique (et plus particulièrement la prédiction de l'énergie de décomposition) ainsi que la prédiction de la sensibilité à la décharge électrique. La valeur de la première est tout particulièrement intéressante puisqu'elle constitue un critère de présélection (cf. figure 2) dans la procédure de présélection des matières susceptibles d'avoir des propriétés explosives (il n'est pas nécessaire de réaliser des tests si l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 500 J/g).

Apport de la modélisation moléculaire, approche de chimie quantique

Différentes approches sont envisageables dans le cadre des outils de modélisation moléculaire. Si celle des champs de force sont économes en temps de calcul, les méthodes quantiques (*ab initio*, semi-empiriques ou la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)) sont plus à même de calculer les propriétés électroniques des systèmes. Nous utilisons dans nos recherches la DFT qui présente aujourd'hui de nombreuses applications dans des domaines variés depuis la chimie (étude de mécanismes réactionnels, thermochimie, propriétés électroniques et spectroscopiques) jusqu'à la mécanique (module d'Young, température de transition vitreuse) en passant par l'électronique, la pharmacologie ou encore la biologie. Elle permet l'étude des propriétés moléculaires à l'échelle des électrons pour des systèmes moléculaires comme pour les solides ou liquides.

Approches de type QSPR [9]

Les méthodes visant à relier de manière quantitative la structure moléculaire et l'activité d'une substance (QSAR) sont très développées et très utilisées dans la recherche pharmaceutique pour prédire les paramètres structuraux responsables de l'activité de médicaments potentiels (toxicité,…) [10, 11] et ainsi diminuer les coûts dans la conception de nouvelles molécules. Elles sont également utilisées pour l'évaluation des risques pour l'environnement (écotoxicité,…) [12]. Elles le sont moins pour la prédiction de propriétés physico-chimiques dangereuses (QSPR) comme l'explosibilité ou l'inflammabilité des substances, même si la présence de liaisons ou de groupements spécifiques constitue une indication de ces propriétés.

Les composés nitroaromatiques

Les premiers travaux portent sur le développement de modèles QSPR pour la prédiction des propriétés explosibles d'une famille de substances bien connues pour leurs propriétés explosives, à savoir, les composés nitroaromatiques [13] dont font partie le TNT (trinitrotoluène) et l'acide picrique (trinitrophénol) comme indiqué dans le tableau 2.

Ces composés sont considérés avec une attention particulière parmi les substances explosives en raison de leur processus de décomposition complexe, présentant différents chemins réactionnels de décomposition [14, 15].

Prédiction de la stabilité thermique de composés nitroaromatiques

Modèles existants

La stabilité thermique est une propriété importante des substances explosibles, puisque les grandeurs qui la qualifient, renseignent sur la quantité d'énergie dissipée durant le processus de décomposition et interviennent dans la démarche de classement de ces substances. Si sa caractérisation expérimentale (température et chaleur de décomposition) est bien définie, notamment par calorimétrie [16], seulement quelques modèles prédictifs ont été jusque là développés pour ces propriétés.

Concernant la stabilité thermique des composés potentiellement explosifs, Grewer [17] a pu démontrer l'influence de la présence de certains groupes fonctionnels sur la température de décomposition (T_{onset}). Plus récemment, des corrélations ont été mises en évidence entre cette même propriété et les énergies des plus faibles liaisons dans les composés nitrés [18]. A notre connaissance, le premier modèle de type QSPR a été proposé par Saraf et coll. [19] pour la température de décomposition d'une série de composés nitroaromatiques. Au cours de cette étude, la chaleur de décomposition ($-\Delta H$) a été reliée linéairement avec le nombre de

groupements nitro dans la molécule (n_{NO2}) avec une déviation moyenne de 6% avec l'expérience.

$$-\Delta H \text{ (kcal/mol)} = 75 \times n_{NO2} \quad (2)$$

Développement du modèle QSPR

Dans le cadre de nos travaux [20], un modèle QPSR à été mis en place à partir d'une base de données de 22 composés nitroaromatiques pour lesquels les chaleurs de décomposition sont extraites d'une unique référence [21] afin de s'assurer qu'elles ont été obtenues selon un protocole expérimental identique.

Une grande variété de descripteurs (plus de 300 au total) à la fois constitutionnels, topologiques, géométriques et quantiques, ont été obtenus avec le logiciel CodessaPro [22] à partir de structures moléculaires calculées à l'aide de la DFT au niveau PBE0/6-31+G(d,p) implémenté dans le logiciel Gaussian03 [23].

Ces descripteurs ont alors été intégrés dans une analyse statistique menant au développement d'un modèle multi-linéaire le plus corrélé possible avec l'expérience mais avec un nombre de descripteurs suffisamment réduit pour éviter toute sur-paramétrisation du modèle qui dégraderait son pouvoir prédictif. Nous avons procédé de manière graphique par la recherche d'un point critique dans l'accroissement de corrélation vis-à-vis du nombre de descripteurs, comme représenté en figure 3.

Un modèle à 3 paramètres très corrélé avec les chaleurs de décomposition expérimentales (R^2=0,98) est obtenu, comme montré en figure 4. Par ailleurs, le modèle prédit correctement la chaleur de décomposition d'une molécule externe au set d'entraînement, à savoir le TNT. Pour évaluer la prédictivité du modèle, un jeu de données externes est nécessaire (cf. encadré 1). Compte tenu de la petite taille de la base de données (22 molécules), sa subdivision en un jeu d'entraînement et de validation n'est pas possible. Cependant, la validation croisée démontre la robustesse du modèle (R^2_{cv}=0,97).

$$-\Delta H \text{ (kJ/mol)} = 401{,}6\, n_N + 2092{,}2\, BO_{N,avg} + 13287\, E_{O,max} - 3148{,}5 \quad (3)$$

où n_N est le nombre d'atomes d'azote, $BO_{N,avg}$ l'ordre de liaison moyen pour un atome d'azote et $E_{O,max}$ l'indice de réactivité électrophile maximal pour un atome d'oxygène. Ces derniers descripteurs sont des indices locaux de réactivité, appelés indices de Fukui, qui caractérisent la réactivité relative des atomes dans la molécule. Les trois descripteurs sélectionnés dans le modèle caractérisent le nombre de groupements nitro et leur capacité à se dissocier du reste de la molécule. Or, la chaleur de décomposition dépend bien de l'énergie libérée par la perte des groupements nitro et de leur nombre. Donc le modèle développé non seulement présente une bonne corrélation avec l'expérience mais il a également un sens chimique lié au phénomène de stabilité thermique.

Si l'utilisation d'une base de données plus importante serait souhaitable afin de mettre en place une validation rigoureuse du modèle à l'aide d'un jeu de données externes, ce premier modèle QSPR, à la fois corrélé et signifiant chimiquement, démontre la pertinence de notre approche.

Prédiction de la sensibilité électrique de composés nitroaromatiques

Modèles existants

Nous nous sommes également intéressés à une autre propriété des composés énergétiques, la sensibilité électrique. Parmi les différents modes d'initiation entrainant l'explosion (chaleur, impact, friction…), la sensibilité à la décharge électrique (E_{ES}) n'est pas, jusqu'à présent, la plus étudiée par approche prédictive. Cela peut s'expliquer par la complexité de l'évaluation expérimentale pouvant être menée par différents protocoles. En fait, il s'agit de définir le degré de sensibilité du composé sous l'effet d'une décharge électrique. Ainsi, différents protocoles existent selon les caractéristiques physiques de l'échantillon ou le mode d'application de la décharge (électrode). De plus, les mécanismes microscopiques mis en jeu durant l'amorçage ne sont pas encore complètement élucidés, même si des relations avec la structure moléculaire, la réactivité thermique, la sensibilité à une sollicitation mécanique ou encore les propriétés de détonation ont pu être mises en évidence [24, 25].

Quelques analyses prédictives ont déjà été menées dans le passé pour cette propriété. Néanmoins, la seule approche de type QSPR concernant cette propriété a été proposée par Keshavarz pour une série de composés nitroaromatiques à l'aide de descripteurs exclusivement constitutionnels (R^2=0,77) [26].

$$E_{ES}(J) = 4{,}60 - 0{,}733\, n_C + 0{,}724\, n_O + 9{,}16\, R_{nH/nO} - 5{,}14\, C_{R,OR} \qquad (4)$$

où n_C et n_O sont respectivement les nombres d'atomes de carbone et d'oxygène, $R_{nH/nO}$ le rapport des atomes d'hydrogène par rapport à ceux de carbone et $C_{R,OR}$ caractérise la présence de groupements alkyle (-R) ou alkoxy (-OR).

Développement du modèle QSPR

Dans le cadre de nos travaux, une approche reposant sur une plus grande variété de descripteurs, obtenus à partir des structures de 26 composés nitroaromatiques calculées par DFT, au niveau PBE0/6-31+G(d,p) est utilisée. Le modèle suivant à 4 paramètres a été développé [27] avec un coefficient de corrélation de 0,90 :

$$E_{ES}(J) = 29{,}6\, n_{single} + 63{,}3\, N_{C,max} + 168{,}4\, Q_{C,min} - 27{,}8\, V_{C,min} + 99{,}4 \qquad (5)$$

où n_{single} est le nombre relatif de simples liaisons et $N_{C,max}$, $Q_{C,min}$ and $V_{C,min}$ sont respectivement l'indice maximale de réactivité nucléophile, la charge minimale et la valence minimale pour un atome de carbone. Ces trois derniers descripteurs peuvent être reliés au carbone de la liaison C-NO_2. Or, la perte de ce groupement nitro est communément reconnue comme l'étape limitante de la décomposition des composés nitrés. Ces descripteurs semblent donc tout indiqués pour la prédiction de ce mode d'amorçage de la décomposition explosive. Cette première étude sera dans le futur approfondie en augmentant la base de données pour permettre la prise en compte d'un processus de validation mais elle démontre d'ores et déjà l'applicabilité de la démarche employée avec une performance du modèle supérieure (R^2=0.90 contre 0.77) au modèle de Keshavarz (Equation 4), développé pour la même famille de molécules, comme montré en figure 5.

Mécanismes de décomposition

Même si des modèles QSPR avec de forts pouvoirs prédictifs sont accessibles, ils ne nous donnent pas forcément accès aux détails des mécanismes réactionnels sous-jacents. Cette connaissance est fondamentale, non seulement pour l'identification de tous les processus microscopiques, mais aussi comme aide à la sélection efficace des descripteurs les plus adaptés et des molécules dans les bases de données utilisées.

En particulier, au sein des composés nitroaromatiques, les molécules substituées en position ortho avec le groupe nitro présentent des chemins de décomposition originaux pouvant mettre en jeu des interactions directes entre le groupement nitro et les substituants situés en ortho [28]. En effet, en l'absence de substituant en position ortho, la décomposition est initiée par la rupture directe de la liaison C-NO_2 [14]. La présence d'un groupement méthyle en ortho favorise une interaction directe entre les groupements méthyle et nitro, du fait d'une énergie d'activation (ΔG_{act}) plus faible que celle de la dissociation directe (ΔG_{diss}) comme le montre la figure 6.

L'utilisation de descripteurs de réactivité, accessibles grâce aux calculs DFT, apparaît alors tout indiquée dans le développement de modèles QSPR pertinents pour cette étude, afin de rendre compte de la complexité de ce processus de décomposition.

Conclusion

Deux modèles prédictifs des propriétés liées à l'explosibilité (l'enthalpie de décomposition et la sensibilité à la décharge électrique) des composés nitroaromatiques ont été développés, à partir de calculs de chimie quantique permettant de décrire les structures moléculaires de ces composés en utilisant des descripteurs classiques (de type constitutionnels) mais aussi énergétiques et quantiques. Ces premiers résultats, d'une recherche tout à fait nouvelle à l'INERIS, montrent que les outils de chimie quantique associés aux méthodes QSPR sont des outils performants pour prédire les propriétés d'explosibilité des substances puisque la performance des modèles est supérieure à celle des modèles existants dans la littérature. Ces modèles intègrent, de plus, des descripteurs associés à la liaison C-NO_2 et donc qui représentent le processus de décomposition des composés nitroaromatiques. L'augmentation des bases de données permettra une validation rigoureuse des modèles.

Une fois validés et associés à d'autres modèles permettant de prédire la sensibilité à l'impact, par exemple, les modèles développés seront intégrés dans un outil global informatisé permettant d'identifier correctement les dangers d'explosion des produits chimiques. Le développement de ces outils prédictifs QSPR, encouragés par REACH, viendront accélérer la caractérisation du danger d'explosion des substances chimiques enregistrées en fournissant une première évaluation des dangers considérés et en élaborant une stratégie de tests expérimentaux d'explosibilité optimisée si nécessaire. Ce travail démontre plus globalement que les outils de modélisation moléculaire ne sont pas réservés à la seule analyse des risques toxiques présentés par les produits chimiques : leur potentiel vis-à-vis de la prédiction des risques physico-chimiques est bien réel, quoiqu'encore sous-employé de nos jours.

Notes et Références

(1) Ces travaux sont menés dans le cadre de la thèse de Guillaume Fayet

[1] Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

[2] Recommandations ONU relatives au Transport des Marchandises Dangereuses, règlement type. 15 ème édition révisée, (ST/SG/AC.10/1/Rev.15). 2007, ONU.

[3] Michot C., L'évaluation des propriétés des produits, pièce maîtresse en vue de l'identification correcte des dangers, *Revue générale de sécurité*, **mai 1992**, 113, p. 41.

[4] Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

[5] Directive du Conseil n°67/548/CEE du 27 juin 1967 concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses. JOCE n° L 196 du 16 août 1967.
[6] Recommandations ONU relatives au Transport des Marchandises Dangereuses, manuel d'épreuves et de critères. 4 ème édition révisée, (ST/SG/AC.10/11/Rev.4). 2003, ONU.
[7] Marlair G., Kordek M.-A., Safety and Security issues relating to low capacity storage of AN-based fertilizers, *J. Hazard. Mater.*, **2005**, A123, p. 13.
[8] Lothrop W.C., Handrick G.R., The relationship between performance and constitution of pure organic explosive compounds, *Chem. Rev.*, **1949**, 44, p. 419.
[9] Karelson M., *Molecular Descriptors in QSAR/QSPR*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **2000**.
[10] Grover M., Singh B., Bakshi M., Singh S., Quantitative structure–property relationships in pharmaceutical research – Part 1, *Pharma. Sci. Tech. Today*, **2000**, 3, p. 28.
[11] Grover M., Singh B., Bakshi M., Singh S., Quantitative structure–property relationships in pharmaceutical research – Part 2, *Pharma. Sci. Tech. Today*, **2000**, 3, p. 50.
[12] Bradbury S.P., Quantitative Structure-Activity-Relationships and Ecological Risk Assessment - an Overview of Predictive Aquatic Toxicology Research, *Toxicol. Lett.*, **1995**, 79, p. 229.
[13] Medard L., *Les explosifs occasionnels - Tomes 1 et 2*, **1987**.
[14] Fayet G., Joubert L., Rotureau P., Adamo C., A theoretical study of the decomposition reactions in substituted nitrobenzenes, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, p. 4054.
[15] Brill T.B., James K.J., Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, p. 2667.
[16] Grewer T., *Thermal Hazards of Chemical Reactions* Elsevier, Amsterdam, **1994**.
[17] Grewer T., The Influence of Chemical-Structure on Exothermic Decomposition, *Thermochim. Acta*, **1991**, 187, p. 133.
[18] Theerlynck E., Mathieu D., Simonetti P., Towards improved models to rationalize and estimate the decomposition temperatures of nitroalkanes, nitramines and nitric esters, *Thermochim. Acta*, **2005**, 426, p. 123.
[19] Saraf S.R., Rogers W.J., Mannan M.S., Prediction of reactive hazards based on molecular structure, *J. Hazard. Mater.*, **2003**, 98, p. 15.
[20] Fayet G., Rotureau P., Joubert L., Adamo C., QSPR Modeling of Thermal Stability of Nitroaromatic Compounds: DFT vs. AM1 Calculated Descriptors, *soumis à J. Mol. Struct. (Theochem).* **2009**.
[21] Duh Y.S., Lee C., Hsu C.C., Hwang D.R., Kao C.S., Chemical incompatibility of nitrocompounds, *J. Hazard. Mater.*, **1997**, 53, p. 183.
[22] CodessaPro, University of Florida, **2002**.
[23] Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, USA, **2003**.
[24] Zeman S., A study of chemical micro-mechanisms of initiation of organic polynitro compounds *In Energetic Materials. Part 2: Detonation, Combustion, P. Politzer and J. S. Murray (Ed.), Elsevier, Amsterdam (2003).* p. 25.
[25] Hosoya F., Shiino K., Itabashi K., Electric-spark sensitivity of Heat-Resistant Polynitroaromatic Compounds, *Propel. Explos. Pyrotechn.*, **1991**, 16, p. 119.
[26] Keshavarz M.H., Theoretical prediction of electric spark sensitivity of nitroaromatic energetic compounds based on molecular structure, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 153, p. 201.
[27] Fayet G., Rotureau P., Joubert L., Adamo C., Predicting explosibility properties of chemicals from Quantitative Structure-Property Relationships, *Proceedings of the 43rd Loss Prevention Symposium and 5th Global Congress on Process Safety, edited by AICHE*, **2009**, p. 15.
[28] Fayet G., Joubert L., Rotureau P., Adamo C., A theoretical study of the decomposition mechanisms in substituted ortho-nitrotoluenes, *soumis à J. Phys. Chem. A*, **2009**.

Figure 1 - Exemples d'appareillage permettant l'évaluation des substances explosibles selon le Manuel d'épreuves et de critères [6] et le règlement des méthodes d'essai européen [4]
a) Epreuve de Koenen, b) Epreuve de sensibilité à l'impact c) Epreuve de sensibilité au frottement, d) Epreuve du mortier balistique

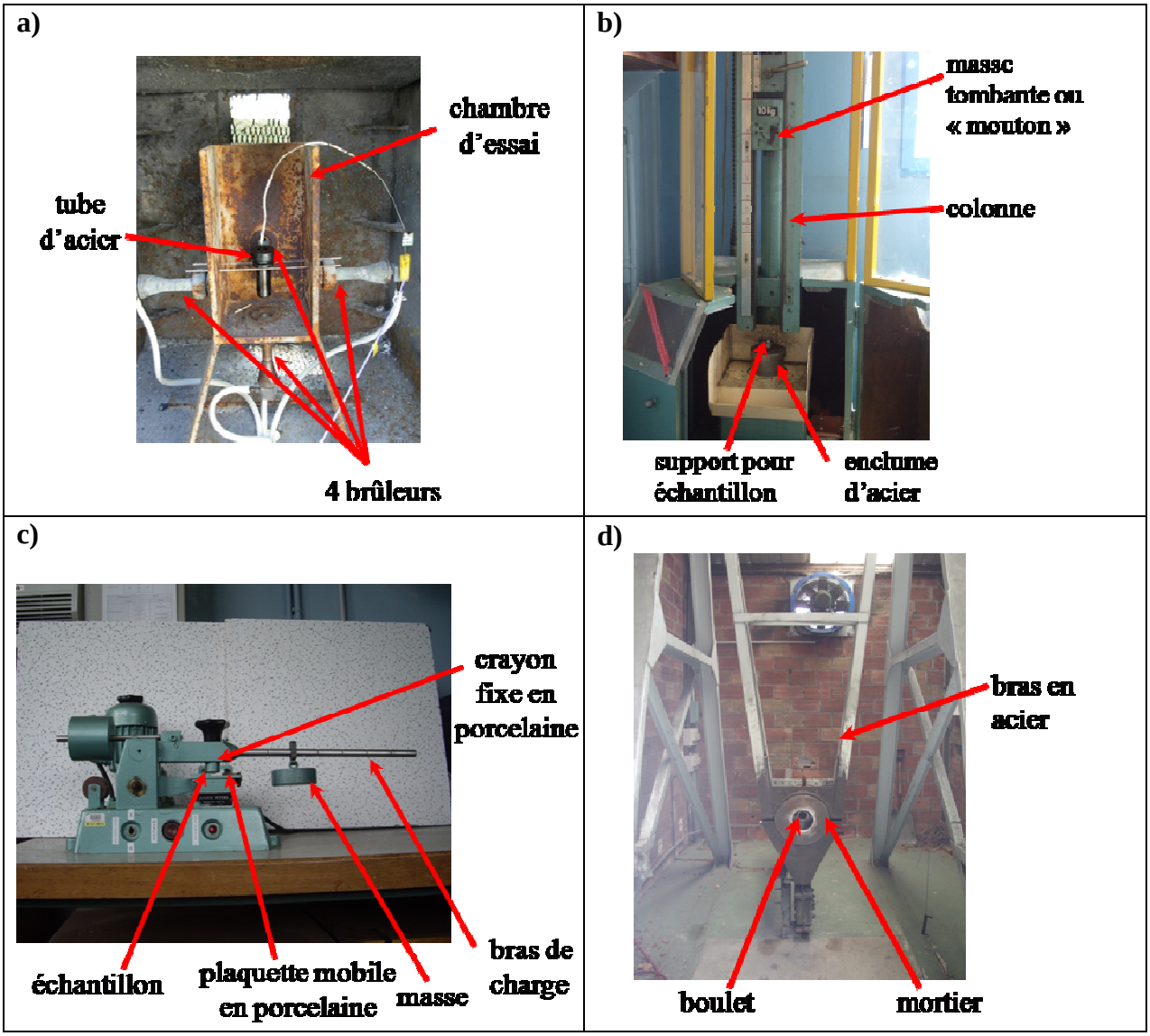


Figure 2 - Procédure de présélection des matières susceptibles d’avoir des propriétés explosives (extrait du règlement REACH, annexe VII)

L'étude ne doit pas être réalisée :

– s'il n'y a aucun groupe chimique associé à des propriétés explosives présentées par la molécule ; ou
– si la substance contient des groupes chimiques associés à des propriétés explosives qui comprennent l'oxygène et si le bilan d'oxygène calculé est inférieur à –200 ; ou
– si la substance organique ou un mélange homogène de substances organiques contient des groupes chimiques associés à des propriétés explosives, mais que l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 500 J/g et si le début de la décomposition exothermique se situe en deçà de 500° C.

Note : Aucun essai de propagation de la détonation, ni de sensibilité à un « choc » détonant n'est requis si l'énergie de décomposition exothermique des matières organiques est inférieure à 800 J/g.

Figure 3 - Définition du nombre optimal de descripteurs dans le modèle

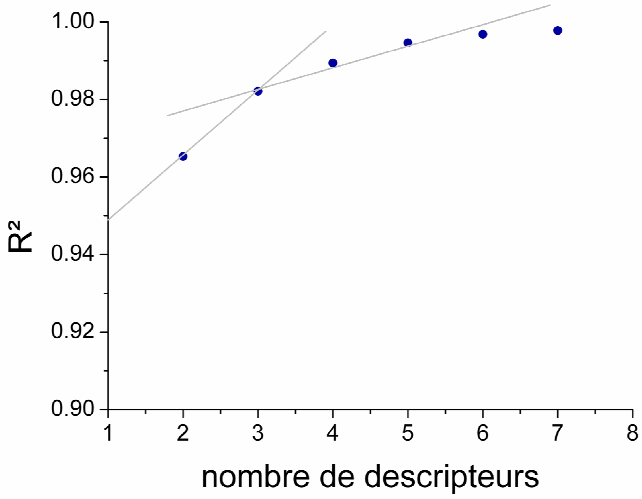


Figure 4 - Chaleurs de décomposition calculées à partir du modèle (EQ2) en fonction des valeurs expérimentales

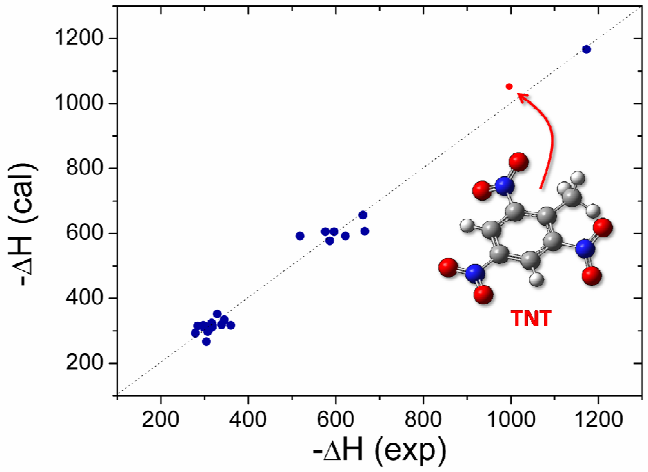


Figure 5 - Sensibilités électriques (en J) calculées selon l'équation (EQ4) (cercles pleins bleus) et selon le modèle de Keshavarz [26] (cercles vides) en fonction des valeurs expérimentales

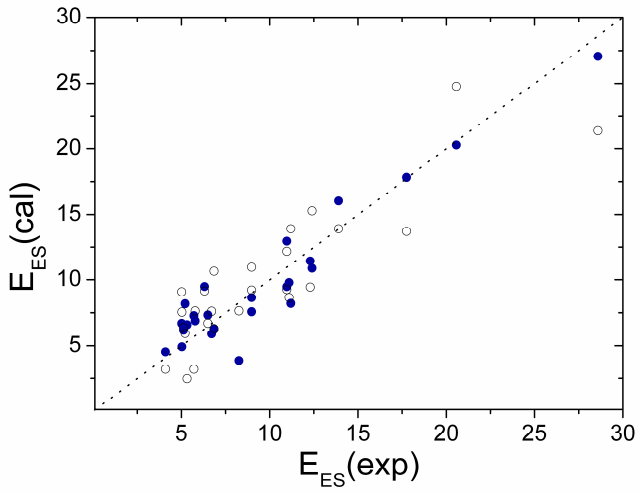


Figure 6 - Mécanismes de décomposition de l'ortho-nitrotoluène calculés à l'aide de la DFT [28]

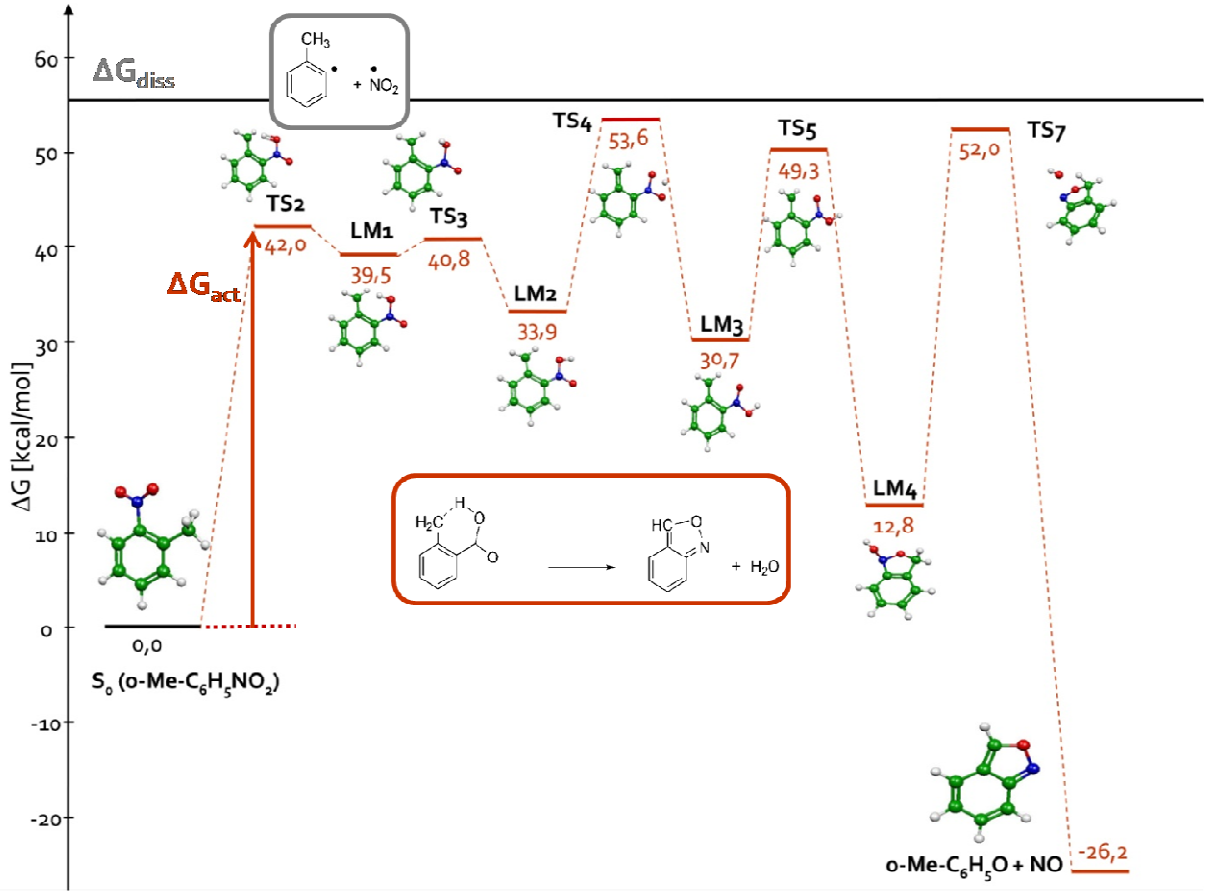
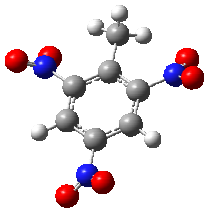
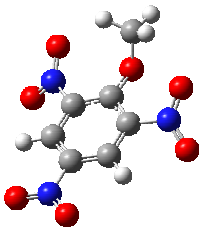
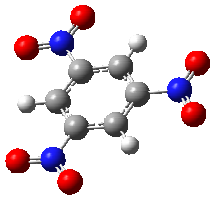
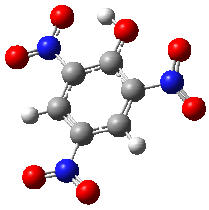
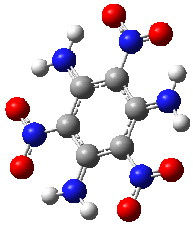
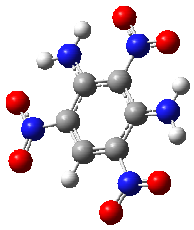
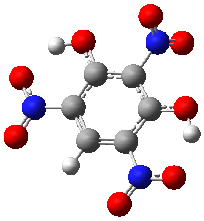
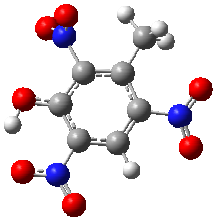
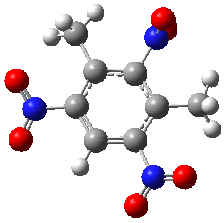


Tableau 1 - Exemples de groupes chimiques dont la présence indique des propriétés explosives dans les matières organiques [6]

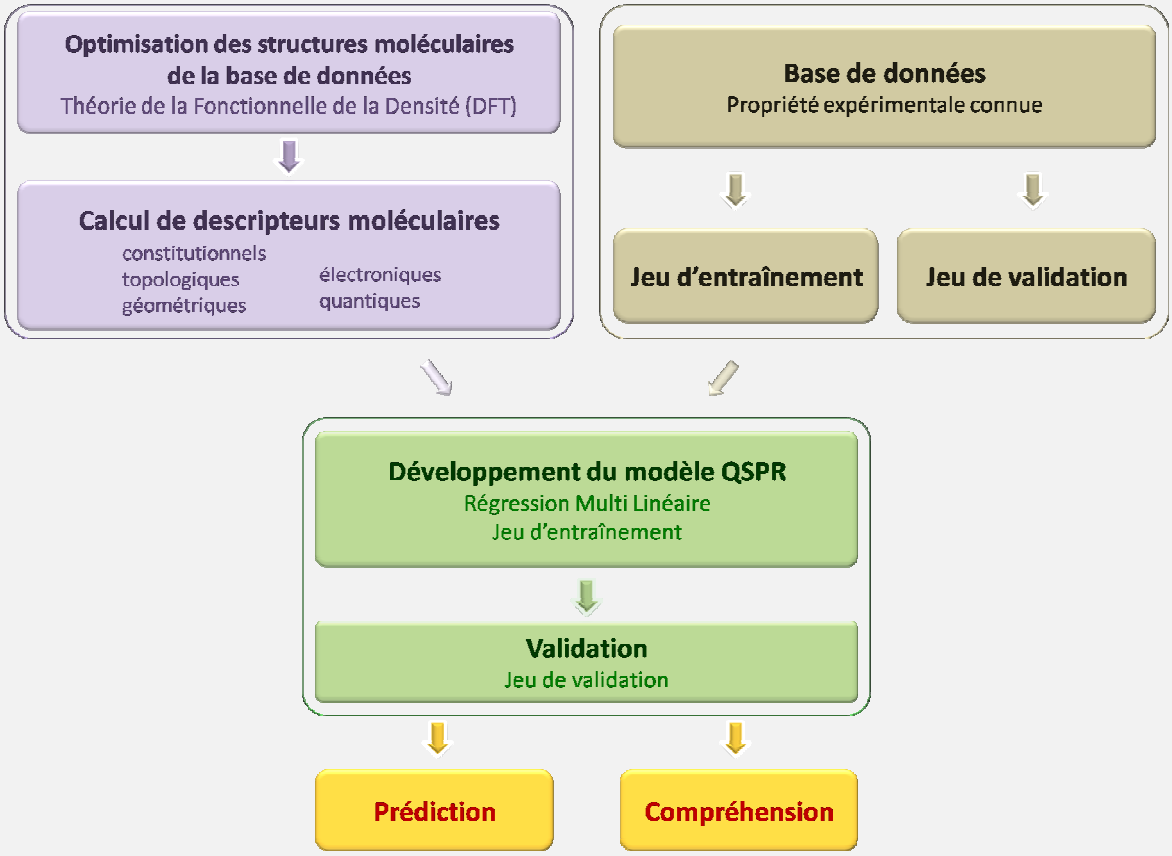
Structure	**Exemples**
C-C insaturés	Acétylènes, acétylides, dienes-1,2
C-métal, N-métal	Réactifs de Grignard et composés organiques du lithium
Atomes d'azote contigus	Azides, composés azo-aliphatiques, sels de diazonium, hydrazines et sulfonylhydrazides
Atomes d'oxygène contigus	Peroxydes et ozonides
N-O	Hydroxylamines, nitrates, composés nitrés, composés nitreux, N-oxydes et oxazoles-1,2
N-halogène	Chloramines et fluoramines
O-halogène	Chlorates, perchlorates et composés iodylés

Tableau 2 - Exemples de molécules nitroaromatiques explosives

 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) $C_7H_5N_3O_6$	 2,4,6-trinitroanisole (TNA) $C_7H_5N_3O_7$	 1,3,5-trinitrobenzene (TNB) $C_6H_3N_3O_6$
 2,4,6-trinitrophenol ou acide picrique (PA) $C_6H_3N_3O_7$	 1,3,5-triamino-2,4,6- trinitrobenzene (TATB) $C_6H_6N_6O_6$	 1,3-diamino-2,4,6- trinitrobenzene (DATB) $C_6H_5N_5O_6$
 2,4,6-trinitroresorcinol (TNR) $C_6H_3N_3O_8$	 2,4,6-trinitro-m-cresol (TNCr) $C_7H_5N_3O_7$	 2,4,6-trinitro-m-xylene (TNX) $C_8H_7N_3O_6$

Encadré 1

Relations quantitatives structure-propriété (QSPR)



Mise en place et utilisation d'un modèle QSPR

La méthodologie QSPR consiste en la construction d'un modèle quantitatif reliant une propriété expérimentale à la structure moléculaire des composés étudiés. La forme générale de tels modèles est la suivante :

Propriété = f(Descripteurs)

Une base de données expérimentales donne accès aux valeurs de la propriété. Différents descripteurs sont employés pour caractériser la structure moléculaire des composés de cette base de données. Ils sont de type :

- constitutionnels : composition élémentaire, nombre de groupements fonctionnels ;
- géométriques : distances, angles, angles dièdres ;
- topologiques : indices topologiques ;
- électroniques : charges atomiques ;
- quantiques : dureté moléculaire, électronégativité, indice d'électrophilicité.

L'obtention du modèle peut se faire à l'aide de différents outils : réseaux de neurones, algorithmes génétiques ou plus couramment à l'aide d'analyses statistiques (régressions linéaires, non linéaires, multi-linéaires). Dans ce dernier cas, le modèle prend la forme d'une équation linéaire du type :

$$Y = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + ... + A_n X_n$$

où Y est la propriété à prédire, X_i sont les descripteurs moléculaires et A_i les constantes de corrélation correspondantes.

La fiabilité du modèle obtenu peut être estimée à l'aide des coefficients R^2, pour caractériser la corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales. La validation interne du modèle peut être réalisée à l'aide d'une méthode de validation croisée (*cross-validation method*) qui permet d'évaluer la robustesse de ce dernier. Enfin, la caractérisation de son pouvoir prédictif est réalisée sur un jeu de données externes (jeu de validation), non employées pour le développement du modèle.

Une fois un modèle robuste obtenu, il peut alors être utilisé pour la prédiction de la propriété pour des composés pour lesquels la propriété n'est pas connue voire pour des molécules encore non synthétisées. Dans certains cas, le modèle peut également permettre la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la propriété étudiée.