J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2001) ; 012

ETUDE THEORIQUE DE L'ADSORPTION ET DE LA DESAZOTATION DU PYROLLE ET DU PARAHYDRAZINE SUR UN SITE CATALYTIQUE A TROIS VACANCES A BASE DE MOLYBDENE DE TYPE MoS_3H^{3+}.

MENSAH J.B *, ATOHOUN Y.G. S* et OLATUNJI L.O.**

** Laboratoire de Chimie Théorique ; FAST/Université Nationale du Bénin, 03 BP 3409 Cotonou - Bénin*

*** Unité de Recherche en Physique Théorique et Biologie Mathématique Université Nationale du Bénin : 08 BP 451 Cotonou - Bénin*

(Reçu le 21/11/2000 – Révisé le 4/09/2001)

Summary : The mechanism of catalytic treatment of heteroaromatic molecules such as the pyrolle and the parahydrazine is characterized by two steps. It's a matter of the adsorption followed by the elimination of nitrogen. Taking into account the flat form of those molecules and the presence of one hydrogen atom on their nitrogen atom, their vertical adsorption by the nitrogen is impossible. It's the flat adsorption by the nitrogen atom which has been considered. From that initial geometry, a revolvement of molecules around N-C and N-H bonds of 10° on one hand and of 20° on the other hand, has led to falling or augmentation of the energy system as far as these studied molecules are considered. Those results have brougth the proof that the adsorption of some molecules on real catalytic sites occurs probably by an optimisation of the geometry of the complex formed by the molecule and the catalyst .

As far as the desazotation is concerned, the results have shown that the breaking of carbon-nitrogen bond is more difficult to carry out in the pyrolle than in the parahydrazine on that kind of catalytic site.

Keywords : Extended Hückel Theory, Pyrolle, Parahydrazine, Adsorption, Desazotation, Hydrogenolyse.

I - INTRODUCTION

L'adsorption et la désazotation du pyrolle et du parahydrazine ont été effectuées sur le site catalytique à base de molybdène à trois vacances de type $MoS_3H_3^+$ [1, 2]. C'est l'adsorption horizontale par l'azote qui a été réalisée. En maintenant la structure du site fixe nous avons essayé de voir s'il n'est pas possible d'optimiser la géométrie du complexe formé par la molécule réactive et le site en repositionnant les différents atomes de la molécule autres que l'atome d'azote adsorbé. Les résultats des calculs doivent permettre de comprendre quelque peu la différence de comportement entre les molécules aromatiques azotées en ce qui concerne la rupture de la liaison carbone-azote, au vu des résultats d'hydrodénitrogénation d'un certain nombre de molécules aromatiques azotées publiés dans la littérature [3,4].

II - METHODE ET PARAMETRES UTILISES

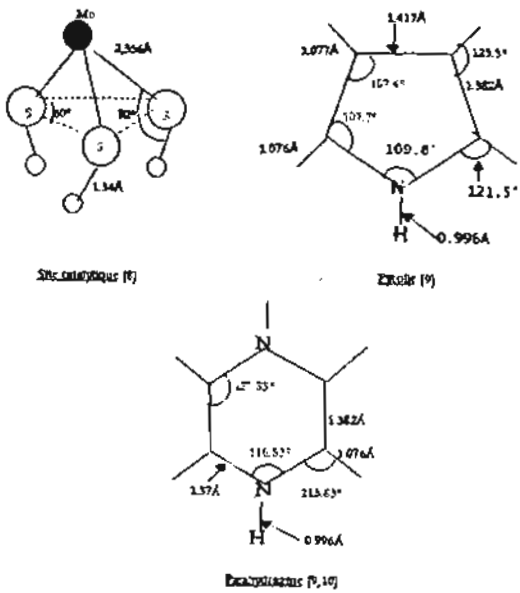
La méthode de calcul utilisée est celle de HÜCKEL ETENDUE qui n'implique que les électrons de valence (σ, π, doublets libres). Les électrons de cœur n'étant pas concernés, il conviendrait donc de n'accorder qu'une importance relative aux valeurs d'énergies calculées. Cette méthode a été déjà utilisée dans l'étude théorique de l'adsorption du thiirène[1]. Les différents paramètres utilisés relatifs aux atomes Mo, S, C, N et H sont consignés dans le tableau 1.

TABLEAU I : ***Paramètres de la méthode EHT [5,6,7].***

Atome	H	C	N	S	Mo
Electrons de valence	1	4	5	6	6
COUL s	-13.6	-21.4	-26.0	-20.0	-8.5(5s)
EXP s	1.3	1.625	1.950	1.817	1.960
COUL p	-	-11.4	-13.4	-13.3	-5.8(5p)
EXP p	-	1.625	1.950	1.817	1.900
COUL d	-	-	-	-	-11.0(4d)
EXP D1(Zd1)	-	-	-	-	4.540
C1	-	-	-	-	0.58988
EXP D2(Zd2)	-	-	-	-	1.900
C2	-	-	-	-	0.58988

En ce qui concerne les paramètres géométriques des molécules, les valeurs utilisées, tirées également de la littérature, sont données figures 1.

FIGURES I : ***Géométries des molécules***



Site catalytique [8]

Pyrrole [9]

Pyrrolidine [9,10]

III - RESULTATS DES CALCULS SUR LE PYROLLE ET LE PARAHYDRAZINE PAR LA METHODE EHT

Les calculs ont été effectués sur un microordinateur COMPAQ DESKPRO 590 dans le laboratoire de Chimie Théorique à l'aide du programme de calcul ICON 8.

Ces résultats sont relatifs à la répartition des charges nettes sur les différents atomes. Sur les figures II et III est donnée la répartition des charges dans ces deux molécules.

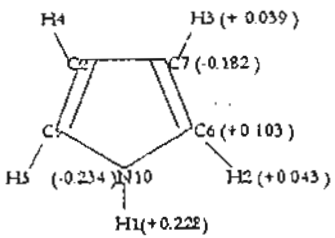


FIGURE II : ***Répartition des charges nettes dans la molécule du pyrolle***

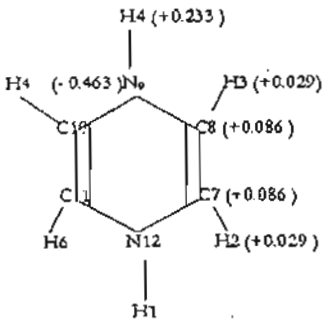


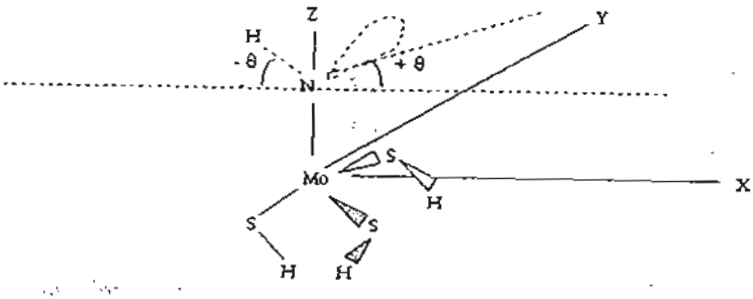
FIGURE III : ***Répartition des charges nettes dans la molécule du parahydrazine***

Ces résultats montrent pour ces deux molécules azotées que l'atome d'azote est électroniquement plus dense que les autres atomes et qu'il demeure par conséquent le centre le plus favorable à une attaque électrophile. C'est ce qui a été réalisé avec l'acide de Lewis $MoS_3H_3^+$, site à trois vacances anioniques à base de molybdène, dans le cadre de l'adsorption du pyrolle et du parahydrazine.

III. 1 - Influence du facteur géométrique sur l'adsorption du pyrolle et du parahydrazine

Une attaque verticale sur l'azote, suivant l'axe de symétrie de la molécule, n'est pas possible du fait de la présence de l'atome d'hydrogène qu'il porte. C'est une attaque latérale qui a été réalisée. Dans le but d'optimiser la géométrie du complexe composé de la molécule et du cluster $MoS_3H_3^+$, un réarrangement des atomes de chacun des réactifs, excepté l'atome d'azote sur lequel l'attaque a lieu, a été envisagé. Cela est d'autant plus probable qu'un système déformable a toujours naturellement tendance à se réorganiser de façon interne pour minimiser son énergie et devenir plus stable. L'axe OZ étant l'axe de symétrie des molécules, l'approche a consisté à plier autour de l'atome d'azote, suivant l'axe OX, chaque molécule d'un angle + θ du côté du cycle aromatique et - θ du côté de l'atome d'hydrogène porté par l'azote. Les valeurs choisies sont 0, 10 et 20°. Au-delà de 20°, le complexe devient instable. La figure IV représente les complexes formés par le pyrolle et le parahydrazine avec le site catalytique.

FIGURE IV : ***Géométrie d'adsorption du pyrolle et du parahydrazine sur le site $MoS_3H_3^+$***



Les résultats obtenus, représentés figure V montrent qu' entre 1.9 et 2.3 Å , domaine de valeurs proches de la longueur de la liaison Mo-N [11], l'énergie du complexe pyrolle- site n'a pas le même signe entre 0 et 20°. On observe, en effet, à 1.9 Å, une bonne stabilité dudit complexe. Cette stabilité diminue de 0 à 20°. A 2.1 et 2.3 Å l'énergie d'interaction entre le réactif et le site étant positive, le complexe formé est instable d'où une faible probabilité de formation dudit complexe dans ces conditions. En ce qui concerne le parahydrazine (fig. VI), la stabilité du complexe réactif-site est bonne autour de 10° pour 1.9 Å . A 0 et 20° on observe une légère stabilité dudit complexe pour 2.1 Å.

Au total, sur la base de ces résultats, il apparaît que la géométrie d'adsorption la plus probable du pyrolle est celle pour laquelle θ est proche de 0° avec une distance Mo-N de 1.9 Å, tandis que celle du parahydrazine est obtenue toujours à la distance de 1.9 Å avec des valeurs de θ proches de 10°.

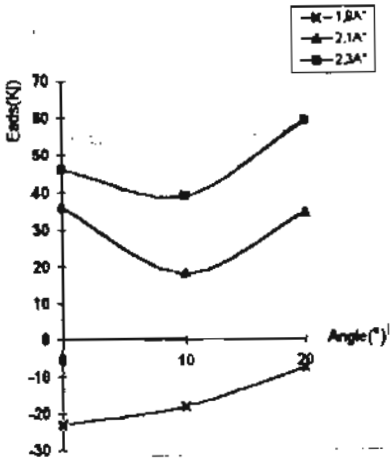


FIGURE V : ***Absorption du pyrolle sur le site $MoS_3H_3^+$***

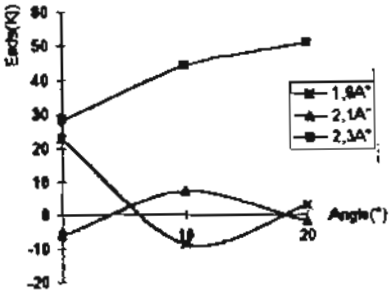


FIGURE VI : ***Absorption du parahydrazine sur le site $MoS_3H_3^+$***

Pour étudier le mouvement des électrons au cours de l'approche de la molécule du site catalytique au niveau de l'atome de molybdène, de l'atome d'azote sur lequel a lieu l'attaque et du carbone, des calculs relatifs à l'occupation des O.A. des trois atomes ont été faits pour chacune des deux molécules entre 1.5 et 3Å. Les résultats de ces calculs ont été représentés sur les figures VII et VIII.

L'étude de ces figures montre que lorsque la molécule s'éloigne du site, l'atome de molybdène s'enrichit en électrons jusqu'à saturation, de même que l'atome d'azote, tandis que l'atome de carbone situé en α s'appauvrit électroniquement. En définitive, il se produit un déplacement des électrons du cycle riche en électrons vers le site catalytique initialement pauvre en électrons

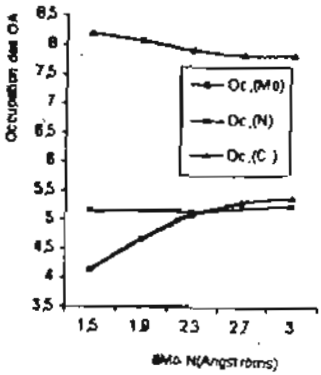


FIGURE VII : *Courbes d'occupation des OA dans le pyrolle*

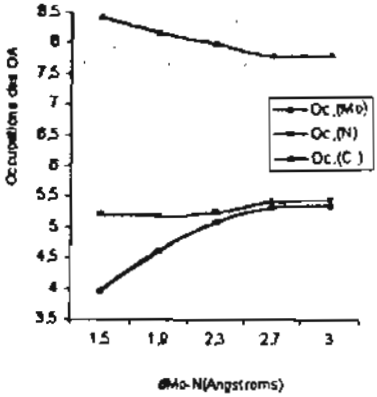
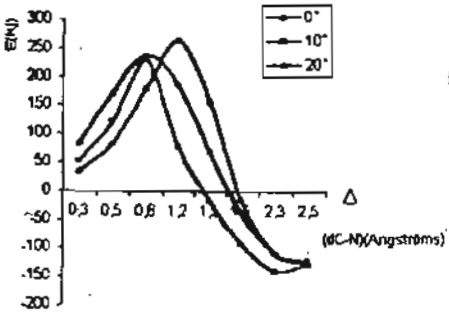


FIGURE VIII : *Courbes d'occupation des OA dans le parahydrazine*

III. 2 - Désazotation du pyrolle et du parahydrazine

La modélisation de l'élimination d'hétéroatomes de molécules aromatiques, c'est-à-dire la rupture de la liaison carbone-hétéroatome, sans l'intervention d'hydrogène a été proposée par des auteurs tels que Lipsch J. M. J., D. C. Mc Culloch et T. Okuhara et al.[12,13,14] et Joffre J. et al. [11]. Les premiers ont notamment étudié la désulfuration du thiophène aboutissant à la formation du butadiène sans l'hydrogénation préalable du cycle. Pour ce qui concerne le modèle de Joffre et al., il consiste à maintenir l'hétéroatome à une distance fixe du molybdène contenu dans le site et à éloigner le reste de la molécule du réactif suivant l'axe OZ jusqu'à la rupture de la liaison carbone-hétéroatome. C'est ce qui a été réalisé avec le pyrolle et le parahydrazine sur le site $MoS_3H_3^+$. La distance N-Mo choisie proche de la longueur de la liaison molybdène-azote était de 1.9Å. En ce qui concerne le pyrolle, les résultats montrent qu'à 0°, la rupture de la liaison C_α–N paraît plus difficile à obtenir qu'à 10 et 20°. Pour ce qui est du parahydrazine, la perte du premier atome d'azote met en jeu une énergie d'activation plus faible à 20 et 0° qu'à 10°. D'après les profils énergétiques obtenus (Fig. IX et X) les énergies d'activation relatives à l'hydrogénolyse de la liaison C_α–N sont d'environ 185 et 129 kj.mol^{-1} pour le pyrolle et le parahydrazine, respectivement. Pour la même molécule de pyrolle dans une géométrie horizontale à 0°, l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison C_α–N est d'environ 232 kj.mol^{-1}, ce qui donne par rapport à 10° un écart de 47 kj.mol^{-1}, quantité qui est loin d'être négligeable. Ceci montre que la rupture de la liaison C_α–N est d'autant plus facile à obtenir que l'énergie d'adsorption sur le site catalytique est plus basse.



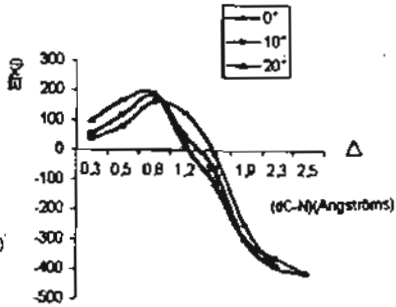


FIGURE IX : ***Désazotation du pyrolle sur le site $MoS_3H_3^+$***

FIGURE X : ***Désazotation du paradrazine sur le site $MoS_3H_3^+$***

IV - CONCLUSION

L'étude de l'adsorption et de la désazotation du pyrolle et du parahydrazine sur un site catalytique à base de molybdène à trois vacances de type $MoS_3H_3^+$ de Joffre a permis de comprendre qu'une molécule aromatique azotée, lorsqu'elle est adsorbée horizontalement par l'azote, avant qu'elle ne se sépare de l'azote adsorbé, forme avec le site un complexe stable. L'exemple du pyrolle et celui du parahydrazine ont donné une bonne illustration de la réorganisation interne du complexe réactif-catalyseur suivant des géométries propres à chaque composé impliqué dans la réaction. Ceci vient tout simplement du fait qu'il est plus difficile de détruire un système plus stable qu'un système moins stable. Les résultats obtenus en ce qui concerne la désazotation ont montré que meilleure est l'adsorption, difficile est la rupture de la liaison C_α–N. La différence de comportement entre le pyrolle et le parahydrazine met en évidence un fait bien connu sur le plan expérimental. En effet, en présence d'un même catalyseur, l'hydrogénolyse carbone-hétéroatome dans un cycle aromatique azoté, oxygéné ou soufré ne donne pas des résultats identiques d'une molécule à une autre surtout lorsqu'on étudie la cinétique des réactions d'hydrotraitement catalytiques[4].

BIBLIOGRAPHIE

[1] - MENSAH J.B., *J. Soc. Ouest Afr. Chim.* (2000) 009, 127-134

[2] - *Communication : 5e Journées Annuelles de la SOACHIM*, Niamey, 02-09 Août 1999

[3] - KWART H., KATZER J. et HORGAN J., J. Phys. Chem., (1982), 86, 2641

[4] - SAINT-ANDRE C., *Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1986

[5] - SUMMERVILLE R. H. et HOFFMANN R., J. Am. Chem. Soc. (1976), 98, 7240

[6] - KUBACEK P. et HOFFMANN R., *J. Am. Chem. Soc.* (1981),103, 4320

[7] - MINKINE V., SIMKINE B. et MINAEV R., *Théorie de la structure moléculaire*, Mir, Moscou, 1982

[8] - YOFFE A. D. Chem. Soc. Rev., (1976), 5, 51

[9] - CORDELL F. R. and BOGGS J. E., J. Mol. Struct. (1981), 85, 163-178-16

[10] - BAK B., HANSEN-NYGAAR L., RASTRUP-ANDERSEN J., J. Mol. Spect. (1958), 2, 361

[11] - JOFFRE J., LERNER D. A. et GENESTE P. , Bull. Soc. Chim. Belg., (1984), 93 , 831

[12] - GUILLEVIC J., LE MAROUILLE J.Y. et GRANDJEAN D., Acta Cristallographica, (1974) 30B, 114

[13] - LIPSCH J. M. G. et SCHUIT G.C.A. ,J. Catal., (1969), 69, 179

[14] - McCULLOCH D.C., Applied Industrial Catalysis, (1983), 1, 69

[15] - OKUHARA T. TANAKA K., J. Catal., (1977), 48, 229