

## **ETUDE HARTREE – FOCK DE LA DENITROGENATION CATALYTIQUE DE L'AZIRENE ET DE L'AZIRIDINE**

**Jean Baptiste Mensah\* ; Urbain Kuévi; Guy Yaolé Sylvain Atohoun**

*Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire (LA.C.THE.S.MO)  
FAST/Université d'Abomey-Calavi 03 BP 3409 Cotonou - Bénin*

(Reçu le 19/07/2006 – Accepté après corrections le 15/10/2007)

**Summary:** The azirene is the smallest heterocyclic molecule with three heavy atoms containing two carbon atoms and one nitrogen atom. The adsorption of this molecule independently of its relative stability has been carried out on the theoretical catalytic site based on molybdenum disulfide  $\text{MoS}_2$  with three vacancies of  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  type. The calculations have been performed using HF theory with Gaussian 98W program. The representative curves of adsorptive process presents a minimum corresponding to the optimised adsorptive geometry. From this optimised geometry, the breaking of carbon – nitrogen bond (C–N) process has been carried out with total relaxation of system. The end of this process is marked by the stabilisation of energy system. The result analysis showed the acetylene formation nearby complex formed of catalytic site and nitrogen atom coming from azirene molecule.

The same calculations have been also performed on aziridine molecule, hydrogenated derivative of azirene. At the end of the calculations, ethylene molecule was obtained nearby the same complex formed during the denitrogenation of azirene.

The population analysis of Mulliken on molybdenum atom of the site, the two carbon atoms and the nitrogen atom of the substrate has showed that the cleavage of the carbon – nitrogen bond is probably of homolytic type for the azirene and the heterolytic type for the aziridine. During the process the site geometry stay relatively stable witch is accordance with real hydro treating conditions.

**Keys words:** azirene, aziridine, acetylene, ethylene, Gaussian 98W, molybdenum disulphide, homolytic, heterolytic, Hartree-Fock, denitrogenation,  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  site

**Résumé :** L'azirène est la plus petite molécule hétérocyclique à trois atomes lourds contenant deux atomes de carbone et un atome d'azote. L'adsorption de cette molécule a été effectuée, indépendamment de sa stabilité relative, sur un site catalytique modélisé, basé sur le disulfure de molybdène, à trois vacances, de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ . Les calculs ont été effectués par la méthode itérative d'Hartree-Fock en utilisant le programme Gaussian 98W. La courbe représentative du processus d'adsorption présente un minimum correspondant à la géométrie d'adsorption optimisée. A partir de cette géométrie optimisée, le processus de coupure de la liaison carbone-azote (C–N) a été effectué avec la relaxation totale du système. La fin de ce processus est marquée par la stabilisation de l'énergie du système. L'analyse des résultats a révélé la formation de l'acétylène et d'un complexe composé du site catalytique et de l'atome d'azote provenant de la molécule d'azirène.

Les mêmes calculs ont été effectués avec l'aziridine qui est le dérivé hydrogéné de l'azirène. A la fin des calculs, la molécule d'éthylène a été obtenue à côté du même complexe formé lors de la dénitrogénéation de l'azirène.

L'analyse de populations de Mulliken effectuée au niveau de l'atome de molybdène du site, des deux atomes de carbone et de l'atome d'azote du substrat, a montré que la rupture de la liaison carbone-azote est probablement de type homolytique pour l'azirène et de type hétérolytique pour l'aziridine.

Au cours du processus la géométrie du site demeure relativement stable ce qui est en accord avec les conditions réelles d'hydrotraitement.

**Mots clés :** azirène, aziridine, acetylene, ethylene, Gaussian 98W, disulfure de molybdène, homolytique, hétérolytique, Hartree – Fock, dénitrogénéation, site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ .

---

\* Auteur de correspondance : [menfolben@yahoo.fr](mailto:menfolben@yahoo.fr)

## I. INTRODUCTION

Le processus d'hydrotraitement catalytique est une technique de purification du pétrole brut sous pression de dihydrogène, en présence de catalyseur et à température élevée <sup>[1]</sup>. La qualité des produits issus de ce processus est liée à la performance des catalyseurs. L'objectif principal des industriels du pétrole est d'avoir des catalyseurs de haute performance. Aussi bien les expérimentalistes que les théoriciens ne ménagent aucun effort pour résoudre ce problème qui est d'un intérêt économique certain. Dans cette perspective, outre la recherche des catalyseurs performants, la nature réelle des catalyseurs et le mécanisme de la rupture de la liaison carbone-hétéroatome préoccupent également les chercheurs. Aujourd'hui la modélisation des catalyseurs a fait beaucoup de progrès en ce qui concerne la recherche fondamentale. Beaucoup de catalyseurs sont des oxydes de métaux qui après traitement sous atmosphère du mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S à température élevée se transforment en sulfures utilisés dans le processus d'hydrotraitement <sup>[2-6]</sup>. Au nombre de ces catalyseurs on peut citer ceux basés sur le disulfure de molybdène MoS<sub>2</sub> <sup>[7-8]</sup>. Beaucoup de chercheurs s'accordent à admettre l'existence de site à la surface des catalyseurs où les molécules sont adsorbées avant leurs transformations [9]. Dans le cadre de la mise au point de site catalytique, un site à trois vacances basé sur le disulfure de molybdène de type MoS<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> a été modélisé et publié dans la littérature <sup>[10]</sup>. Dans les présents travaux, ce site a servi à effectuer une étude théorique de la réaction d'élimination de l'atome d'azote des molécules d'azirène et d'aziridine de formules C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N respectivement. Les géométries des systèmes ont été initialement optimisées. Le processus réactionnel simulé est caractérisé par deux étapes principales qui sont l'adsorption et la rupture des liaisons

carbone-azote. L'adsorption a consisté à approcher la molécule du site à partir d'une grande distance jusqu'à la minimisation de l'énergie de tout le système. La rupture de la liaison carbone-azote se caractérise par l'étirement de l'une des deux liaisons carbone - azote à partir de la géométrie optimisée du complexe site - substrat jusqu'à la rupture des deux liaisons carbone-azote dans la molécule. Dans tout le processus la coordonnée de réaction utilisée pour rendre compte des mécanismes probables de réactions est la longueur Mo<sub>site</sub>-N<sub>molécule</sub>.

## II. METHODOLOGIE

### 2.1. Méthodes Hartree-Fock et de fonctionnelle de densité

La méthode d'Hartree-Fock (HF) utilise comme fonction d'onde, la fonctionnelle de spin-orbitale <sup>[11,12]</sup>. L'énergie électronique de l'état fondamental est obtenue en appliquant le théorème de variation. Cette énergie s'écrit sous la forme :

$$E_{HF} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$$

où

V est l'énergie de répulsion nucléaire,  
P est la matrice de densité,

$\langle hP \rangle$  est la somme des énergies cinétique et potentiel d'un électron,

$\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$  est la répulsion électronique coulombienne classique,  
et  $-\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$  est l'énergie d'échange résultant de la nature quantique des électrons (fermion).

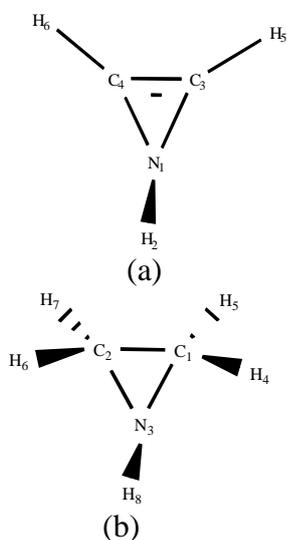
### 2.2 Programme de calcul et de dessins

Le programme de calcul utilisé est le logiciel Gaussian 98W <sup>[13]</sup> qui fait, entre autres, des calculs ab initio. La base choisie pour les calculs est lanl2dz qui prend en compte tous les atomes y compris

l'atome de molybdène du site catalytique. Les données du programme sont la géométrie, la multiplicité et la charge du système. Les calculs ont été effectués au Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire (LACTHESMO) au Département de Chimie, à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université d'Abomey-Calavi au Bénin.

### 2.3 Géométries des systèmes

A partir de données géométriques obtenues avec les logiciels ChemDraw Ultra 6.0 et Chem3D Ultra 6.0, les géométries de l'azirène et de l'aziridine (figure 1) [14] ont été optimisées.



**Figure 1 :** Molécules de l'azirène (a) et de l'aziridine (b)

Les paramètres géométriques obtenus sont consignés dans les tableaux I et II. En ce qui concerne le site catalytique  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ , les paramètres géométriques, optimisés dans des travaux antérieurs sont consignés dans le tableau III.

**Tableau I :** Géométrie optimisée de l'azirène

Valeurs	Paramètres
Distances (Å)	
1.011	$\text{N}_1\text{H}_2$
1.536	$\text{N}_1\text{C}_3$
1.535	$\text{N}_1\text{C}_4$
1.059	$\text{C}_3\text{H}_5$
1.059	$\text{C}_4\text{H}_6$
Angles (°)	
110.84	$\text{H}_2\text{N}_1\text{C}_3$
156.14	$\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_5$
65.38	$\text{N}_1\text{C}_3\text{C}_4$
156.05	$\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_6$
137.86	$\text{N}_1\text{C}_3\text{H}_5$
Dièdres (°)	
259.98	$\text{C}_4\text{C}_3\text{N}_1\text{H}_2$
168.67	$\text{H}_5\text{C}_3\text{C}_4\text{N}_1$
191.23	$\text{H}_6\text{C}_4\text{C}_3\text{N}_1$
-131.717	Energie ( hartree )

**Tableau II :** Géométrie optimisée de l'aziridine

Paramètres	Valeurs
Distances (Å)	
$\text{C}_1\text{C}_2$	1.500
$\text{C}_1\text{N}_3$	1.479
$\text{C}_2\text{N}_3$	1.479
$\text{C}_1\text{H}_4$	1.074
$\text{C}_1\text{H}_5$	1.071
$\text{C}_2\text{H}_6$	1.071
$\text{C}_2\text{H}_7$	1.074
$\text{N}_3\text{H}_8$	1.002
Angles (°)	
$\text{C}_2\text{C}_1\text{N}_3$	59.53
$\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_5$	119.97
$\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_6$	119.97
$\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_4$	118.10
$\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_7$	118.09
$\text{C}_1\text{N}_3\text{H}_8$	115.71
$\text{N}_3\text{C}_1\text{H}_5$	115.10
$\text{N}_3\text{C}_1\text{H}_4$	118.77
Dièdres (°)	
$\text{H}_4\text{C}_1\text{C}_2\text{N}_3$	-108.59
$\text{H}_5\text{C}_1\text{C}_2\text{N}_3$	103.23
$\text{H}_6\text{C}_2\text{C}_1\text{N}_3$	-103.23
$\text{H}_7\text{C}_2\text{C}_1\text{N}_3$	108.59
$\text{H}_8\text{N}_3\text{C}_1\text{C}_2$	-106.45
Energie ( hartree )	-132.985

**Tableau III :** Géométrie optimisée du site MoS<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>

Paramètres	Valeurs
<u>Distances (Å)</u>	
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	2.311
Mo <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	2.286
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	2.268
S <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.359
S <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.359
S <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	1.352
<u>Angles (°)</u>	
S <sub>3</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	100.99
S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	113.26
H <sub>5</sub> S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub>	101.94
H <sub>6</sub> S <sub>3</sub> Mo <sub>1</sub>	103.15
H <sub>7</sub> S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub>	113.70
<u>Dièdres (°)</u>	
S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	110.09
H <sub>5</sub> S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	205.44
H <sub>6</sub> S <sub>3</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	247.06
H <sub>7</sub> S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	243.64
Energie ( hartree )	-97.926

### 2.3. Modélisation de l'adsorption et de la rupture de la liaison carbone–azote

L'adsorption a consisté à disposer le site dans une position fixe par rapport au substrat. Le substrat est disposé au départ de telle manière que les atomes Mo<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, H<sub>5</sub>, N<sub>8</sub> et H<sub>9</sub> soient dans le même plan. La variable de calcul est la distance Mo–N. Aux environs de 2 Å tout le système a été relaxé ; ce qui permet d'obtenir la distance Mo–N du complexe site–réactif dans sa géométrie optimisée.

En ce qui concerne la coupure carbone–azote, on procède à l'étirement d'une des liaisons carbone–azote en relaxant tout le reste du système et ce jusqu'à l'extrusion de l'atome d'azote avec l'atome d'hydrogène qu'il porte et sa fixation sur le site.

## III. RESULTATS

### 3.1. Molécule de l'azirène

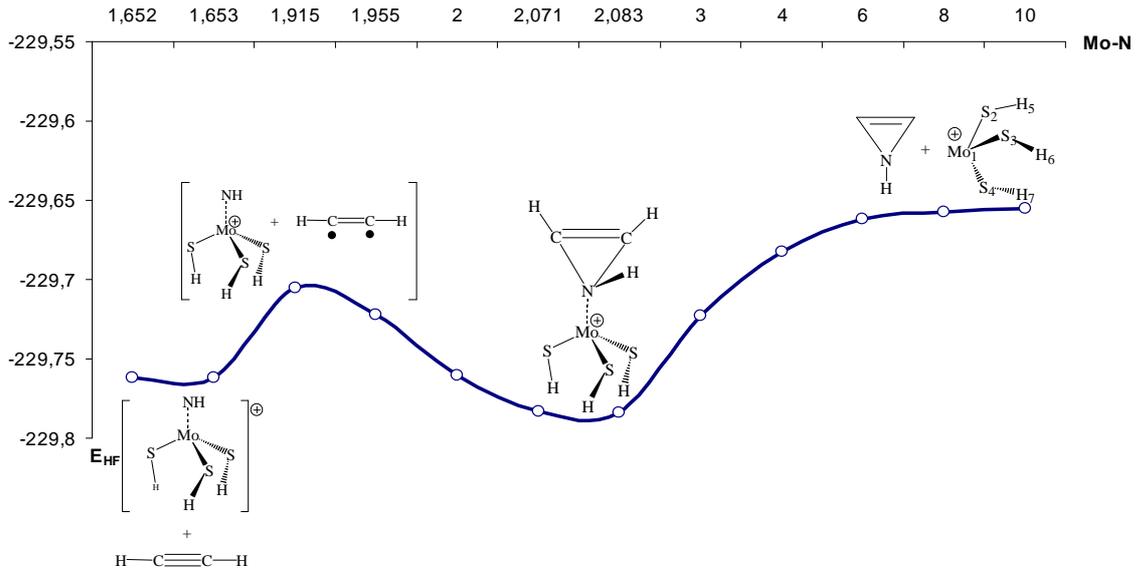
L'approche de la molécule du site a commencé à partir de 10 Å, distance à partir de laquelle l'énergie de tout le

système est égale à la somme des énergies du site et de la molécule d'azirène. Dans la géométrie d'adsorption optimisée, la distance Mo–N est de 2.083 Å, distance proche de celles publiées dans la littérature [15,16]. Le profil énergétique correspondant à ce processus est donné (figure 2). Le minimum de la courbe correspond à la géométrie optimisée du complexe site–molécule. L'énergie d'adsorption est de -229,784 hartrees. Les paramètres géométriques relatifs au complexe optimisé sont donnés tableau 4

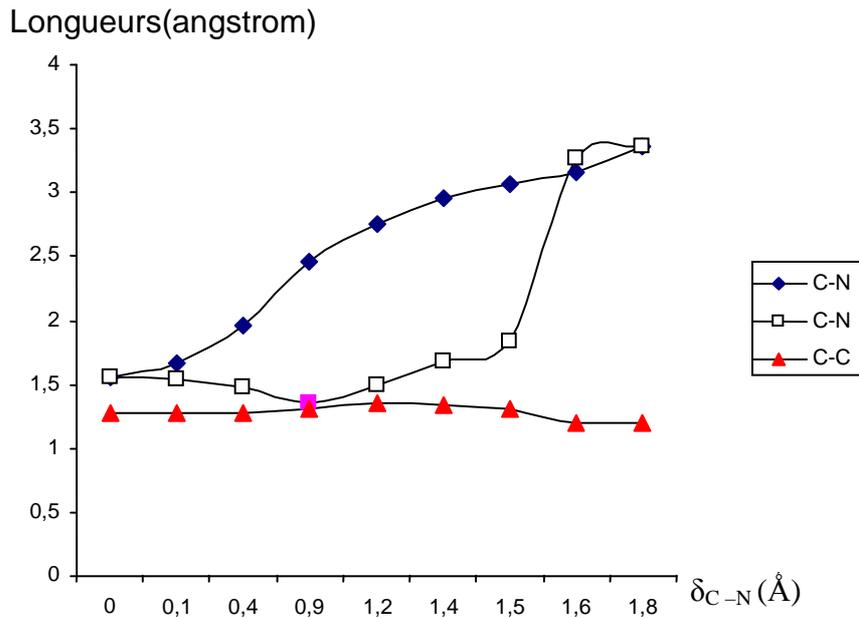
**Tableau IV :** Géométrie optimisée du complexe MoS<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> - Azirène

Paramètres	Valeurs
<u>Distances (Å)</u>	
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	2.322
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	2.310
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	2.321
Mo <sub>1</sub> N <sub>8</sub>	2.083
N <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	1.006
C <sub>10</sub> C <sub>11</sub>	1.270
C <sub>10</sub> N <sub>8</sub>	1.562
C <sub>11</sub> N <sub>8</sub>	1.561
<u>Angles (°)</u>	
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	105.54
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	111.12
S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	109.15
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> N <sub>8</sub>	107.71
S <sub>5</sub> Mo <sub>1</sub> N <sub>8</sub>	112.35
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	104.82
Mo <sub>1</sub> N <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	121.33
S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> N <sub>8</sub>	110.76
N <sub>8</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub>	65.99
<u>Dièdres (°)</u>	
S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	-10.66
S <sub>5</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	-128.84
C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> N <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	246.37
C <sub>10</sub> N <sub>8</sub> H <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	-101.65
N <sub>8</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	107.70
Energie ( hartree )	-229.784

Lorsqu'on compare les données des tableaux 1 , 3 et 4, on peut constater qu'au cours de l'adsorption de l'azirène sur le site MoS<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, les géométries des deux entités n'ont pas sensiblement varié.



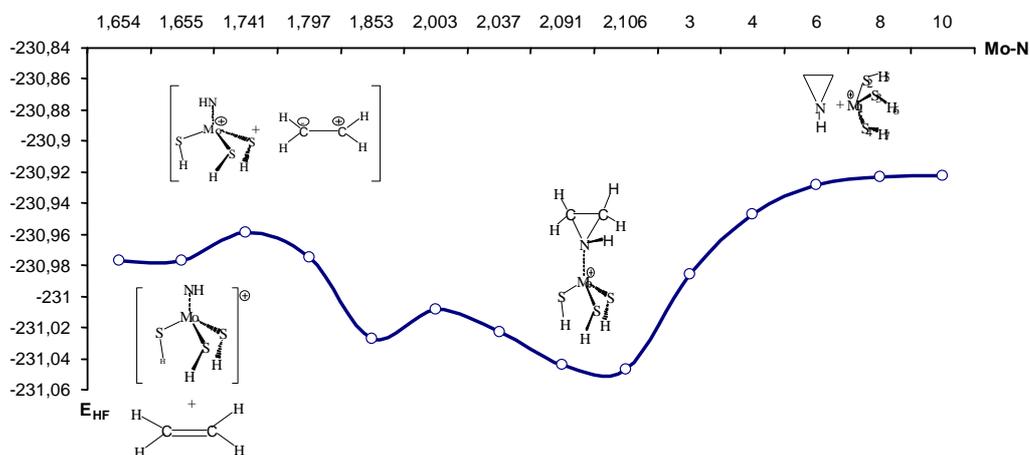
**Figure 2 :** Chemin réactionnel de la dénitrogénéation de l'azirène sur  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$



**Figure 3 :** Variations des longueurs des liaisons de l'azirène en fonction de l'allongement  $\delta_{\text{C-N}}$  de la liaison C-N étirée

En ce qui concerne le processus de la dénitrégenation, la partie du chemin réactionnel qui l'illustre passe par un maximum qui correspond au point de rupture de la liaison C–N (figure 2).

A partir de la même distance de 10 Å, l'approche de l'aziridine a été réalisée et les calculs ont montré qu'à cette distance, l'interaction entre les deux entités est quasiment nulle.



**Figure 4 :** Chemin réactionnel de la dénitrégenation de l'aziridine sur  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$

Les paramètres géométriques ayant subi une variation sensible sont ceux de l'azirène. Il s'agit en l'occurrence des longueurs des liaisons C–N et C–C (figure 3). La longueur de la liaison C–N non étirée, après avoir diminué de 1.562 Å à 1.357 Å, soit de 13% environ, a subi un accroissement régulier pour atteindre 3.365 Å au moment où la liaison étirée a atteint une longueur de 3.362 Å, ce qui indique une extrusion totale de l'azote de la molécule d'azirène. Pour ce qui est de la longueur de la liaison C–C, on constate un léger accroissement suivi d'une diminution et d'une stabilisation aux environs de 1.204 Å. Cette valeur correspond à la longueur de la liaison C–C contenue dans la molécule d'acétylène. Les paramètres géométriques de l'acétylène produit, hormis la triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , sont du même ordre de grandeur que ceux connus expérimentalement en Hartree-Fock [17,18].

La distance Mo–N correspondant à la géométrie d'adsorption optimisée est de 2.106 Å, distance conforme à celles publiées dans la littérature [15,16]. L'énergie correspondant au minimum de la courbe d'adsorption est de -231.047 hartree (figure 4). Cette figure présente un second minimum. A ce niveau l'énergie du système chute de 0.0189746 hartree (11.91 kcal.mol<sup>-1</sup>).

Cette légère baisse d'énergie du système serait probablement due à la rupture d'une des liaisons C–N ( $\text{C}_{12}\text{-N} = 2.9368$  Å) au niveau de la molécule qui a une stabilité relativement grande. L'accroissement d'énergie qui s'en est suivi traduit la poursuite de la perturbation du système devant conduire à la rupture de la deuxième liaison C–N.

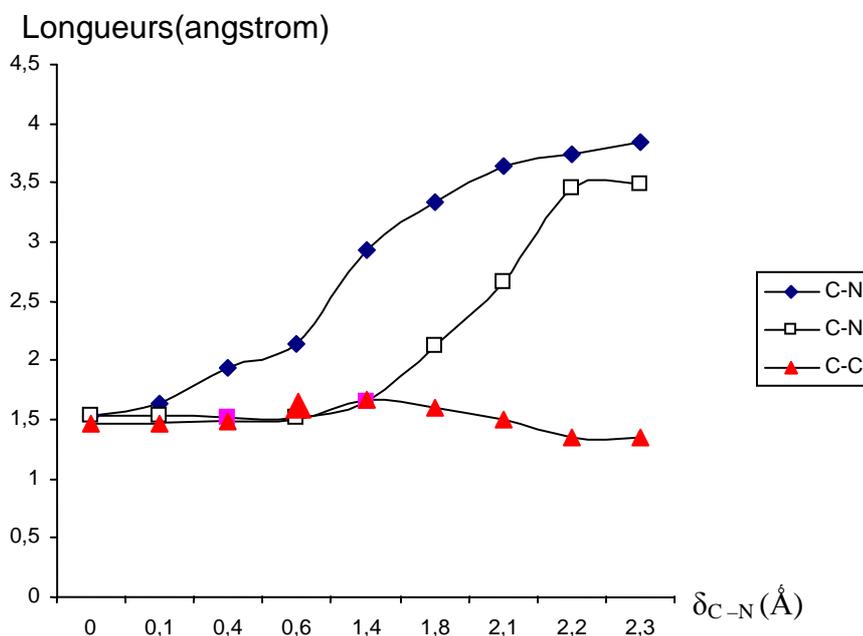
Les paramètres géométriques relatifs au complexe site–molécule optimisé sont donnés dans le Tableau V.

### 3.2. Molécule de l'aziridine

**Tableau V** : Géométrie optimisée du complexe  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  - Aziridine

Paramètres	Valeurs
<u>Distances (Å)</u>	
$\text{Mo}_1\text{S}_2$	2.306
$\text{Mo}_1\text{S}_4$	2.320
$\text{Mo}_1\text{S}_5$	2.320
$\text{Mo}_1\text{N}_8$	2.106
$\text{N}_8\text{H}_9$	1.005
$\text{C}_{10}\text{C}_{11}$	1.468
$\text{C}_{10}\text{N}_8$	1.537
$\text{C}_{11}\text{N}_8$	1.537
<u>Angles (°)</u>	
$\text{S}_2\text{Mo}_1\text{S}_4$	109.86
$\text{S}_2\text{Mo}_1\text{S}_5$	109.91
$\text{S}_4\text{Mo}_1\text{S}_5$	115.21
$\text{S}_2\text{Mo}_1\text{N}_8$	93.34
$\text{S}_5\text{Mo}_1\text{N}_8$	113.09
$\text{Mo}_1\text{S}_2\text{H}_3$	108.43
$\text{Mo}_1\text{N}_8\text{C}_{10}$	125.23
$\text{S}_4\text{Mo}_1\text{N}_8$	113.33
$\text{N}_8\text{C}_{10}\text{C}_{11}$	61.48
$\text{H}_9\text{N}_8\text{C}_{10}$	112.66
$\text{Mo}_1\text{N}_8\text{H}_9$	112.98
<u>Dièdres (°)</u>	
$\text{S}_4\text{Mo}_1\text{S}_2\text{H}_3$	163.86
$\text{S}_5\text{Mo}_1\text{S}_2\text{H}_3$	-63.92
$\text{C}_{11}\text{C}_{10}\text{N}_8\text{H}_9$	-103.11
$\text{C}_{10}\text{N}_8\text{H}_9\text{S}_2$	211.14
$\text{N}_8\text{Mo}_1\text{S}_2\text{H}_3$	180.04
Energie ( hartree )	-231.047

l'aziridine au cours de ce processus est donnée (figure 5).



**Figure 5** : Variations des longueurs des liaisons de l'aziridine en fonction de l'allongement  $\delta_{\text{C-N}}$  de la liaison C-N étirée

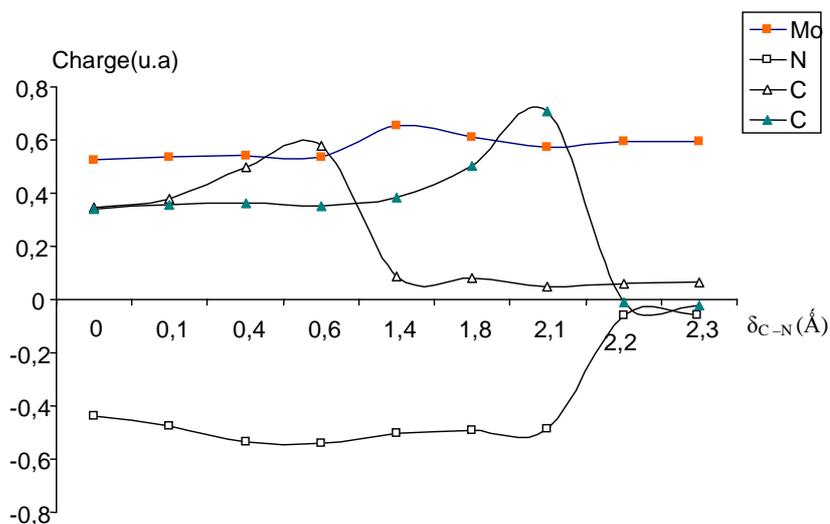
Au cours du processus d'adsorption de l'aziridine, les paramètres géométriques de la molécule ont très peu varié. Il en est de même du site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ . Une analyse comparative des données des tableaux II, III et V montre que lors de la phase de dénitrégation à partir de la géométrie d'adsorption optimisée, l'énergie du système a connu une augmentation au début suivie d'une baisse sensible qui, après analyse, est le résultat du passage du système sur une faible fréquence positive. A partir de ce deuxième minimum, l'énergie a augmenté jusqu'à atteindre un maximum (-230.959 hartrees) avant de diminuer pour se stabiliser aux environs de -230.997 hartrees (figure 4). L'évolution des paramètres géométriques de

Au niveau de la liaison C–N non soumise à l'étirement, on constate une légère baisse au début suivie d'un accroissement continu jusqu'à la rupture totale des deux liaisons C–N (3.837 Å et 3.488 Å). En ce qui concerne la longueur de la liaison C–C un léger accroissement a été observé suivi d'une diminution et stabilisation à 1.340 Å, longueur propre de la liaison C–C dans la molécule d'éthylène. Les données géométriques du produit formé obtenues en Hartree-Fock sont du même ordre de grandeur que celles connues de la molécule d'éthylène [18, 19].

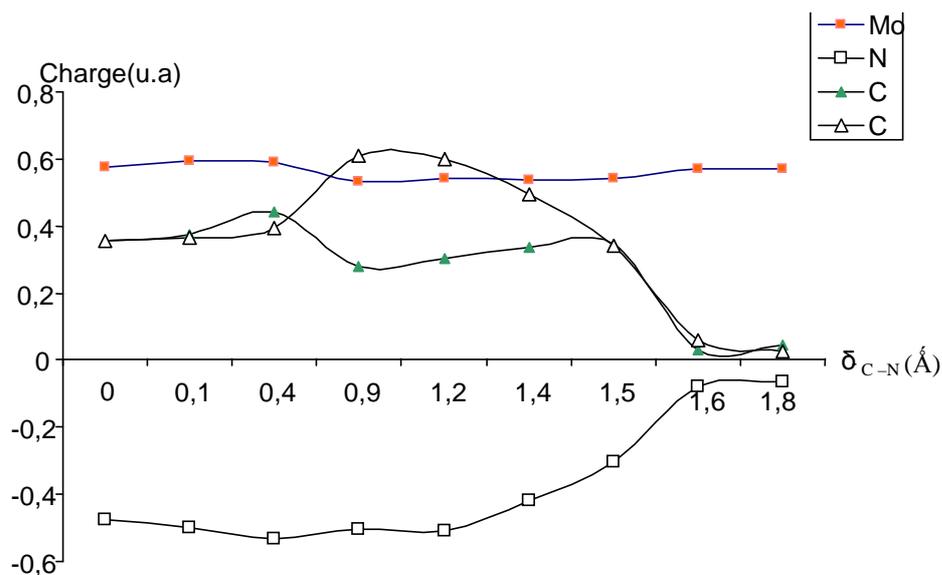
L'observation du spectre de vibrations de valence au niveau des minima et des maxima a révélé que le produit de la réaction contient une double liaison C=C (Tableau VI).

**Tableau VI** : Fréquences de vibration observées

	Minima			Maxima		Bandes d'adsorption [19]
Mo-N(Å)	2.091	1.853	1.655	2.003	1.741	C-C,C-N :1300-800 C=C : 900-1500 C-H,N-H: 3800-2700
Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	944-1271	816-1290	966-1181	815-1229	859-1065	
	1507,1525	1513-1623	1623-1759	1629-1683	1600-1643	
	3180-3488	3137-3575	3187-3317	3194-3525	3093-3564	



**Figure 6** : Variations des charges de Mulliken sur Mo<sub>site</sub>, C<sub>azirène</sub> et N<sub>azirène</sub> au cours de la dénitrégation en fonction de l'allongement  $\delta_{C-N}$  de la liaison C-N étirée.



**Figure 7** : Variations des charges de Mulliken sur Mo<sub>site</sub>, C<sub>aziridine</sub> et N<sub>aziridine</sub> au cours de la dénitrégation en fonction de l'allongement  $\delta_{C-N}$  de la liaison C-N étirée

Les données du tableau VI attestent, de la présence de liaisons C-C et C-N dans la région de plus faible énergie du système. Au niveau du deuxième minimum, on observe une valeur de fréquence entre 1513 et 1623  $\text{cm}^{-1}$  traduisant la présence d'une liaison C-C même si dans cette géométrie sa longueur est supérieure à la valeur normale d'une simple liaison C-C (1.68 Å). Ce qui pourrait expliquer l'apparition de ce deuxième minimum est la perte d'énergie momentanée du système suite à la rupture d'une des deux liaisons C-N qui s'est produite précisément en ce point. Ceci n'a pas été observé sur l'azirène qui est moins stable que l'aziridine.

### 3.3. Mécanismes probables de la dénitrogénéation de l'azirène et de l'aziridine

Au cours du processus de rupture de la liaison C-N, l'analyse de populations de Mulliken a été effectuée au niveau de l'atome de molybdène du site, des deux atomes de carbone et de l'atome d'azote des deux molécules, respectivement (figures 6 et 7).

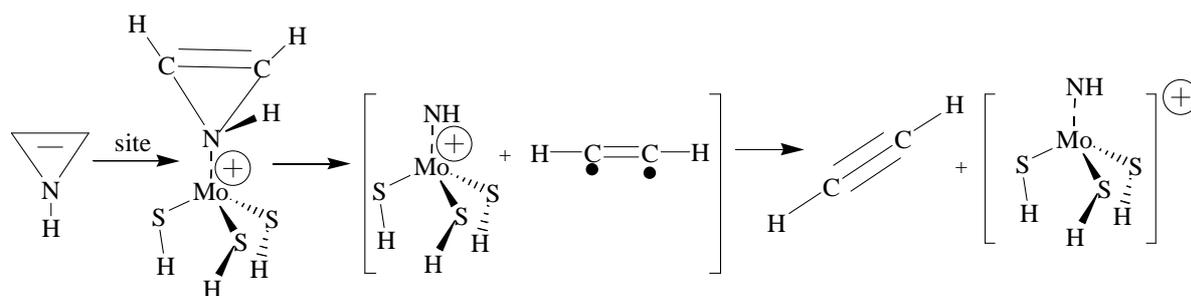
Nous constatons qu'à l'état de transition, les deux atomes de carbone de l'azirène portent des charges très proches de signe positif ; ce qui laisse penser à une rupture homolytique d'où la proposition de schéma réactionnel de la figure 10.

Pour ce qui concerne l'aziridine, il est probable qu'une rupture hétérolytique se soit produite entre les deux atomes de carbone et l'azote puisque les charges des atomes de carbone à l'état de transition sont différentes et de signes opposés d'où la proposition du schéma réactionnel de la figure 11.

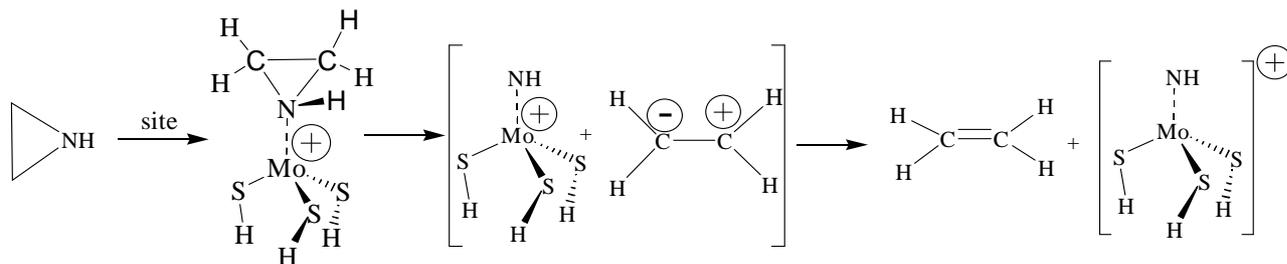
### IV. CONCLUSION

Les résultats numériques de nos travaux ont montré que :

- la dénitrogénéation de l'azirène et de l'aziridine sont possibles en présence du disulfure de molybdène comme catalyseur.
- les "énergies d'activation" sont de 0.0878 hartree (55.095  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) et 0.079 hartree (49.573  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) respectivement pour l'aziridine et l'azirène, ce qui traduit la difficulté de rupture de la liaison C-N dans l'aziridine par rapport à l'azirène.



**Figure10** : Schéma réactionnel probable de la dénitrogénéation de l'azirène sur MoS<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>



**Figure11** : Schéma réactionnel probable de la dénitrogénéation de l'aziridine sur MoS<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>

- la rupture C–N n'est pas gouvernée par le même processus dans les deux molécules. A partir de l'analyse de populations de Mulliken, la rupture C–N semble être de type homolytique pour l'azirène et de type hétérolytique pour l'aziridine.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] VRINAT M. L., *Appl. Catal.*, 1983, 6, 137.
- [2] DELANNAY F., *Appl. Catal.*, 1985, 16, 135-152.
- [3] DAAGE M., CHIANELLI R. R., *J. Catal.*, 1994, 149, 414
- [4] PENG Y., MENG Z., ZHONG C., LU J., YU W., YANG Z., QIAN Y., *J. Solid State Chem.*, 2001, 159, 170.
- [5] MATSUBAYASHI N., SHIMADA H., IMAMURA M., YOSHIMURA Y., NISHIJIMA A., CALAIS C., GEANTET C., *J. Synchrotron Rad.*, 1999, 6, 428-429.
- [6] LEDENTU V., DONG W., SAUTET P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2000, 122, 1796-1801.
- [7] PORTEFAIX J. L., BREYSSE M., CATTENOT M., FRETY R., LACROIX M., VRINAT M. L., *Polyhedron*, 1986, 5, 229-232.
- [8] ELTZNER W., BREYSSE M., LACROIX M., VRINAT M., *Polyhedron*, 1986, 5, 203-210.
- [9] LIPSCH J. M. J. G., SCHUIT G. C. A., *J. Catal.*, 1969, 69, 179.
- [10] JOFFRE J., GENESTE P., LERNER D. A., *J. Catal.*, 1986, 97, 543.
- [11] DAVID SHERRIL C., School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, June 2000.
- [12] RIVAIL J. L., *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. InterEditions/Editions du CNRS, 1994, Paris.
- [13] GAUSSIAN 98 ( Revision A.1 ), FRISCH M. J., TRUCKS G. W., SCHLEGEL H. B., SCUSERIA G. E., ROBB M. A., CHEESEMAN J. R., ZAKRZMESKI V. G., MONTGOMERY J. A., 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., PETERSON G. A., AYALA P. Y., CUIQ Q., MOROKUMA K., MALICK D. K., RABUCK A. D., RAGHAVACHARI K., FORESMAN J. B., CIOŚLOWSKI J., ORTIZ J. V., STEFANOV B. B., LIU G., LIASHENKO A., PISKORZ P., KOMAROMI I., 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. G., CHEN W., WONG M. W., ANDRES J. L., HEAD-GORDON M., REPLOGLE E. S. and POPLE J. A., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [14] CLARK, DAVID THOMAX, Univ. Durham, UK. *Theoretica Chimica Acta*, 1969, 15(3), 225-34.
- [15] BART J. C. J., GIORDANOV N., *Gaz. Chim. Ital.*, 1979, 109, 73.
- [16] BART J. C. J., RAGAINI V., Proceedings, Climax Third International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum ( BARRY H.F. and MITCHELL P.C.H. Eds), Climax Molybdenum Co. Ann. Arbor, Michigan, 1979.
- [17] SIERRAALTA A. and RUETTE F., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 1996, 109, 227-238.
- [18] BADER R. F. W., *Atoms in molecules: a Quantum Theory*, Clarendon Press, 1990, Oxford.
- [19] SILVERSTEIN R.M. and al., *Spectrometric identification of organic compounds*, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley and Sons, Inc, 1991, New-York, 93.