

UNIVERSITE D'ABOMEY – CALAVI

FACULTE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES



FORMATION DOCTORALE
CHIMIE ET APPLICATIONS

THESE

Numéro d'ordre : 08-08/FDCA/FAST/UAC

Présentée à l'Université d'Abomey-Calavi pour obtenir le Diplôme de

DOCTORAT

Spécialité : Chimie Structurale et Réactivité

**APPROCHE THEORIQUE DES REACTIONS
D'HYDROTRAITEMENT ET D'HYDROHALOGENATION
CATALYTIQUES DE L'OXIRENE, DU 1H-AZIRENE ET DE
LEURS DERIVES**



Par

Urbain Amah KUEVI

Soutenue le 28 Novembre 2008 devant le Jury composé de :

Président : Professeur Yao Thomas N'GUESSAN

Membres : Professeur Dominique K. SOHOUNHLOUE
Professeur Coffi AZANDEGBE ENI
Professeur Jean-Baptiste MENSAH (Directeur)

Rapporteurs : Professeur Yao Thomas N'GUESSAN
Professeur Walkimar J. de M. CARNEIRO
Professeur Dominique K. SOHOUNHLOUE

DEDICACE

Je dédie ce travail :

-à la Sainte Trinité,

-à la mémoire de Jonas Ayité KOUÉVI, mon cher père-

-à la mémoire de Christine Kossiwa de SOUZA, ma mère.

-à celle qui a le plus subi le poids de mes absences à ses côtés pour raison de recherches,

-à tous les membres de ma famille,

-à l'émancipation éthique et scientifique de ma patrie, la République du

Bénin

REMERCIEMENTS

La présente thèse de doctorat a été préparée au Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire (LACTHESMO), une composante de la Formation Doctorale Chimie et Applications de l'Université d'Abomey-Calavi.

Je me dois d'exprimer de profonds remerciements à Monsieur Folly Jean-Baptiste MENSAH, Maître de Conférences à l'Université d'Abomey-Calavi pour le dévouement, l'abnégation, la rigueur scientifique considérablement louables dont il a fait montre dans la direction de la présente thèse.

Mes remerciements vont à Monsieur Yao Thomas N'GUESSAN, Professeur titulaire, Directeur du Laboratoire de Chimie Organique Structurale de l'Université de Cocody en Côte d'Ivoire ; il m'a fait l'honneur d'accepter de faire un rapport sur les présents travaux et de présider le jury de soutenance de ma thèse.

Je m'en voudrais de ne pas remercier vivement Messieurs Dominique K. SOHOUNHLOUE, Professeur Titulaire en Chimie Physique à l'Université d'Abomey-Calavi, Directeur du Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée, (LERCA), Directeur Pédagogique de la Formation Doctorale Chimie et Applications et José Walkimar de M. CARNEIRO, Professeur à l'Universidade Federal Fluminense, Inorganic Chemistry, Niteroi, Brazil, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'en être les rapporteurs.

Que le professeur Coffi AZANDEGBE ENI, Chef du département de Chimie reçoive mes sincères remerciements ; il m'a fait l'insigne honneur d'accepter de faire partie du jury de soutenance de ma thèse.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes sincères reconnaissances à Monsieur Mansourou MOUDACHIROU, Professeur titulaire et Directeur Scientifique de la Formation Doctorale Chimie et Applications pour son dévouement constant à la cause de la formation de grande qualité scientifique.

Je ne saurais oublier de manifester une fois encore mes profondes reconnaissances à l'égard du Professeur Sergueï Léonovitch KUZNIETSOV, Chercheur à l'Institut de Chimie Générale et Minérale près l'Académie des Sciences de Russie et à l'égard du Professeur Natalia Yakoblèvna YECINA, Enseignante à la chaire de Chimie Minérale et Analytique de l'Université Russe de l'Amitié des Peuples (Moscou) ; je leur dois mon orientation vers les calculs quanta-chimiques et mes premiers pas dans ce domaine; c'était lors de la préparation du Master.

Je ne puis m'empêcher d'adresser les civilités de tout mon cœur à mes sympathiques condisciples du LACTHESMO ; ils ne m'ont pas marchandé leurs précieuses contributions tout au long de la préparation de la présente thèse. Je veux ainsi nommer :

- Docteur Yacolé Guy ATOHOUN,
- Monsieur Assongba Gaston KPOTIN,
- Madame Alice KPOTA HOUNGUE

Je trouve ici l'occasion de formuler mes profonds remerciements aux collègues membres de mon groupe de rédaction, l'**A**ssociation des **R**édacteurs de **M**anuels **S**colaires (AReMS) : ils m'ont toujours compris chaque fois que je devais m'absenter des réunions de travail au profit de ma présence au laboratoire.

Mes recherches m'ont éloigné d'amis et parents ; ils m'ont tous compris. Je les remercie vivement. Mes disponibilités vont maintenant se rétablir.

AVANT PROPOS

• Une partie des travaux présentés dans la présente thèse a fait l'objet de trois publications :

1- MENSAH J.-B. et KUEVI U.A., J.Rech. Sci. Univ. Lomé (Togo), 2006, 8(1), 1-8.

2- J.B. MENSAH, U.KUEVI, G.Y.S.ATOHOUN, J. Soc., Ouest-Afr.Chim.2007, 024, 35-44.

3- J.B. MENSAH and U. KUEVI, Bull. Chem. Soc. Ethiop.2008, 22(1), 1-9.

• Les travaux sur l' «Hydrogénation du 2H-azirène par le tétrahydure d'aluminium lithium (LiAlH_4) en présence du palladium » et sur l' « Hydrochloruration de l'époxypropane en présence de AlCl_3 » ont été exposés respectivement aux 10^e et 11^e Journées de la Société Ouest-Africaine de Chimie.

• Les travaux concernant l'oxirène et l'oxirane ont fait l'objet d'une communication à la XII^{ème} Conférence Internationale sur les Aspects Théoriques de la Catalyse (ICTAC-12) sous le thème « The theoretical study of the reactivity of the oxirene and the oxirane ».

Table des matières

Introduction Générale	11
PREMIERE PARTIE : GENERALITES.....	16
Chapitre 1 : Réactions d'hydrotraitement catalytique.....	17
1.1 Introduction.....	18
1.2 Catalyseurs d'hydrotraitement.....	19
1.3 Réactions d'hydrodénitrogénéation.....	23
1.4 Réactions d'hydrodésoxygénation.....	24
1.5 Conclusion.....	25
Chapitre 2 : Réactions d'hydrohalogénéation.....	26
2.1 Introduction.....	27
2.2 L'hydrohalogénéation de quelques cyclanes et hétérocycles.....	27
2.3 Conclusion.....	30
Chapitre 3 : Méthodologie.....	31
3.1 Introduction.....	32
3.2 Méthodes de calculs.....	33
3.3 Conclusion.....	35

DEUXIEME PARTIE : MODELISATION DE REACTIONS D'HYDROGENATION, D'HYDROHALOGENATION ET DE COUPURE CARBONE-HETEROATOME DE MOLECULES HETEROCYCLIQUES A TROIS ATOMES LOURDS CONTENANT L'AZOTE ET L'OXYGENE.....	36
Introduction.....	37
Chapitre 4 : Hydrogénation catalytique du 1H-azirène, de l'oxirène et de leurs dérivés.....	40
4.1 Introduction.....	41
4.2 La molécule du 1H-azirène.....	41
4.2.1 Géométrie de la molécule.....	41
4.2.2 Hydrogénation du 1H-azirène en présence de PdCl ₂	43
4.2.3 Hydrogénation du 1H-azirène en présence de AlCl ₃	52
4.2.4 Hydrogénation du 1H-azirène en présence de ZnCl ₂	61
4.3 Hydrogénation du 2H-azirène par du tétrahydure d'aluminium lithium en présence du palladium.....	71
4.4 Hydrogénation du 2-méthyl-1H-azirène en présence du chlorure de zinc.....	80
4.5 La molécule d'oxirène.....	88
4.5.1 Hydrogénation sur le site MoS ₃ H ₃ ⁺	91
4.5.2 Hydrogénation sur le site WS ₃ H ₃ ⁺	92
4.5.3 Analyse des résultats.....	93

4.6 Hydrogénation de la molécule d'oxirane (époxyéthane) en présence du chlorure d'aluminium.....	104
4.7 Hydrogénation de l'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium.....	114
4.8 Conclusion.....	121
Chapitre 5 : Hydrohalogénéation du 1H-azirène, du 2-méthyl-1H-azirène et de l'époxypropane.....	124
5.1 Introduction.....	125
5.2 La molécule du 1H-azirène.....	128
5.2.1 Hydrochloruration du 1H-azirène en présence du $AlCl_3$	128
5.2.2 Hydrochloruration du 1H-azirène en présence du $ZnCl_2$	136
5.2.3 Hydrobromuration du 1H-azirène en présence de $AlCl_3$	142
5.2.4 Hydroioduration du 1H-azirène en présence de $AlCl_3$	148
5.3 Hydrochloruration du 2-méthyl-1H-azirène en présence de $ZnCl_2$	154
5.4 Hydrochloruration de l'époxypropane en présence de $AlCl_3$	160
5.5 Hydrobromuration de l'époxypropane en présence de $AlCl_3$	167
5.6 Conclusion.....	174
Chapitre 6: Réactions de coupure carbone-hétéroatome dans le 1H-azirène, l'oxirène et leur dérivé saturé.....	175
6.1 Introduction.....	176
6.2 Réactions de désoxygénation de l'oxirène et de l'oxirane.....	176
6.2.1 La molécule d'oxirène.....	176
6.2.2 La molécule d'oxirane.....	182

6.3 Réactions de dénitrogénéation du 1H-azirène et de l'aziridine.....	188
6.3.1 La molécule du 1H-azirène.....	188
6.3.2 La molécule d'aziridine.....	193
6.4 Conclusion.....	199
Conclusion Générale	201
Bibliographie.....	204

INTRODUCTION GENERALE

L'humanité connaît le pétrole depuis des civilisations suffisamment lointaines. Dès le XVIII^e siècle, le pétrole lampant est utilisé pour éclairer les maisons et les rues ; avec l'apparition au XIX^e siècle du moteur à explosion, le pétrole devient source de carburant pour divers moyens de transport et autres moteurs.

De nos jours, le pétrole est la principale source d'énergie dans le monde ; aussi est-il utilisé comme matière première dans l'industrie chimique où il donne des matières plastiques, du caoutchouc, des fibres artificielles, des agents tensio-actifs, des engrais, des pesticides et même des protides. L'intérêt accru que suscite le pétrole en sa qualité de matière première pour la synthèse organique est à l'origine d'études approfondies de sa composition et de ses propriétés, à l'origine aussi de la mise au point de différents procédés de traitement.

Parmi les composants du pétrole brut on trouve des hydrocarbures oxygénés, azotés, et soufrés. Bien que présents parfois en quantité très infime dans le pétrole, leur combustion génère des produits toxiques, sources de pollution de l'environnement.

Dans le but d'améliorer la qualité des produits finis et de minimiser le taux de pollution de l'atmosphère par les gaz d'échappement de différents moteurs, il s'avère nécessaire de mettre au point des procédés, de plus en plus performants de traitement du pétrole brut. Pour ce faire, une fois la partie solide du pétrole brut et le gaz naturel séparés de la partie liquide, on soumet cette dernière à un traitement en présence de catalyseurs généralement à base de métaux comme le molybdène, le

tungstène, le palladium, l'aluminium ou le zinc sous pression d'hydrogène. Il s'agit de l'hydrotraitement.

Aujourd'hui, force est de constater qu'aucun des catalyseurs étudiés et fabriqués par des spécialistes intervenant dans le traitement du pétrole, n'est encore capable d'éliminer totalement les déchets qui y sont contenus, notamment des composés azotés, oxygénés et soufrés contenus dans le pétrole. Dans des laboratoires, répartis dans toutes les régions du monde, des travaux sont réalisés dans le but de mettre au point des catalyseurs de plus en plus performants. Certains d'entre ces laboratoires utilisent des méthodes de la chimie quantique d'investigation pour :

- modéliser les sites actifs présents à la surface des catalyseurs, sites sur lesquels les molécules sont adsorbées avant leur hydrogénation ou leur hydrogénolyse;
- proposer des modèles de catalyseurs performants capables d'éliminer plus efficacement et à moindre coût les hétéroatomes des molécules présentes dans le pétrole.

L'approche théorique de la question liée au traitement du pétrole revêt une importance capitale dans la mesure où elle permet de mieux cerner le problème et, par conséquent, d'élaborer des théories que les industriels du pétrole pourront mettre en application pour l'optimisation du rendement et la qualité de leurs productions. Le Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire de l'Université d'Abomey-Calavi qui s'investit dans des travaux de recherche fondamentale sur ce même sujet d'intérêt à la fois économique et scientifique n'est pas en marge de

cette dynamique. C'est ce qui a conduit à la réalisation du mémoire de la présente thèse qui s'intitule : «APPROCHE THEORIQUE DES REACTIONS D'HYDROTRAITEMENT ET D'HYDROHALOGENATION CATALYTIQUES DE L'OXIRENE, DU 1H-AZIRENE ET DE LEURS DERIVES »

Les travaux ont consisté à étudier, par des méthodes théoriques, en présence de catalyseurs, l'hydrogénation, l'hydrohalogénéation et l'élimination d'hétéroatomes, et de quelques molécules azotées et oxygénées connues. Les modèles de catalyseurs utilisés à cet effet sont :

- à base de molybdène ; il s'agit du site à un atome de molybdène et à trois vacances anioniques de type MoS_3H_3^+ ,
- à base de tungstène ; c'est le site à un atome de tungstène et à trois vacances anioniques de type WS_3H_3^+ ,
- à base de palladium ; il s'agit du palladium métallique Pd et du dichlorure de palladium PdCl_2 ,
- à base d'aluminium ; on a utilisé le chlorure d'aluminium AlCl_3 ,
- à base de zinc ; le dichlorure de zinc ZnCl_2 est le site choisi.

Le présent mémoire comporte deux parties. La première partie traite des réactions d'hydrotraitement, d'hydrohalogénéation et des méthodes de chimie quantique utilisées dans la modélisation de la catalyse hétérogène. Dans la deuxième partie les résultats des calculs portant sur l'hydrogénation, l'hydrohalogénéation et la réaction de coupure Carbone-Oxygène et Carbone-Azote ont été commentés.

Nos travaux sont principalement destinés à proposer des catalyseurs et des mécanismes pour quelques réactions d'hydrotraitement et

d'hydrohalogénération catalytiques avec quelques molécules modèles cycliques oxygénées et azotées à trois atomes lourds.

PREMIERE PARTIE

G É N É R A L I T É S

Chapitre 1

Réactions d'hydrotraitement catalytique

1.1-Introduction

Le principe des réactions d'hydrotraitement consiste à améliorer la qualité et la stabilité des combustibles et des lubrifiants par la destruction des composés hétéroatomiques et par saturation des hydrocarbures insaturés sous l'action de dihydrogène en présence de catalyseurs. Dans ce type de processus, les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse interviennent dans le cas de composés insaturés.

On opère à des pressions de 2.5 à 8 MPa et à des températures de 250 à 450°C [1]

Ce processus se déroule essentiellement en trois étapes :

- l'adsorption de la molécule réactive à la surface du catalyseur ;
- l'élimination de l'hétéroatome de la molécule réactive adsorbée ;
- la régénération du catalyseur.

En raison de l'insuffisance d'informations sur les réelles structures des catalyseurs et de leurs phases actives, les véritables mécanismes des réactions chimiques restent encore à élucider d'autant plus que les résultats des nombreuses investigations menées dans le domaine par plusieurs équipes de chercheurs aboutissent quelquefois à des conclusions controversées [2].

1.2 Catalyseurs d'hydrotraitement

La plupart des procédés modernes d'hydrorafinage font appel aux oxydes métalliques (Cobalt-nickel-molybdène) portés sur un support poreux (il s'agit, dans la majorité des cas, de l'oxyde d'aluminium). Le

catalyseur le plus répandu, du type Al-Co-Mo, renferme 2-4 % en masse de CoO et 9-15 % de MoO₃ sur l'oxyde d'aluminium [1].

La présence de catalyseur du type Al-Co-Mo rend très rapides les réactions de rupture des liaisons C-S, C-N et C-O, ainsi que les réactions de saturation des hydrocarbures insaturés.

Le catalyseur du type Al-Ni-Mo assure l'élimination la plus complète des composés azotés et soufrés à grandes masses molaires. De plus, ce catalyseur n'est pas cher : son coût est inférieur d'environ 25% à celui de son analogue de type Al-Co-Mo. L'emploi de ce catalyseur est préconisé dans l'épuration de la matière première lourde hautement aromatique provenant du craquage catalytique.

Au cours du fonctionnement, l'oxyde de Cobalt, de Nickel ou de Molybdène passe à l'état de sulfure. L'activité du catalyseur s'en trouve améliorée. Parfois on procède à une sulfuration préalable du catalyseur par traitement au sulfure d'hydrogène.

Les catalyseurs du type Al-Ni-W font aussi partie du groupe des catalyseurs d'hydroraffinage. Produits en faibles quantités, ces catalyseurs ont des destinations spéciales, telles que l'hydrogénation poussée des dérivés azotés et des composés aromatiques dans le raffinage hydrogénant de paraffines, l'hydrogénation des huiles, etc. Ces catalyseurs, de même que ceux du type Al-Co-Mo, nécessitent une sulfuration préalable [1].

Les catalyseurs du type Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/C, complexe de Pd(II) sur SiO₂, PdS/Al₂O₃ sont largement utilisés pour hydrogéner le thiophène jusqu'à l'état de tétrahydrothiophène [3].

Bien que les structures des catalyseurs d'hydrotraitement ne soient pas encore bien connues, il est généralement admis que la phase active des catalyseurs à base de molybdène est constituée de couches de disulfure de molybdène MoS₂ dans lesquelles des atomes promoteurs tels que le nickel et le cobalt peuvent s'incorporer [4, 5, 6-9].

En réalité le disulfure de molybdène MoS₂ existe sous forme octaédrique et sous forme hexagonale. Dans sa structure hexagonale par exemple, chaque couche de molybdène est prise en sandwich entre deux couches d'atomes de soufre.

D'une manière générale, pour décrire et expliquer les propriétés développées par ces catalyseurs au cours des différentes étapes du processus d'hydrotraitement, plusieurs modèles existent. Ces différents modèles reposent tous sur le principe selon lequel il existe à la surface des catalyseurs, des sites actifs qui favoriseraient l'adsorption des molécules réactives, première étape du processus d'hydrotraitement catalytique. Certains de ces modèles sont énumérés ci-après :

a- le modèle de Massoth [10, 11] : il est relatif à un catalyseur supporté et non promu ; il décrit le catalyseur comme une monocouche d'oxyde de molybdène (MoO₃) qui se forme sur le support (l'alumine) par échange de ions hydroxydes OH⁻ présents à la surface de l'alumine par des anions MoO₄²⁻ [5, 12] (schéma 1.1).

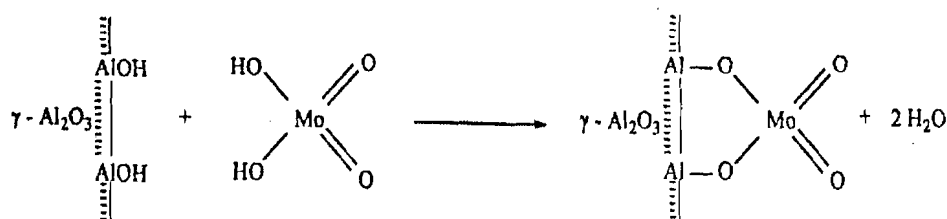


Schéma 1.1 : Fixation de la phase active du catalyseur sur l'alumine.

Ces auteurs ont également émis l'hypothèse selon laquelle il se produirait une sulfuration partielle au cours de laquelle des atomes d'oxygène de ce précurseur oxyde sont remplacés par des atomes de soufre pour donner finalement une monocouche de sulfoxyde de type $Mo_xS_yO_z$ [4,13, 14,] (schéma 1.2) qui serait la véritable phase active du catalyseur ; pendant la sulfuration le nombre d'oxydation du molybdène passerait de +VI à +IV.

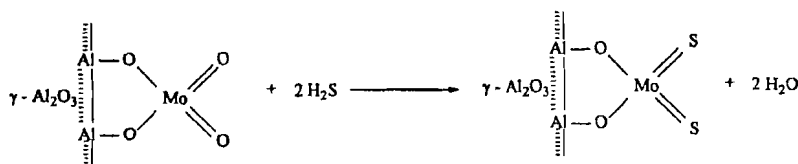


Schéma 1.2 : Formation d'une monocouche de sulfoxyde de type $Mo_xS_yO_z$ sur Al_2O_3 .

b- le modèle de Schuit et Lipsh [5] : ce modèle rejoint un peu celui de Massoth ; il décrit le catalyseur comme une monocouche bidimensionnelle d'oxyde de molybdène dont le site actif Mo (+IV) se formerait indépendamment de l'étape de la sulfuration au cours de laquelle Massoth suppose la réalisation de la réduction du Mo (+VI).

c- le modèle de Beer [15] : la phase active serait constituée de cristaux libres de molybdénite (MoS_2) ; ce modèle considère que, après la sulfuration, la monocouche de sulfoxyde se divise en cristaux libres de molybdénite (MoS_2).

d- le modèle monocristallin [16] : la phase active du catalyseur serait constituée de monocristallites à plusieurs feuillets issus d'une sulfuration poussée de l'oxyde de molybdène supporté sur alumine.

e- le modèle de l'intercalation ou de décoration : ce modèle ressemble au modèle monocristallin ; la particularité réside en ce que, dans le modèle de l'intercalation, des ions de métaux du groupe VIII (Co et Ni) occupent les interstices octaédriques situées entre deux feuillets [17,18]. Ce modèle a permis à ses auteurs d'expliquer l'effet de promotion des catalyseurs à base de molybdène supportés et promus par du Co ou du Ni.

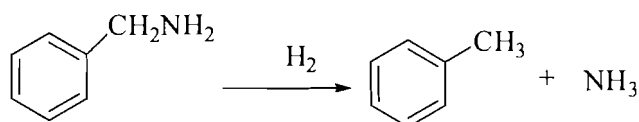
f- le modèle de Topsoe [18-30] : ici les auteurs expliquent l'effet de promotion des catalyseurs par l'existence d'une phase Co-Mo-S apparaissant entre les feuillets isolés de S-Mo-S dans lesquels des atomes de cobalt ou de nickel remplacent certains atomes de molybdène.

g- le modèle de Delmon [31] : les auteurs, supposant l'existence d'une synergie de contact entre surfaces, ont considéré que l'effet promoteur serait dû à la présence, au sein du catalyseur, d'une phase séparée de sulfure de cobalt Co_9S_8 ou de nickel Ni_3S_2 ; cette phase serait le siège d'un échange électronique avec la surface du catalyseur MoS_2 ou WS_2 .

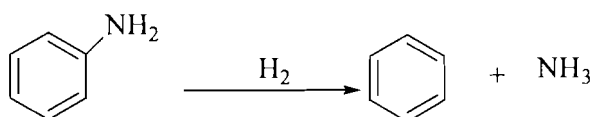
Nous constatons, au regard de cette multiplicité de modèles émanant de différents chercheurs, que la question des sites catalytiques demeure l'un des sujets à controverse en hydrotraitement.

1.3 Réactions d'hydrodénitrogénéation

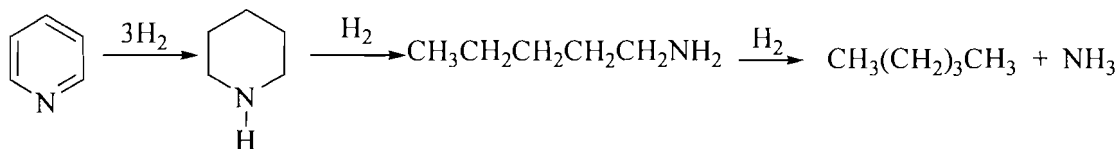
Les composés organiques cycliques azotés les plus faciles à hydrogéner sont les composés dont l'atome d'azote fait partie d'une amine aliphatique :



L'aniline dont le groupe amine est lié au noyau aromatique, se prête moins facilement à l'hydrogénation. :



L'atome d'azote entrant dans une structure cyclique est moins aisé à éliminer ; la pyridine se convertit en pentane et ammoniac suivant le schéma :



l'hydrogénation suivant le schéma n°2 s'effectue à des pressions beaucoup plus élevées [1, 36-39]. La présence de catalyseurs habituels d'hydrorafinage suffit pour débarrasser les distillats de tout leur oxygène [1,3].

1.5 Conclusion

Les réactions d'hydrotraitement qui ont cours dans les raffineries de pétrole constituent en partie une bonne mesure de protection de notre environnement. Plus la qualité du traitement est bonne, mieux l'environnement se porte. La préoccupation des industriels du pétrole est de rechercher, avec la collaboration des laboratoires de recherche, de meilleures conditions possibles et à moindre coût de purification du pétrole brut. Ceci doit passer par la mise au point de catalyseurs basés sur des métaux dont l'acquisition ne pose pas de problème du point de vue coût et qui permettent la purification optimale du pétrole brut.

Chapitre 2

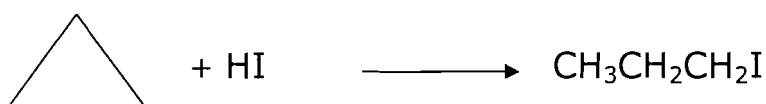
Réactions d'hydrohalogénéation

2.1 Introduction

L'hydrohalogénéation est une réaction d'addition d'un halogénure d'hydrogène HX sur un composé organique. Cette réaction s'effectue surtout avec les hydrocarbures insaturés et les cyclanes [40]. La plupart de ces réactions se réalisent en présence de catalyseur. Elles donnent des produits halogénés largement utilisés comme pesticides, anesthésiques, solvants, réfrigérants ou comme colorants. Beaucoup de produits organiques d'hydrohalogénéation interviennent dans les synthèses organiques [40,41].

2.2 L'hydrohalogénéation de quelques cyclanes et hétérocycles

Le cyclopropane et ses dérivés fixent aisément l'iodure d'hydrogène avec rupture du cycle et formation d'un iodure d'alcane.



Dans le cas du cyclobutane cette réaction est moins aisée, exigeant le chauffage. Le cyclopentane et les cycles supérieurs ne fixent pas les halogénures d'hydrogène [40].

L'oxyde d'éthylène peut se dégrader dans l'air et dans l'eau par le processus de formation d'élément radicalaire et par l'hydrolyse. Selon la présence d'autres éléments chimiques, ceci peut conduire à la formation de glycol, d'alcools halogénés (par exemple, chlorhydrate d'éthylène), méthane, aldéhydes, éthylène et polymères d'oxyde d'éthylène [42].

Le chlorhydrate d'éthylène (ou éthylène-chlorhydrate ou

2-chloroéthan-1-ol) a pour formule $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$.

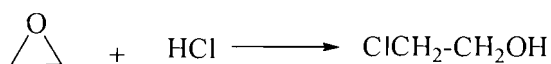
Les deux substances représentant plus de risques sont le chlorhydrate d'éthylène et l'éthylène glycol.

Le chlorhydrate d'éthylène est potentiellement un cancérogène, tout comme l'oxyde d'éthylène. Le chlorhydrate d'éthylène est généré lorsque l'oxyde d'éthylène est en présence de substances chlorées. Au Canada, il est permis d'utiliser l'oxyde d'éthylène pour fumiger les épices entières ou moulues, mais à des doses qui n'entraînent pas des concentrations élevées d'oxyde d'éthylène résiduel sur les produits. Il n'y est tout de même pas permis d'utiliser l'oxyde d'éthylène dans des mélanges d'épice contenant du sel, à cause de la formation possible de chlorhydrate d'éthylène.

L'utilisation de l'oxyde d'éthylène sur les produits médicaux/pharmaceutiques qui contiennent du chlore peut générer des quantités infimes de chlorhydrate d'éthylène. Il est donc important d'utiliser le processus d'évacuation d'air ou de rinçage à l'air (ou une combinaison des deux méthodes) afin de purger l'oxyde d'éthylène et ses sous-produits [43].

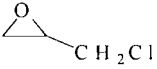
Le chlorhydrate d'éthylène est un produit phytopharmaceutique [44].

Il peut être obtenu par action du chlorure d'hydrogène sur l'oxirane [40, 45] :



Le bromohydrine d'éthylène se produit dans une réaction similaire lorsqu'on utilise le bromure d'hydrogène [45]. Le fluorohydrine d'éthylène et l'iodohydrine d'éthylène sont aussi des produits d'hydrohalogénéation de l'oxirane.

Le chlorohydrine de propylène (ou 2-Chloropropan-1-ol) de formule $\text{CH}_3\text{CHCl-CH}_2\text{OH}$ est aussi obtenu au cours d'une réaction similaire à partir de l'oxyde de propylène (ou méthyloxirane) par voie catalytique ; ce produit d'hydrochloruration du méthyloxirane intervient dans la fabrication de matériaux de construction (exemple : isolants, peintures, vernis), de pièces de véhicule (exemple : pare-chocs, sièges, antigel, huile à frein), d'équipements médicaux (exemple : cœur artificiel) et d'articles d'usage courant tels que chaussures, réfrigérateurs. L'épichlorhydrine,

dérivé chloré de l'oxyde de propylène, de formule  trouve de nombreux usages dans la fabrication de matériaux de construction (matériaux de construction de routes, de viaduc...), de produits pharmaceutiques, d'équipements électroniques (pièces d'ordinateurs...), et d'autres articles d'usage courant (colles, peinture...) .

2.3 Conclusion

Les réactions d'hydrohalogénéation sont très importantes dans l'industrie en général. L'utilité des produits issus de ce processus n'est plus à démontrer. La recherche de meilleures conditions de formation de produits hydrohalogénés à partir de composés hétéroatomiques c'est-à-dire avec un bon rendement participe du développement industriel et partant, de l'accroissement économique dans le monde. La connaissance du mécanisme de ces réactions doit être déterminante dans le choix des réactifs appropriés pour telle ou telle autre réaction.

Chapitre 3

Méthodologie

3.1 Introduction

Au fur et à mesure que se développe l'exactitude d'une science, elle fait appel à des instruments mathématiques de plus en plus précis pour

expliquer les phénomènes étudiés. Ce principe a été démontré pour la première fois en mécanique céleste.

La chimie était, traditionnellement, une science expérimentale : pour étudier une molécule il fallait la synthétiser ou la trouver dans la nature alors qu'en chimie théorique point n'est besoin de synthèse ou d'isolement de la molécule, ni de mesures physico-chimiques, ni même de laboratoire chimique au sens classique du mot. Les prodigieux progrès dans le domaine de la technologie de l'information ont occasionné une révolution scientifique en chimie ; ainsi on peut maintenant étudier des molécules inconnues, des composés instables, des états de transition ; on peut obtenir des données sur la géométrie de la molécule, le moment dipolaire, l'énergie, le potentiel d'ionisation, la répartition des charges, l'ordre des liaisons etc. Aucune méthode expérimentale ne peut donner tout ceci à la fois ! Aujourd'hui le chimiste dispose de puissants moyens de calcul, de moins en moins chers comparativement à tout autre moyen de recherche. Le sens d'orientation de la recherche en chimie dans le futur se trouve ainsi indiqué [46- 50].

3.2 Méthodes de calcul

Il s'agit de techniques basées sur la chimie quantique et qui se résument à des calculs de fonctions d'ondes à partir desquelles on trouve la géométrie, moment dipolaire, l'énergie, le potentiel d'ionisation, la répartition des charges, de l'ordre des liaisons,... de différents systèmes chimiques. Dans l'étude de la réactivité moléculaire, les coordonnées de réaction sont choisies pour bien mettre en évidence les transformations se produisant au niveau des espèces chimiques impliquées dans les processus. Dans le but de la représentation graphique de la variation de l'énergie potentielle, on calcule la géométrie du système chimique au début et à la fin des processus en passant par l'état de transition. Les calculs quanto-chimiques se font par des méthodes semi-empiriques et ab initio. La méthode de résolution de l'équation de Schrödinger est choisie conformément au système étudié.

Dans le cadre des présents travaux, nous nous sommes limités aux méthodes ab initio: méthode du champ auto-cohérent (SCF) de Hartree-Fock (HF), méthode de perturbations de Moller-Plesset à l'ordre 2 (MP2) et méthode hybride de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP. La base de nos calculs est la base étendue lanl2dz qui prend en compte tous les atomes lourds utilisés y compris les métaux de transition.

Les méthodes de calculs quanto-chimiques, aussi bien ab initio que semi-empiriques, reposent sur l'approximation de Born-Oppenheimer [46,51-55].

*Dans la méthode Hartree-Fock la fonctionnelle c'est la fonction d'onde.

*La méthode MP2 fait partie des méthodes dites post-Hartree-Fock. Ces méthodes sont développées afin de corriger les insuffisances, de la méthode Hartree-Fock. Elles y ajoutent la corrélation électronique ; c'est une façon plus précise d'inclure les répulsions entre électrons. Ceci n'apparaît que

moyennement dans la méthode Hartree-Fock.

* Les méthodes de calculs DFT de la structure électronique des molécules et des solides reposent sur une approche assez différente des méthodes du type SCF. L'énergie DFT d'une fonction d'onde Ψ normalisée est :

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Le fondement des méthodes DFT se trouve dans des théorèmes dûs à Hohenberg, Kohn, et Sham :

- toutes les propriétés d'un système dans son état fondamental sont entièrement déterminées par sa densité électronique totale $\rho(x,y,z)$. L'énergie du système chimique apparaît comme une fonctionnelle de cette densité ($E=F(\rho)$), fonctionnelle qui demeure inconnue du fait de l'impossibilité de résoudre exactement un problème à plusieurs électrons ;
- l'état fondamental est tel que la densité électronique totale $\rho(x,y,z)$ exacte correspond au minimum de l'énergie.

3.3 Conclusion

La théorie quantique d'où sont tirées les diverses méthodes de calculs a introduit une grande révolution dans la détermination structurale des composés organiques et la réactivité moléculaire. Plus la base est élargie plus on s'approche par valeurs supérieures de l'énergie réelle de l'état fondamental des molécules. Toutes les trois méthodes utilisées dans nos travaux sont toutes utiles pour cerner les contours des processus réactionnels à étudier. Ceci est d'autant plus utile que nos résultats doivent être aussi proches que possible des données expérimentales.

DEUXIÈME PARTIE

MODÉLISATION DE RÉACTIONS D'HYDROGÉNATION,
D'HYDROHALOGÉNATION ET DE COUPURE CARBONE-
HÉTÉROATOME DE MOLÉCULES HÉTÉROCYCLIQUES A
TROIS ATOMES LOURDS CONTENANT L'OXYGÈNE ET
L'AZOTE

INTRODUCTION

Les réactions d'hydrogénation ont été simulées sur l'oxirène, l'oxirane, l'époxy-1,2-propane, le 1H-azirène, le 2H-azirène et le méthyl-1H-azirène en présence de sites catalytiques à base de chlorures de palladium, de zinc et d'aluminium et également de disulfures de molybdène et de tungstène ainsi que du palladium pur. L'utilisation du palladium métallique a été jugée utile dans nos travaux parce qu'une expérience d'hydrogénation a été réalisée avec la molécule du 2H-azirène en présence d'hydrure d'aluminium lithium sur du palladium supporté sur du carbone [40]. En considérant le palladium comme la phase active du catalyseur nous l'avons simulé avec le métal seul. Les réactions d'hydrohalogénéation ont porté sur trois de ces molécules et celles de coupure carbone-oxygène et carbone-azote sur le 1H-azirène, l'oxirène et leur dérivé méthylé.

Deux étapes essentielles caractérisent les réactions. Il s'agit de l'étape d'adsorption de l'hétérocycle sur le catalyseur et celle au cours de laquelle la molécule d'hydrogène ou d'halogénure d'hydrogène entre en réaction avec le complexe catalyseur-hétérocycle formé pour ce qui concerne l'hydrogénation ou l'hydrohalogénéation. En ce qui concerne l'adsorption, la variable utilisée est la distance entre l'atome du métal du catalyseur et l'hétéroatome appartenant à l'hétérocycle. Cette même variable est utilisée pour suivre la réaction de coupure carbone-hétéroatome. Pour ce qui concerne l'hydrogénation ou l'hydrohalogénéation, la molécule d'hydrogène ou d'halogénure d'hydrogène est approchée du complexe catalyseur-hétérocycle jusqu'à l'optimisation de la géométrie de

l'ensemble du système. La coordonnée de réaction dans ce cas est la distance entre l'atome de carbone de l'hétérocycle et l'atome d'hydrogène de la molécule de dihydrogène (H_2) ou de celle de l'halogénure d'hydrogène (HX). Pour la représentation graphique des réactions d'hydrogénation qui exigent une forte pression d'hydrogène, la variable permettant de mieux décrire l'évolution du processus est la longueur de la liaison hydrogène-hydrogène du dihydrogène utilisé et dont l'accroissement est linéaire du début à la fin du processus. Pour ce qui concerne la coupure carbone-hétéroatome, à partir de la géométrie d'adsorption optimisée, on procède à l'étirement d'une des liaisons carbone-hétéroatome en relaxant le reste du complexe jusqu'à l'optimisation de la géométrie du système. Dans ce dernier cas, la coordonnée de réaction est la distance métal-hétéroatome comme pour l'adsorption. A partir de la variation des paramètres géométriques et de l'étude de la structure du système étudié et des composés nouveaux formés à l'issue des processus, les mécanismes probables des réactions ont été proposés.

Dans le cadre des présents travaux de recherche, les calculs ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 98W [56, 57] qui fait, entre autres, des calculs ab initio. La base choisie pour les calculs est lanl2dz. Elle prend en compte les électrons de coeur de tous les atomes de nos différents systèmes. Les états de transition ont été optimisés suivant le procédé QST2-QST3. Les schémas et figures ont été réalisés avec les logiciels Excel 2003, ChemDraw Ultra 6.0 et Chemcraft 1,5.0.286.

Les calculs ont été effectués au Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire (LACTHESMO) au Département de Chimie de l'Université d'Abomey-Calavi au Bénin.

Chapitre 4

Hydrogénation catalytique du 1H-azirène, de l'oxirène et de leurs dérivés

4.1 Introduction

Les molécules modèles choisies pour cette étude sont le 1H-azirène,

4.1 Introduction

Les molécules modèles choisies pour cette étude sont le 1H-azirène, le 2H-azirène, le méthyl-1H-azirène, l'oxirène, le méthyloxirane et l'oxirane. Les catalyseurs utilisés sont représentés par le chlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le chlorure de palladium [58], le palladium métallique, le site catalytique à trois vacances anioniques basé sur le disulfure de molybdène (MoS_2) de type MoS_3H_3^+ et sur le disulfure de tungstène (WS_2) de type WS_3H_3^+ . Ces calculs ont été effectués pour étudier les conditions dans lesquelles ces différentes molécules se prêtent à la réaction d'hydrogénation. A partir des résultats obtenus sur chaque molécule et l'analyse des divers paramètres de réaction, des mécanismes probables de réaction ont été proposés.

4.2 La molécule du 1H-azirène

4.2.1 Géométrie de la molécule

C'est un hétérocycle contenant un atome d'azote et deux atomes de carbone liés par une double liaison (fig.4.1).

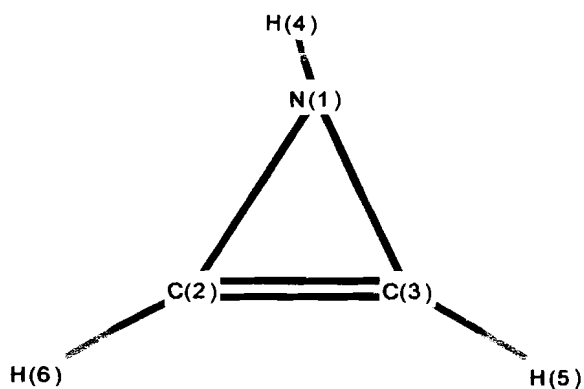


Figure 4.1: Molécule du 1H-azirène.

Paramètres	Valeurs
<i>Longueurs de liaisons (Å)</i>	
N ¹ H ²	0.983
C ³ N ¹	1.477
C ⁴ N ¹	1.477
C ³ C ⁴	1.296
C ³ H ⁵	1.060
C ⁴ H ⁶	1.060
<i>Angles (°)</i>	
N ¹ C ³ C ⁴	63.98
C ³ N ¹ C ⁴	52.027
H ⁵ C ³ C ⁴	154.40
C ³ N ¹ H ²	154.00
<i>Dièdres (°)</i>	
C ⁴ C ³ N ¹ H ²	180.00
H ⁶ C ⁴ N ¹ C ³	180.00
<i>Energie (hartree)</i>	<i>-131.66284</i>

Tableau 4.1 : Données géométriques du 1H-azirène, HF/LanI2dz.

4.2.2 Hydrogénation du 1H-azirène en présence du chlorure de palladium (PdCl₂)

L'ensemble du système étudié est représenté figure 4.2.

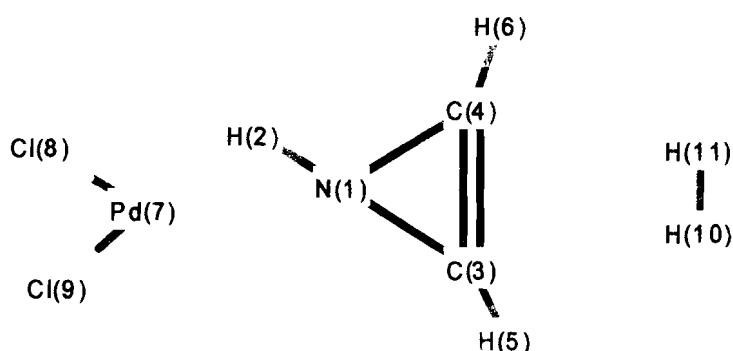


Figure 4.2 : Système chimique étudié [58].

La longueur de la liaison H-H calculée en HF dans le dihydrogène est de 0.731 Å. La géométrie optimisée du chlorure de palladium PdCl₂ calculée à partir des données de la littérature a montré que cette molécule n'est pas linéaire (tableau 4.2).

Paramètres	Valeurs
<i>Longueurs de liaison (Å)</i>	
Pd ⁷ Cl ⁸	2.290
Pd ⁷ Cl ⁹	2.290
<i>Angles (°)</i>	
Cl ⁸ Pd ⁷ Cl ⁹	98.52
<i>Charges (u.a)</i>	
Pd ⁷	0.464
Cl ⁸	-0.232
Cl ⁹	-0.232
<i>Energie (hartree)</i>	-155.28388

Tableau 4.2 : Données géométriques de PdCl₂, HF/LanI2dz[58].

La distance Pd₇N₁ à partir de laquelle l'adsorption a été amorcée est de 10Å. A l'optimisation de la géométrie du système, la distance Pd₇N₁ est de 2.080 Å et l'énergie du système de -287.0851949 hartrees (Fig.4.3).

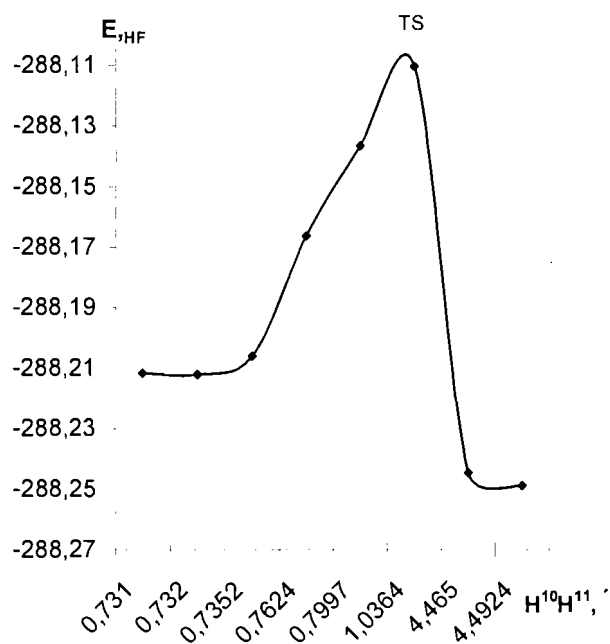


Figure 4.3 : Profil énergétique de l'interaction entre le réactif adsorbé et le dihydrogène.

La phase d'approche de la molécule de dihydrogène a commencé à partir de la distance C³H¹⁰ de 10 Å. Durant cette phase, des paramètres ont varié jusqu'à l'optimisation de la géométrie de tout le système. Ces paramètres sont les longueurs de liaisons et les charges atomiques. Les graphes des figures 4.4 et 4.5 illustrent bien la variation des différents paramètres en fonction de la distance H¹⁰H¹¹.

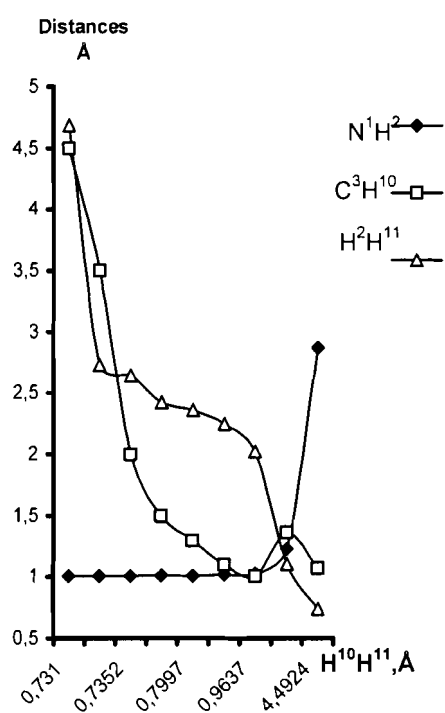


Figure 4.4: Variation des distances entre les atomes au cours de la réaction

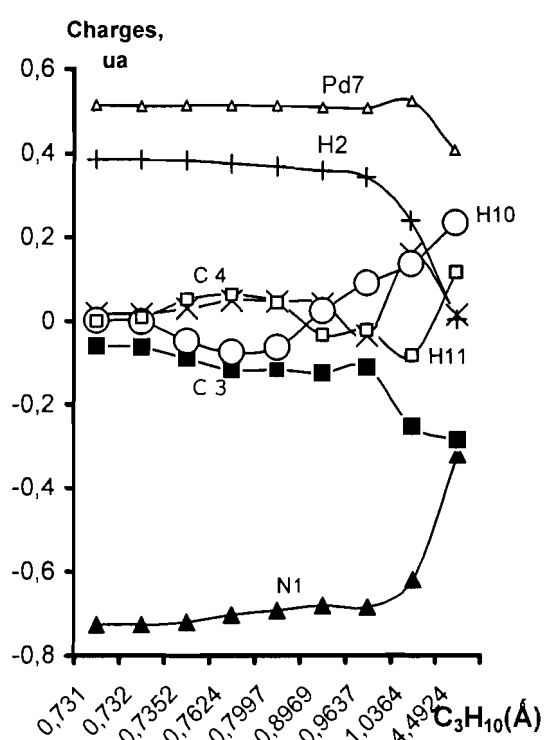


Figure 4.5 : Charges de Mulliken des atomes au cours de la réaction

Au cours de l'approche de la molécule d'hydrogène, la longueur de la liaison hydrogène-hydrogène ($H^{10}H^{11}$) constante jusqu'à la distance C^3H^{10} de 1.3 \AA a fortement augmenté pour atteindre, à la fin du processus 4.492 \AA , valeur qui traduit la rupture de la liaison $H^{10}H^{11}$. Dans cette même zone, la liaison N^1H^2 s'est également rompue ($N^1H^2 = 2.869 \text{ \AA}$) et une nouvelle liaison hydrogène - hydrogène semble se former entre les atomes H^2 et H^{11} initialement distants de plus de 10 \AA ($H^2H^{11} = 0.7405 \text{ \AA}$); autrement dit, l'atome d'hydrogène H^2 présent initialement sur l'atome d'azote (N^1) s'est substitué à l'atome d'hydrogène H^{10} qui s'est

fixé sur l'atome de carbone C³. En ce qui concerne la liaison carbone-carbone (C³C⁴), la longueur a augmenté d'environ 14 % entre le début et la fin du processus, passant de 1.275 Å à 1.483 Å. Ceci traduit la formation probable d'une liaison de type nouveau entre les deux atomes de carbone initialement liés par une double liaison. Cette nouvelle liaison semble être une liaison simple dont la longueur connue est du même ordre de grandeur que celle calculée [40]. Par ailleurs, lorsqu'on analyse la variation de longueur des deux liaisons carbone - azote (N¹C³ et N¹C⁴), la longueur de la liaison N¹C³ est restée stable et la seconde (N¹C⁴) a diminué d'environ 18 %, passant de 1.522 Å à 1.252 Å, valeur proche de celle d'une double liaison carbone-azote [40].

Une désorption par éloignement du catalyseur, a permis de mieux mettre en exergue la géométrie du produit de réaction qui présente les caractéristiques géométriques du 2H-azirène, raison pour laquelle une étude comparative a été menée sur la base de quelques données géométriques du produit obtenu et de celles du 2H-azirène (tableau 4.3).

Paramètres	Produit de réaction	2H-azirène	Ecart
<i>Longueurs de liaisons (Å)</i>			
N ¹ C ³	1.5650	1.5650	0.0000
N ¹ C ⁴	1.2552	1.2551	0.0001
C ³ C ⁴	1.4749	1.4749	0.0000
C ³ H ¹¹	1.0722	1.0721	0.0001
C ³ H ⁵	1.0722	1.0721	0.0001
<i>Angles (°)</i>			
N ¹ C ³ C ⁴	69.41	69.42	-0.0100
C ³ C ⁴ N ¹	48.67	48.66	0.0100
H ⁵ C ³ C ⁴			
H ⁶ C ⁴ C ³	120.57	120.58	-0.0100
H ⁵ C ³ H ¹¹	116.13	116.17	-0.0400
<i>Energie (hartree)</i>	-131.7678856	-131.767852	4.10 ⁻⁷

Tableau 3.3 : Données géométriques du produit et celles du 2H-azirène en HF/lanl2dz [58].

Les données du tableau 3.3 montrent que le produit de réaction est bien le 2H-azirène. Le léger écart observé par rapport à certaines valeurs peut être le fait de l'environnement dans lequel le produit formé se trouve.

Dans le but de connaître le mécanisme de coupure des liaisons C³C⁴, H¹⁰H¹¹ et N¹H², nous avons eu recours à l'analyse de population de Mulliken au niveau des régions où les ruptures semblent s'être produites. Les charges portées par les atomes H², H¹¹, H¹⁰, C³, C⁴, N¹ au moment de la coupure de ces trois liaisons ont montré que :

- la liaison π entre les atomes de carbone C³ et C⁴ s'est rabattue sur C³ justifiant sa charge négative ;

- l'atome d'hydrogène H¹⁰ appartenant à la molécule du dihydrogène H¹⁰H¹¹ a perdu son électron au profit de l'atome H¹¹ qui se charge alors négativement ;
- l'atome d'hydrogène H² a de son côté perdu son électron au profit de l'atome d'azote N¹.

Les paramètres de l'état de transition (TS) de la réaction situé au sommet de la courbe de variation d'énergie potentielle (fig.4.3) sont consignés dans le tableau 4.4 ; la fréquence imaginaire du spectre infrarouge du système dans cet état est de -2545.1210 cm⁻¹.

Paramètres de l'état de transition					
Distances (Å)		Angles (°)		Charges (u.a.)	
C ³ H ¹⁰	1.364	N ¹ C ³ C ⁴	53.998	N ¹	-0.618
N ¹ H ²	1.228			C ³	-0.253
H ² H ¹¹	1.106			C ⁴	+0.160
C ³ H ¹¹	2.185			Pd ⁷	+0.524
H ¹⁰ H ¹¹	1.036			H ²	+0.240
N ¹ C ³	1.585			H ¹⁰	+0.138
N ¹ C ⁴	1.353			H ¹¹	-0.083
C ⁴ C ³	1.362				
N ¹ Pd ⁷	2.1053				
Energie :-288.1102 hartrees					

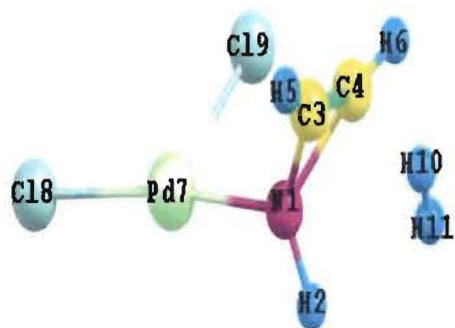
Tableau 4.4 : Paramètres de l'état de transition dans l'hydrogénation du 1H-azirène en présence du chlorure de palladium en HF/lanI2dz.

Le calcul de l'énergie d'activation de cette réaction a donné 0.1017 hartree soit 267.01 kJ.mole⁻¹.

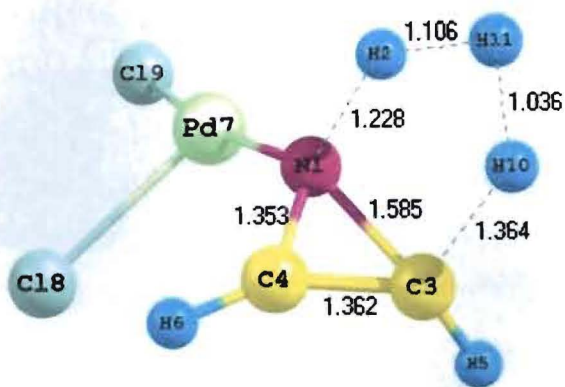
Ces trois coupures de liaisons sont toutes de nature hétérolytique et chacune des charges portées par les atomes impliqués dans le processus a eu à jouer un rôle dans la formation des nouvelles liaisons apparues dans le système. En effet la charge négative de C³ est à l'origine de la liaison

σ établie avec l'atome d'hydrogène H^{10} chargé positivement. La liaison π formée entre le carbone C^4 chargé positivement est le fait du rabattement du doublet issu du transfert de charge de l'atome d'hydrogène H^2 sur l'atome d'azote N^1 . Pour ce qui concerne la nouvelle liaison σ liant H^{11} chargé négativement à l'atome H^2 chargé positivement, c'est la rencontre simple de deux mêmes espèces chimiques portant des charges de signes opposés qui s'attirent pour former une nouvelle entité neutre, la nouvelle molécule de dihydrogène $H^{11}H^2$. Par ailleurs entre le palladium (Pd^7) et l'azote (N^1), le déplacement des charges s'est fait au profit de l'atome le plus électronégatif, ce qui justifie la charge positive portée par le palladium.

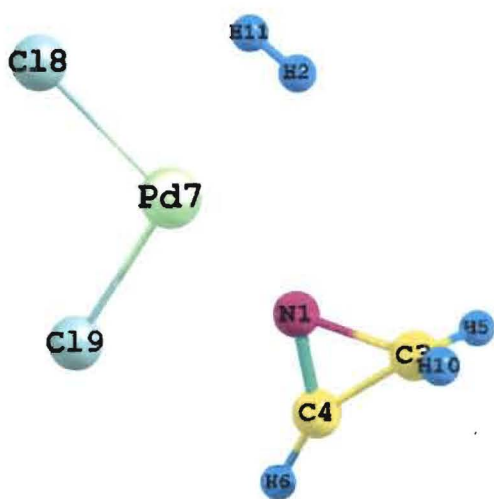
La figure 4.6 présente la structure du système étudié à diverses étapes de la réaction.



a) Début du processus d'hydrogénation



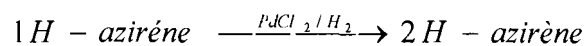
b) Etat de transition



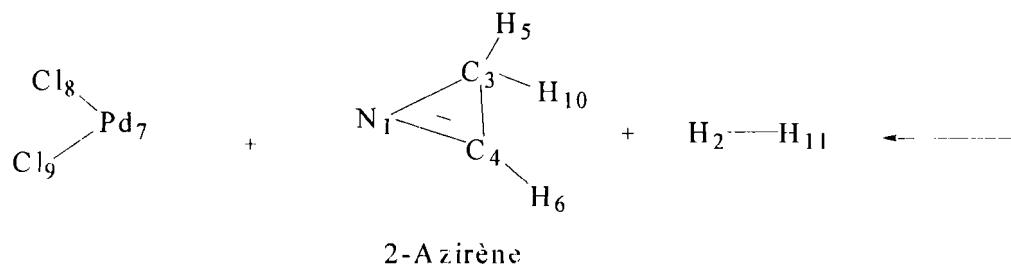
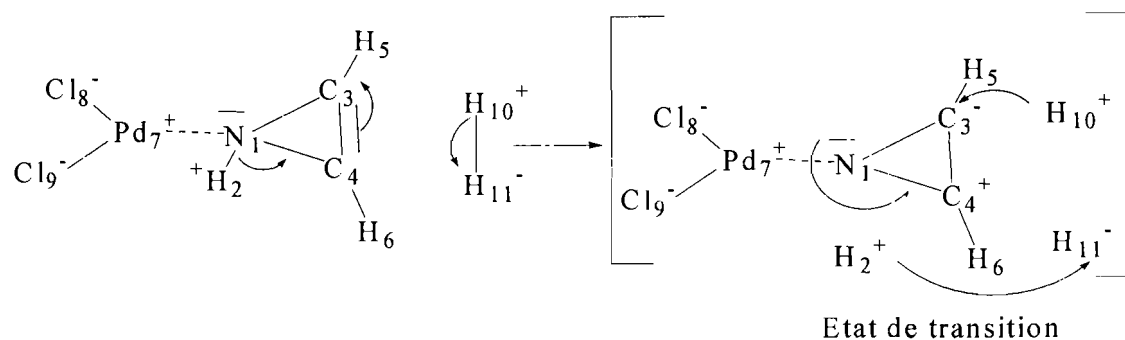
c) Fin de la réaction

Figure 4.6 : Réaction du 1H-azirène sous pression d'hydrogène en présence du chlorure de palladium

Au total, sur la base de cette analyse de population de Mulliken, le mécanisme probable de la réaction du 1H-azirène sous pression d'hydrogène, en présence du chlorure de palladium est donné figure 4.7.



a



b

Figure 4.7 : a) Schéma de la réaction
 b) Mécanisme probable de la conversion du 1H-azirène en 2H-azirène [58].

La molécule de dihydrogène, bien que n'ayant pas été consommée, est intervenue dans les diverses transformations chimiques dont le milieu réactionnel est le siège. L'un des deux atomes d'hydrogène de la

carbone du 1H-azirène, a déclenché un processus qui a conduit au changement du type d'hybridation de l'atome de carbone (C³), initialement, sp², et de l'atome d'azote (N¹), initialement, sp³, et qui sont devenus sp³ et sp², respectivement.

4.2.3 Hydrogénation du 1H-azirène en présence du chlorure d'aluminium (AlCl₃)

L'ensemble du système chimique étudié est donné figure 4.8 .

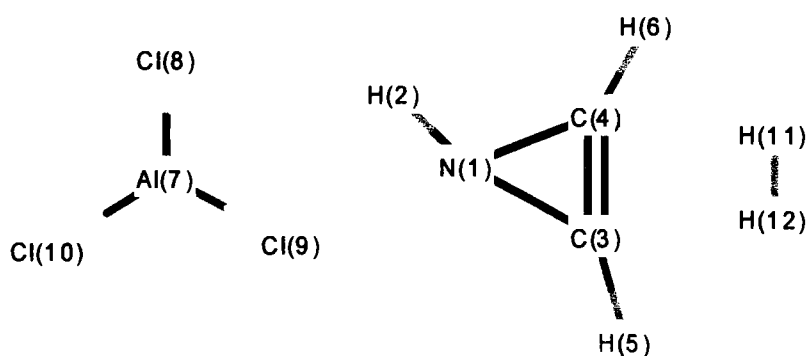


Figure 4.8 : Système chimique étudié

Les données géométriques du chlorure d'aluminium (AlCl₃) sont consignées dans le tableau 4.5.

Paramètres	Valeurs
<i>Longueurs de liaison (Å)</i>	
Al ¹ Cl ²	2.1563
Al ¹ Cl ³	2.1562
Al ¹ Cl ⁴	2.1563
<i>Angles (°)</i>	
Cl ² Al ¹ Cl ³	120.01
Cl ² Al ¹ Cl ⁴	120.00
Cl ³ Al ¹ Cl ⁴	120.00
Cl ¹ Al ¹ Cl ³ Cl ²	180.01
<i>Charges (u.a.)</i>	
Al ¹	1.2038
Cl ²	-0.4012
Cl ³	-0.4012
Cl ⁴	-0.4013
<i>Energie (hartree)</i>	-46.2073

Tableau 4.5 : Géométrie optimisée en HF/lanl2dz de AlCl₃

Le processus s'est déroulé en deux grandes étapes. A la première étape le 1H-azirène est adsorbé sur le catalyseur AlCl₃; à la seconde étape le dihydrogène réagit avec le complexe 1H-azirène-catalyseur.

Au début du processus d'adsorption, la molécule du chlorure d'aluminium (AlCl₃) est disposée dans un plan perpendiculaire au plan de la molécule du 1H-azirène et fixé à une distance suffisamment grande pour que les interactions intermoléculaires soient négligeables.

La seconde étape a consisté à approcher progressivement la molécule du dihydrogène de la molécule du 1H-azirène déjà adsorbé sur le catalyseur.

La phase d'adsorption a été amorcée à partir de la distance Al^7N^1 égale 10 Å. A l'optimisation de la géométrie du système cette distance est devenue 1.9533 Å. L'énergie du système est alors égale à -179.1533 hartrees.

Le dihydrogène a été mis en réaction avec le complexe 1H-azirène- $AlCl_3$ à partir de la distance C^3H^{11} égale 10 Å, distance où la longueur H-H est de 0.731 Å. Durant ce processus de nombreux paramètres du système ont subi des variations notables. Les figures 4.9, 4.10 et 4.11 rendent compte de ces variations.

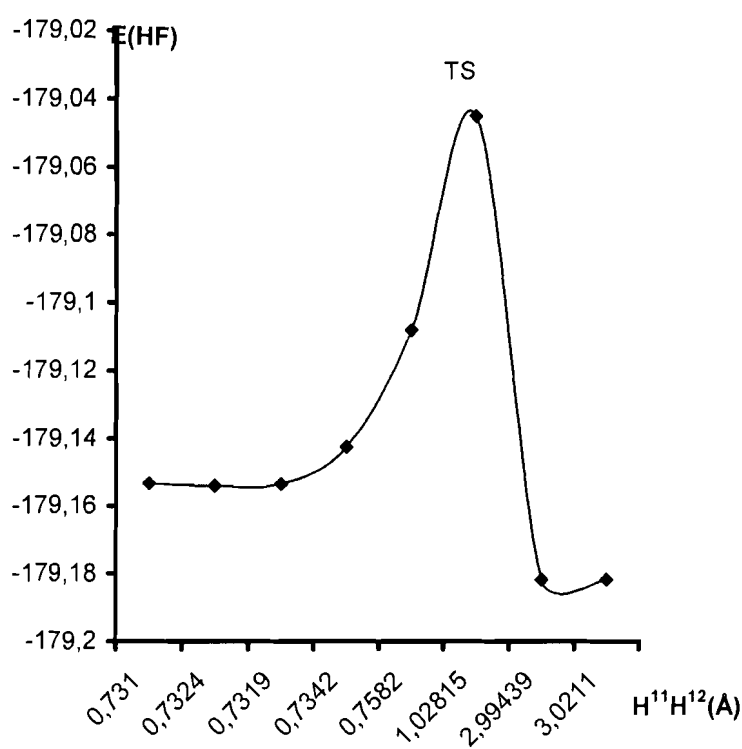


Figure 4.9 : Profil énergétique de l'interaction du complexe 1H-azirène- $AlCl_3$ avec le dihydrogène.

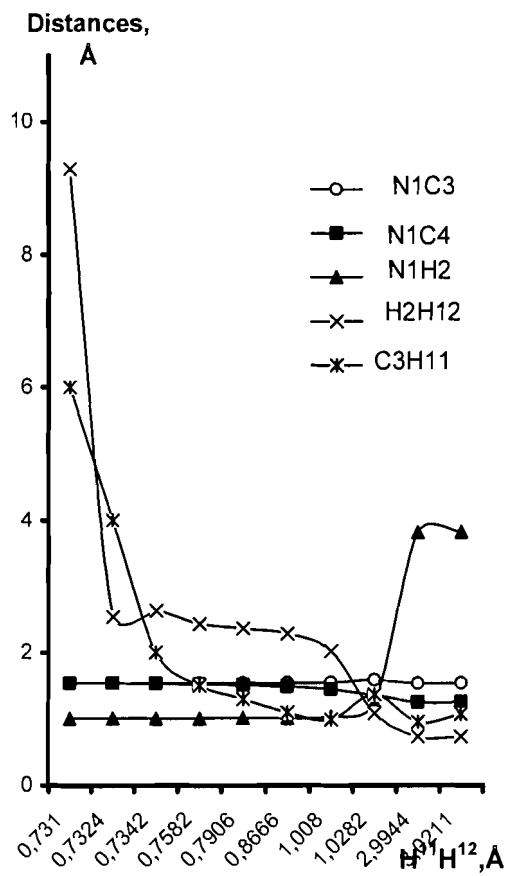


Figure 4.10 : Variation des distances interatomiques durant la réaction d'hydrogénation

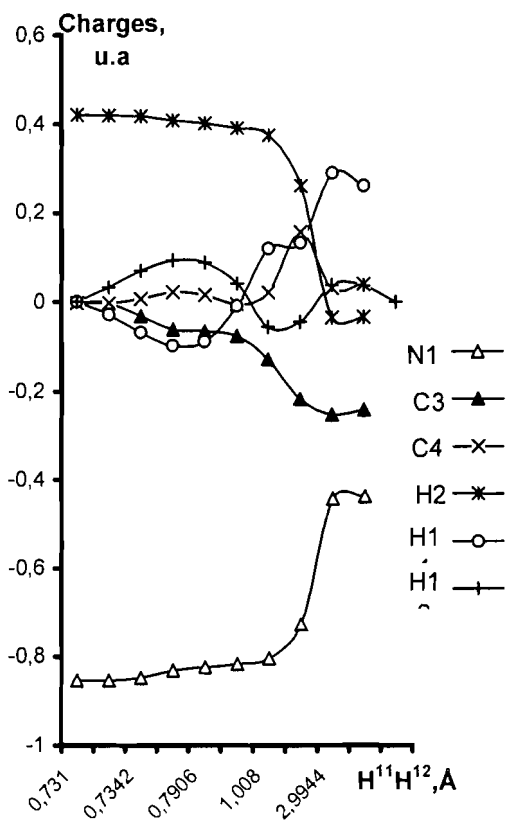


Figure 4.11 : Variation des charges de Mulliken au cours de la réaction d'hydrogénation du 1H-azirène en présence de AlCl₃.

La distance Al⁷N¹ n'a pas varié au cours du processus d'hydrogénation. Pendant cette même phase la distance H¹¹H¹², restée presque constante jusqu'au moment où C³H¹¹ égale 1.5 Å, a considérablement crû pour

atteindre la valeur de 3.0211Å à la fin de la réaction ; cette valeur reflète une rupture de la liaison H¹H¹². La distance N¹H² a connu aussi la même évolution au cours de ce processus, ce qui traduit une rupture de la liaison N¹H² (sa longueur est passée de 1.0047 Å à 3.8292 Å). Dans le même temps il semble se former une liaison entre les atomes H² et H¹² puisque, distants initialement de 10 Å, ces deux atomes se retrouvent à une distance de 0.7323 Å, ce qui correspond à la valeur de la longueur de la liaison H-H de la molécule de dihydrogène calculée par la méthode HF. Ceci témoigne de ce que l'atome d'hydrogène H² initialement présent sur l'atome d'azote N¹ est allé remplacer l'atome d'hydrogène H¹¹ qui s'est fixé sur l'atome de carbone C³. La longueur de la liaison C³C⁴ est passée de 1.2723 à 1.4804 Å ce qui suppose que ces deux atomes de carbone, précédemment liés par une double liaison, se retrouvent avec une liaison simple en fin de réaction. L'analyse de la variation de longueur des deux liaisons carbone-azote révèle que la liaison N¹C³ est restée simple alors que la liaison N¹C⁴, simple au départ, est devenue double à la fin du processus, sa longueur étant passée de 1.5398 à 1.2544 Å. Toutes ces valeurs sont proches de celles connues dans la littérature [60, 61].

La désorption par éloignement du catalyseur a permis de mieux apprécier le produit de la réaction ; il s'est révélé que le produit présente les caractéristiques du 2H-azirène comme en témoigne l'étude comparative d'un certain nombre de paramètres présentés dans le tableau 4.6.

Paramètres	Produit de réaction	2H-azirène	Ecart
<i>Longueurs de liaison(Å)</i>			
N ¹ C ³	1.5648	1.5650	-0.0002
N ¹ C ⁴	1.2553	1.2551	0.0002
C ³ C ⁴	1.4748	1.4749	-0.0001
C ³ H ⁵	1.0722	1.0721	0.0001
C ³ H ¹¹	1.0722	1.0721	0.0001
<i>Angles(°)</i>			
N ¹ C ³ C ⁴	69.40	69.42	-0.0200
C ⁴ C ³ H ⁵	120.59	120.58	0.0100
H ¹¹ C ³ H ⁵	116.08	116.17	-0.0900
<i>Energie (hartree)</i>	-131.7678523	-131.7678522	10 ⁻⁷

Tableau 4.6 : Données géométriques en HF/lanl2dz du produit et celles du 2H-azirène.

Les légers écarts observés sont probablement dus à l'environnement dans lequel se trouve le produit formé.

Dans le but de déterminer le mécanisme de coupure des liaisons H¹¹H¹², N¹H² et de la liaison π C³C⁴ nous avons eu recours à une analyse de la population de Mulliken au niveau des régions où les ruptures semblent s'être produites. Les charges portées par les atomes H², H¹¹, H¹², C³, C⁴ et N¹ au moment de la rupture révèlent que :

- la liaison π entre les atomes de carbone C³ et C⁴ s'est rabattue sur C³ justifiant sa charge négative ;
- l'atome d'hydrogène H¹¹ de la molécule de dihydrogène H¹¹H¹² a transféré son électron à l'atome H¹² ce qui explique la charge positive acquise par H¹¹ dans cette région de la courbe de variation des charges.
- l'électron appartenant à l'atome d'hydrogène H² a servi à la formation d'une liaison π entre les atomes d'azote N¹ et de carbone C⁴.

Ces trois coupures de liaison sont de nature hétérolytique et chacune des charges portées par les atomes impliqués dans le processus a eu à jouer un rôle dans la formation des nouvelles liaisons apparues dans le système. Cette analyse a été complétée par la recherche de la structure de l'état de transition de la réaction. Ce point sensible sur le chemin de réaction a pu être localisé au sommet de la courbe de variation de l'énergie potentielle (fig.4.9). Les paramètres de l'état de transition sont consignés dans le tableau 4.7 ; la fréquence imaginaire du spectre infrarouge de cet état de transition est de $-2596.1437 \text{ cm}^{-1}$.

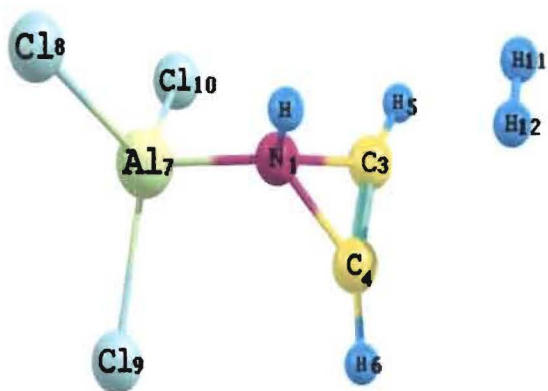
Paramètres de l'état de transition					
Distances (\AA)		Angles ($^\circ$)		Charges (u.a.)	
C ³ H ¹¹	1.363	C ³ N ¹ C ⁴	54.248	N ¹	-0.728
C ³ H ¹²	2.168	N ¹ C ³ C ⁴	54.261	Al ⁷	+1.126
N ¹ C ³	1.586	N ¹ C ⁴ C ³	71.492	C ³	-0.217
N ¹ C ⁴	1.358	H ⁵ C ³ N ¹	128.635	C ⁴	+0.156
C ³ C ⁴	1.338	C ⁴ C ³ H ⁵	133.603	H ²	+0.240
H ¹¹ H ¹²	1.028	C ³ C ⁴ H ⁶	152.135	H ¹¹	+0.132
H ² H ¹²	1.079			H ¹²	-0.045
AlN ¹	1.971				

Energie :-179.0452 hartrees

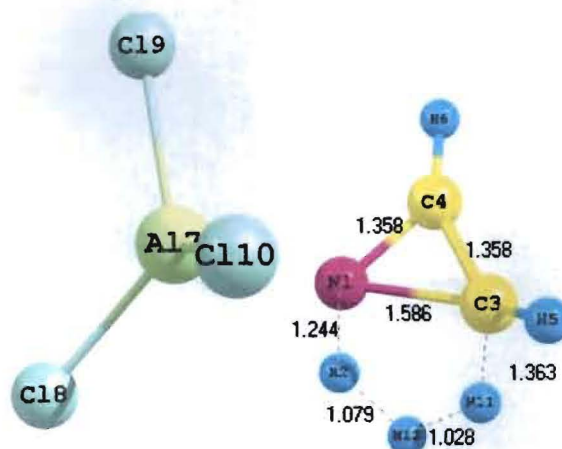
Tableau 4.7 : Paramètres de l'état de transition dans l'hydrogénation du 1H-azirène en présence du chlorure d'aluminium en HF/lanI2dz.

L'énergie d'activation calculée de cette réaction est de 0.1075 hartree soit 282.24 kJ.mole⁻¹.

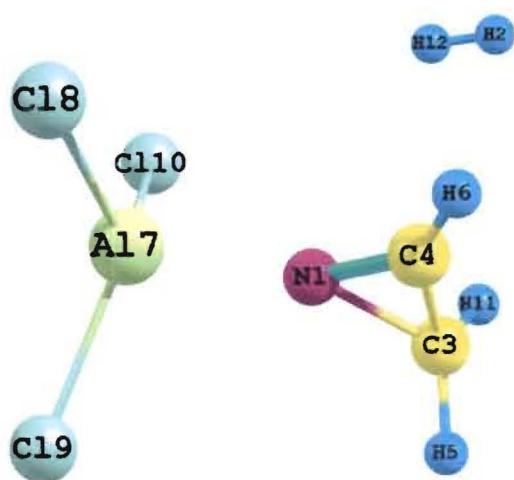
Nous avons effectué l'analyse de la structure du système étudié dans le logiciel Chemcraft (fig.4.12) afin de confirmer les liaisons présumées.



a) Début de l'hydrogénation



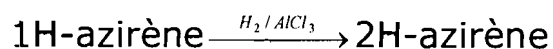
b) Etat de transition



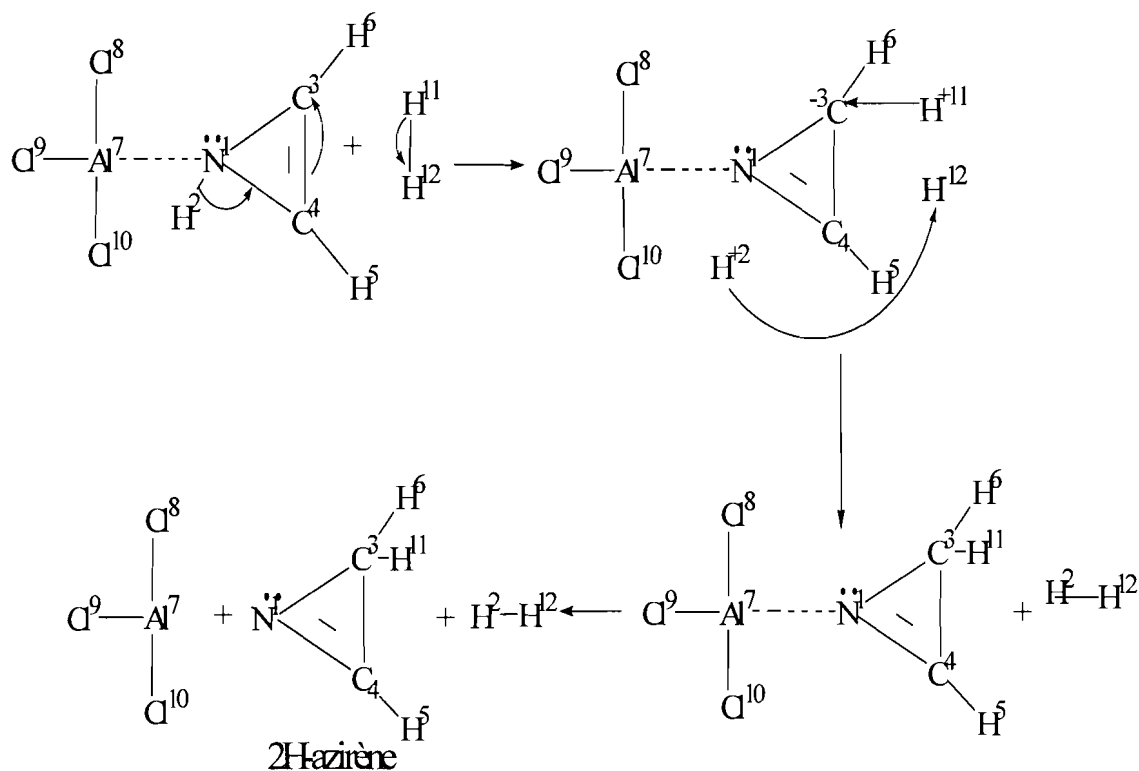
c) Fin de la réaction

Figure 4.12 : Réaction d'hydrogénation du 1H-azirène en présence du chlorure d'aluminium.

Cette analyse nous a permis de proposer le mécanisme probable de la réaction du 1H-azirène avec du dihydrogène en présence du chlorure d'aluminium (fig. 4.13).



a



b

Figure 4.13 : a) Schéma de la réaction

b) Mécanisme probable de la réaction

La molécule de dihydrogène $\text{H}^{11}\text{H}^{12}$ n'a pas été consommée au cours de la présente réaction mais elle a contribué aux diverses transformations chimiques intervenues dans le milieu réactionnel : l'un des atomes d'hydrogène, en se fixant sur l'un des atomes de carbone du 1H-azirène a déclenché un processus qui a conduit au changement du type d'hybridation de l'atome de carbone C^3 (sp^2 à sp^3) et de l'atome d'azote N^1 (sp^3 à sp^2).

4.2.4 Hydrogénation du 1H-azirène en présence du chlorure de zinc (ZnCl₂)

Le système chimique étudié est donné figure 4.14.

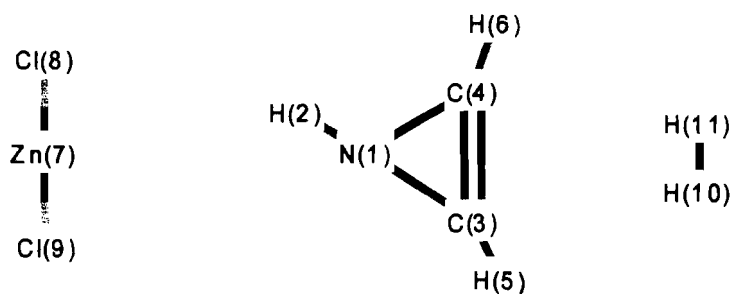


Figure 4.14 : Système chimique étudié

Les données géométriques du chlorure de zinc (ZnCl₂) sont consignées dans le tableau 4.8.

Paramètres	Valeurs
<i>Longueurs de liaison (Å)</i>	
Zn ¹ Cl ²	2.1728
Zn ¹ Cl ³	2.1728
<i>Angle (°)</i>	
Cl ² ZnCl ³	180.00
<i>Charges (u.a.)</i>	
Zn ¹	0.8467
Cl ²	-0.4233
Cl ³	-0.4233
<i>Energie (hartree)</i>	-93.0494919

Tableau 4.8 : Géométrie optimisée de ZnCl₂ en HF/LanI2dz

Le processus s'est déroulé en deux grandes étapes. A la première étape la molécule du 1H-azirène s'est adsorbé sur $ZnCl_2$; à la seconde étape le dihydrogène réagit avec le complexe 1H-azirène- $ZnCl_2$.

Au début du processus d'adsorption la molécule de $ZnCl_2$ est disposée dans le plan perpendiculaire au plan du 1H-azirène et fixé à une distance suffisamment grande pour que les interactions intermoléculaires soient négligeables.

La seconde étape a consisté à approcher progressivement la molécule de H_2 du 1H-azirène déjà adsorbé sur le catalyseur jusqu'à une distance où le système s'est optimisé.

Les coordonnées de réaction utilisées tout au long de la simulation sont la distance zinc-azote (Zn^7N^1) pendant l'adsorption puis la distance carbone-hydrogène (C^3H^{10}) lors de l'hydrogénation.

La phase d'adsorption a été amorcée à partir de la distance Zn^7N^1 égale à 10 Å. A l'optimisation de la géométrie du système cette distance est passée à 2.0646 Å. L'énergie du système est alors -224.8333 hartrees.

Le dihydrogène a été mis en réaction avec le complexe 1H-azirène- $ZnCl_2$ à partir de la distance C^3H^{10} égale 10 Å, distance correspondant à la longueur initiale de la liaison $H^{10}-H^{11}$ du dihydrogène (0.731 Å) introduit dans le milieu réactionnel. Les figures 4.15, 4.16 et 4.17 rendent compte des variations subies par certains paramètres du système durant ce processus.

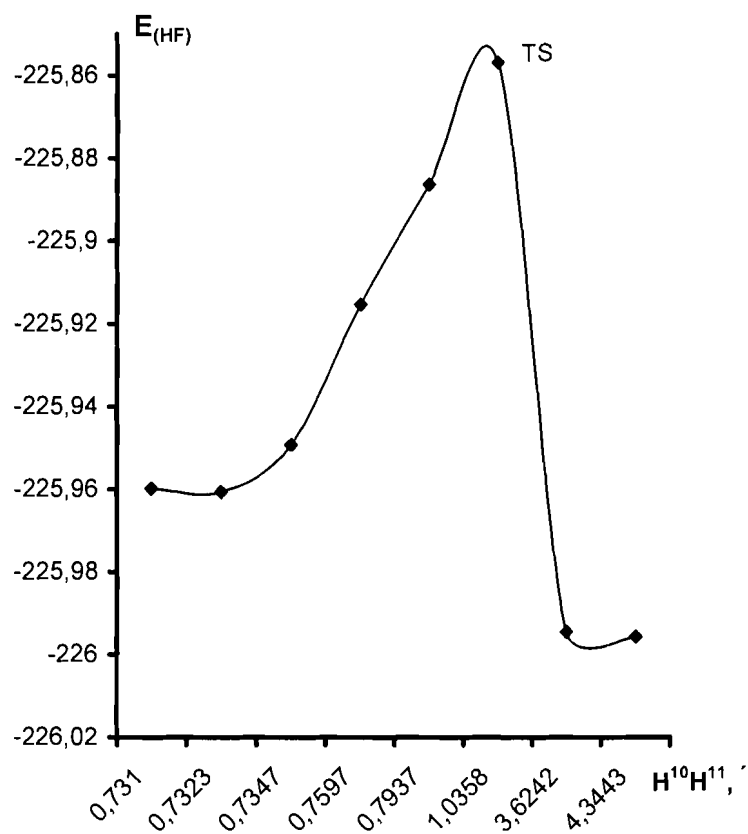


Figure 4.15 : Profil énergétique de l'interaction entre le complexe 1H-azirène- ZnCl₂ et le dihydrogène.

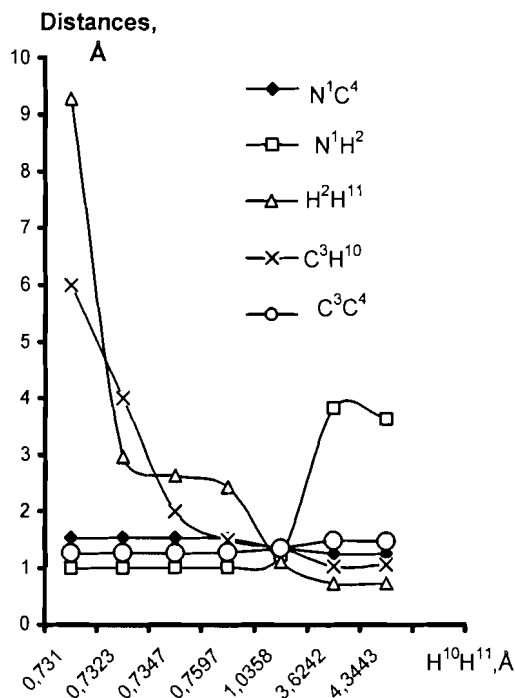


Figure 4.16 : Variation des distances entre quelques atomes au cours de l'hydrogénation du complexe (1H-azirène-ZnCl₂)

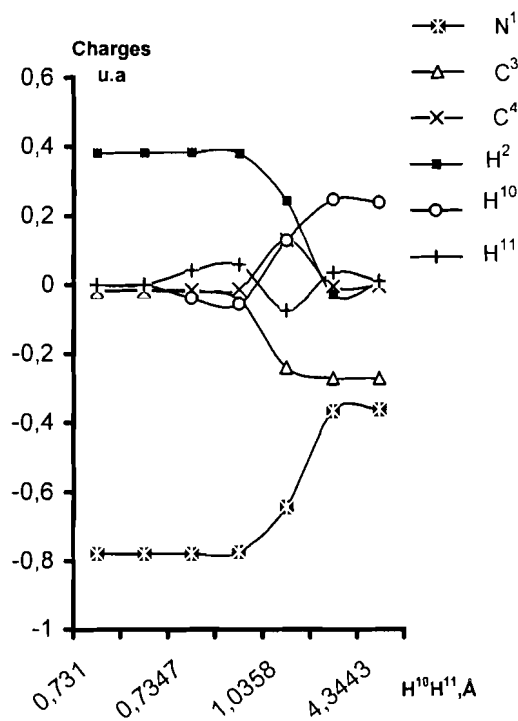


Figure 4.17 : variation des charges de Mulliken de quelques atomes au cours de l'hydrogénation du complexe (1H-azirène-ZnCl₂)

La distance Zn⁷N¹ n'a pas varié au cours du processus d'hydrogénation. Pendant cette même phase la distance H¹⁰H¹¹ est restée pratiquement constante jusqu'au moment où C³H¹⁰ a pris la valeur de 1.5 Å ; ensuite elle a considérablement crû pour atteindre la valeur de 4.3443 Å à la fin de la réaction : la liaison H¹⁰H¹¹ est rompue. La distance N¹H² a connu aussi la même évolution, passant de 1.0056 à 3.6412 Å. Dans le même temps une liaison semble se former entre les atomes H² et H¹¹ puisque,

distants initialement de 10 Å, ces deux atomes se sont retrouvés à une distance de 0.7325 Å, ce qui correspond à la liaison H-H de la molécule de dihydrogène calculée par la méthode HF/lanl2dz. Ceci témoigne de ce que l'atome d'hydrogène H² initialement présent sur l'atome d'azote N¹ est allé remplacer l'atome d'hydrogène H¹² lequel s'est fixé sur l'atome de carbone C³. La longueur de la liaison C³C⁴ est passée de 1.2714 à 1.4798 Å ce qui suppose que ces deux atomes de carbone, précédemment liés par une double liaison, se retrouvent avec une liaison simple en fin de réaction. L'analyse de la variation de longueur des deux liaisons carbone - carbone révèle que la liaison N¹C³ est restée simple alors que la liaison N¹C⁴, simple au départ, est devenue double à la fin du processus, sa longueur étant passée de 1.5392 à 1.2548 Å. Toutes ces valeurs sont proches de celles connues dans la littérature [60-62].

Afin de mieux apprécier le produit de la réaction nous avons procédé à sa désorption puis nous avons effectué une comparaison d'un certain nombre de ses paramètres à ceux du 2H-azirène ainsi que le présente le tableau 4.9.

Paramètres	Produit de réaction	2H-azirène	écart
<i>Longueurs de liaison(Å)</i>			
N ¹ C ³	1.5649	1.5650	-0.0001
N ¹ C ⁴	1.2553	1.2551	0.0002
C ³ C ⁴	1.4748	1.4749	-0.0001
C ³ H ⁵	1.0722	1.0721	0.0001
C ³ H ¹¹	1.0722	1.0721	0.0001
<i>Angles (°)</i>			
N ¹ C ³ C ⁴	69.42	69.42	-0.0000
C ⁴ C ³ H ⁵	120.58	120.58	0.0000
H ¹¹ C ³ H ⁵	116.10	116.17	-0.0700
<i>Energie (hartree)</i>	-131.76785	-131.76785	2.10 ⁻⁷

Tableau 4.9 : Paramètres géométriques du produit et du 2H-azirène en HF/lanl2dz.

Les légers écarts observés sont probablement dus à l'environnement du corps formé.

Dans le but de déterminer le mécanisme de coupure des liaisons H¹⁰H¹¹, N¹H² et de la liaison π C³C⁴, nous avons eu recours à une analyse de la population de Mulliken au niveau de la région où les ruptures semblent s'être produites (fig. 4.17). Il s'agit de l'état de transition de la réaction dont les paramètres sont consignés dans le tableau 4.10 ; dans cet état de transition la fréquence négative présentée par le spectre infrarouge du système vaut -2566.2281cm⁻¹.

Paramètres de l'état de transition					
Distances (Å)		Angles (°)		Charges (u.a.)	
C ³ H ¹⁰	1.356	N ¹ C ³ C ⁴	54.14	Zn ⁷	+0.893
N ¹ C ³	1.586	N ¹ C ⁴ C ³	71.554	N ¹	-0.644
N ¹ C ⁴	1.355	C ³ N ¹ C ⁴	54.306	C ³	-0.239
N ¹ H ²	1.223	H ¹⁰ C ³ C ⁴	109.709	C ⁴	+0.131
H ¹⁰ H ¹¹	1.036			H ²	+0.243
C ³ C ⁴	1.358			H ¹⁰	+0.128
Zn ⁷ N ¹	2.099			H ¹¹	-0.073

Energie :-225.8568 hartrees

Tableau 4.10 : Paramètres de l'état de transition dans l'hydrogénation du 1H-azirène en présence du chlorure de zinc en HF/lanI2dz.

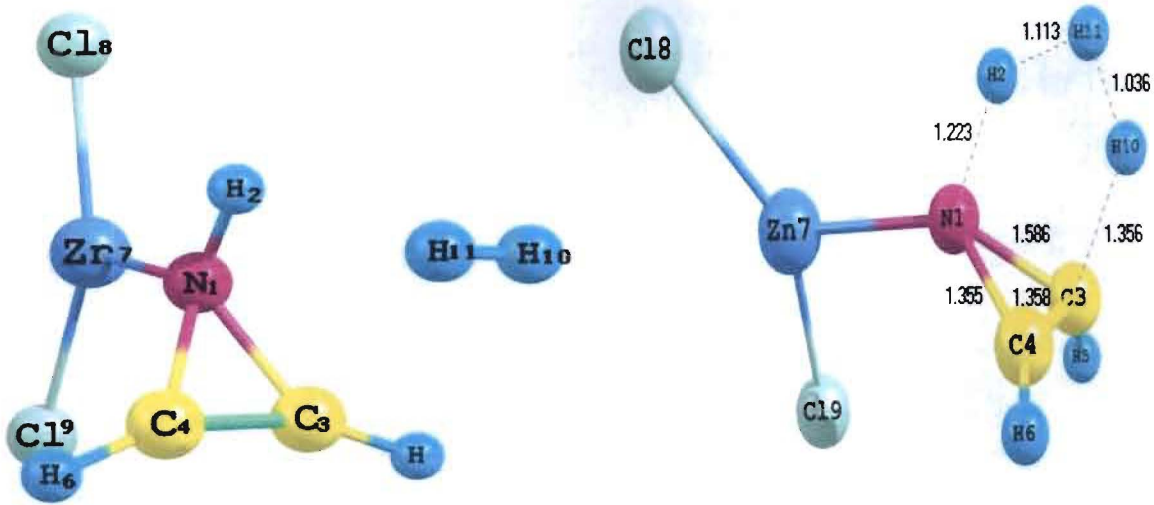
L'énergie d'activation calculée de la réaction est de +0.1031 hartree (270.69 KJ.mole⁻¹).

Les charges portées par les atomes H², H¹⁰, H¹¹, C³, C⁴ et N¹ au moment de la rupture révèlent que :

- la liaison π entre les atomes de carbone C³ et C⁴ s'est rabattue sur C³, ce qui explique la charge négative de ce dernier.
- l'atome d'hydrogène H¹⁰ de la molécule de dihydrogène H¹⁰H¹¹ a cédé son électron à l'atome H¹¹ ce qui explique la charge positive acquise par H¹⁰ à cette étape de la réaction.
- l'électron appartenant à l'atome d'hydrogène H² a servi à la formation d'une liaison π entre les atomes d'azote N¹ et de carbone C⁴.

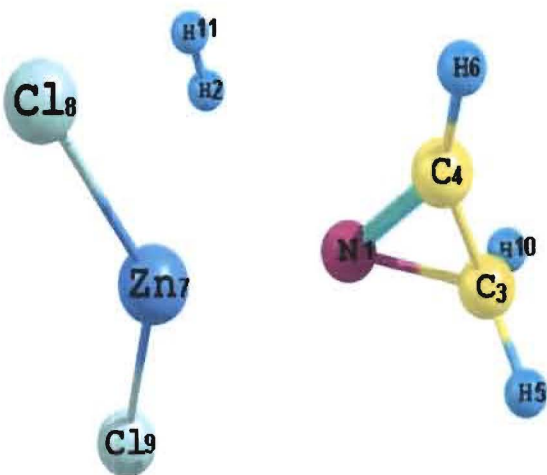
Ces trois coupures de liaison sont de nature hétérolytique et chacune des charges portées par les atomes impliqués dans le processus a eu à jouer un rôle dans la formation des nouvelles liaisons apparues dans le système.

Nous avons ensuite analysé la structure du système étudié à des étapes de la réaction (fig. 4.18)



a) Début de l'hydrogénation

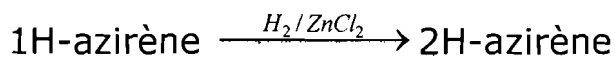
b) Etat de transition



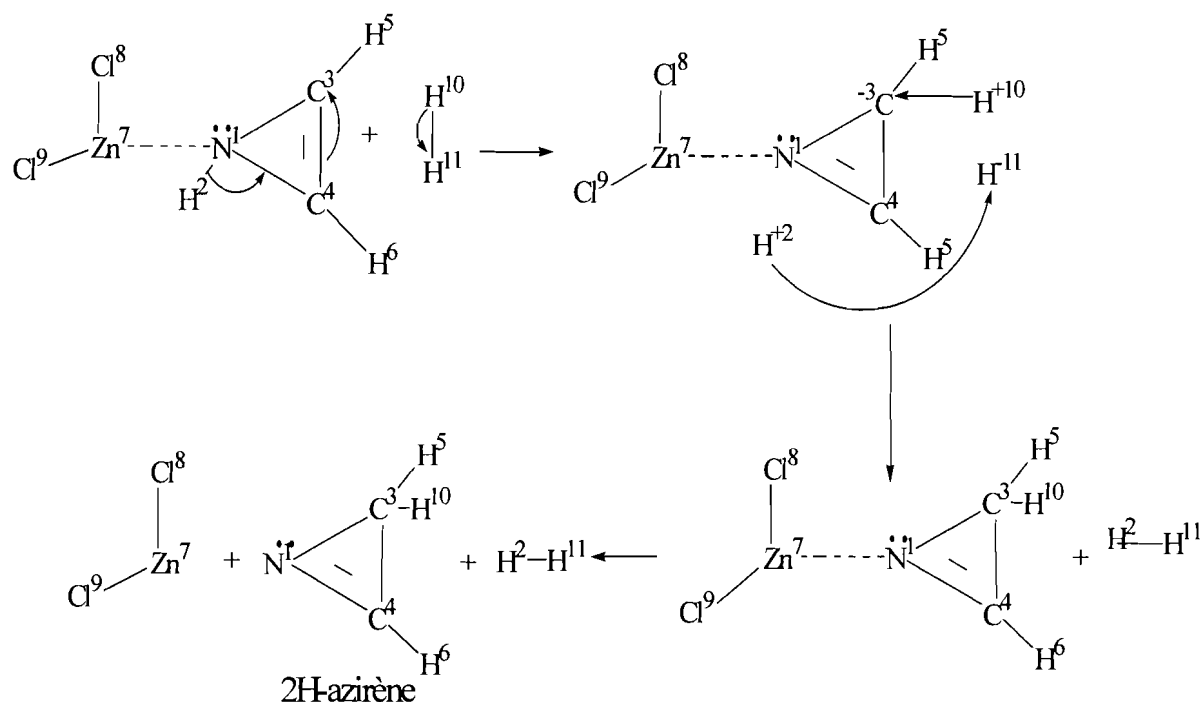
c) Fin de la réaction

Figure 4.18 : Réaction du 1H-azirène sous pression de dihydrogène en présence du chlorure de zinc

Toutes ces différentes analyses nous ont conduit à la proposition du mécanisme probable de la réaction du 1H-azirène avec du dihydrogène en présence du chlorure de zinc (fig. 4.19).



a



b

Figure 4.19 : a) Schéma de la réaction

b) Mécanisme probable de la réaction

En observant ce mécanisme nous constatons que la présente réaction se déroule de la même manière que les deux réactions de tautomérie qui sont évoquées précédemment, à savoir la tautomérie du 1H-azirène sous pression de dihydrogène en présence du chlorure de palladium et la tautomérie du 1H-azirène sous pression de dihydrogène en présence du chlorure d'aluminium. Il paraît cependant important de comparer l'efficacité des catalyseurs $AlCl_3$, $PdCl_2$ et $ZnCl_2$ dans ce type de réaction. C'est ce que nous avons fait au regard des données du tableau 4.11.

Catalyseur	Energie d'activation	
	u.a.	kJ.mol^{-1}
PdCl_2	0.1017	267.01
AlCl_3	0.1075	282.24
ZnCl_2	0.1031	270.69

Tableau 4.11: Energies d'activation dans la réaction d'hydrogénation catalytique du 1H-azirène calculées en HF/ $\text{lanI}2\text{dz}$.

La barrière énergétique, lorsqu'on utilise le chlorure d'aluminium, est la plus élevée et la plus basse s'observe lorsque l'on opère en présence de chlorure de palladium ; le chlorure de palladium semble être le catalyseur le plus indiqué, parmi ces trois, pour la tautomérie du 1H-azirène sous pression de dihydrogène.

4.3 Hydrogénation du 2H-azirène par le tétrahydruure d'aluminium lithium (LiAlH_4) en présence du palladium

L'ensemble du système étudié est représenté figure 4.20.

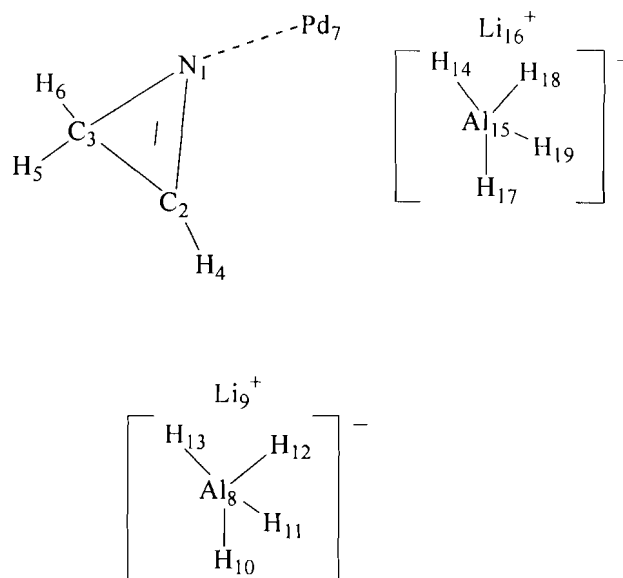


Figure 4.20: Système chimique étudié

La réaction est caractérisée par deux étapes dont la première est l'adsorption de l'azirène ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) sur le palladium et la deuxième est celle de la réaction de deux molécules de tétrahydruure d'aluminium lithium avec une molécule du 2H-azirène adsorbé. L'approche des deux molécules LiAlH_4 a été faite suivant deux directions différentes par rapport au réactif adsorbé. Deux coordonnées de réaction ont été donc prises en compte. Il s'agit des distances N^1H^{14} et C^2H^{13} . Le rapprochement des deux molécules de tétrahydruure à travers les deux coordonnées précédentes a induit des transformations profondes au niveau de tout le système. Les

deux coordonnées de réaction ont pour valeurs initiales 4 Å et 3.877 Å pour N^1H^{14} et C^2H^{13} , respectivement. La fin de la réaction a été marquée par des valeurs optimisées de ces deux variables. Ces valeurs finales de N^1H^{14} et C^2H^{13} sont 1.0115 Å et 1.0700 Å, respectivement. Au cours de ce processus, les paramètres dont nous avons particulièrement suivi l'évolution sont les distances interatomiques, les charges de Mulliken portées par les atomes et les angles entre liaisons.

En ce qui concerne les distances, nous nous sommes particulièrement intéressés aux valeurs de C^2N^1 , C^3N^1 , $Al^{15}H^{14}$, Al^8H^{13} et N^1Pd^7 en fonction des deux coordonnées de réaction (Figure 3.18). A la fin du processus il n'y a plus de liaison ni entre l'atome d'aluminium (Al^8) et l'atome d'hydrogène (H^{13}), ni entre l'atome d'aluminium (Al^{15}) et l'atome d'hydrogène (H^{14}), ni entre l'atome de palladium (Pd^7) et l'atome d'azote (N^1); en effet leurs longueurs sont supérieures à 3 Å. Les autres liaisons, à savoir C^2N^1 et C^3N^1 sont restées et, à la fin du processus leurs longueurs sont sensiblement égales. Ces deux dernières longueurs n'étant pas égales au départ on peut penser à juste titre que la liaison entre N^1 et C^2 a subi une transformation en s'allongeant pour être de même nature que la liaison N^1C^3 . En étudiant la variation de cette liaison on constate que, initialement double, elle est devenue simple à la fin du processus.

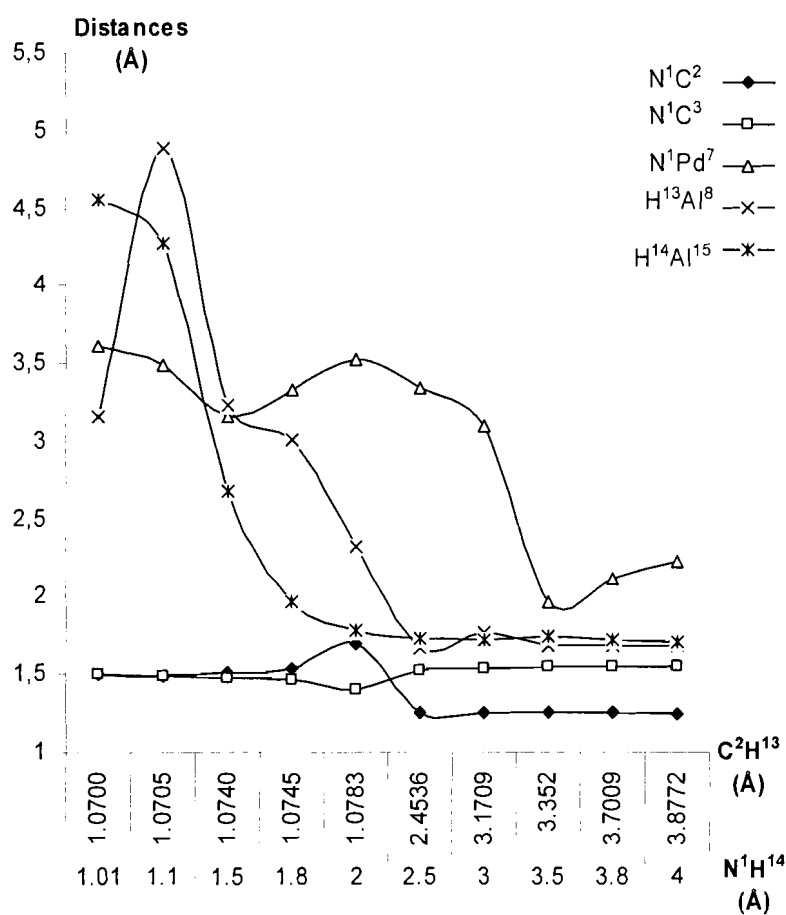


Figure 4.21: Variations des longueurs de liaisons.

Nous avons également pris en considération les angles $N^1C^2C^3$, $N^1C^3C^2$, $H^6C^3H^5$, et $H^{14}N^1C^2$ (Fig.3.22). L'angle $N^1C^2C^3$ et l'angle $N^1C^3C^2$ avaient respectivement initialement pour valeur 68.956° et 48.715° . A la fin du processus ces deux angles ont pour valeur 60.3° environ. Ce résultat confirme la transformation qui s'est opérée au niveau de la liaison N^1C^2 au cours du processus. Au niveau de l'angle dièdre $H^{14}N^1C^2C^3$ la valeur finale est de -105.881° ; ceci prouve que H^{14} n'est pas dans le plan $N^1C^2C^3$. S'agissant de l'angle $H^5C^3H^6$ la variation est faible ; ce qui s'explique par le

fait que ce carbone a gardé l'hybridation de type sp^3 tout au long du processus. L'angle dièdre $H^6C^3C^2N^1$ est de l'ordre de -99° , ce qui prouve que les atomes H^5 et H^6 ne sont pas dans le plan N^1, C^2, C^3 .

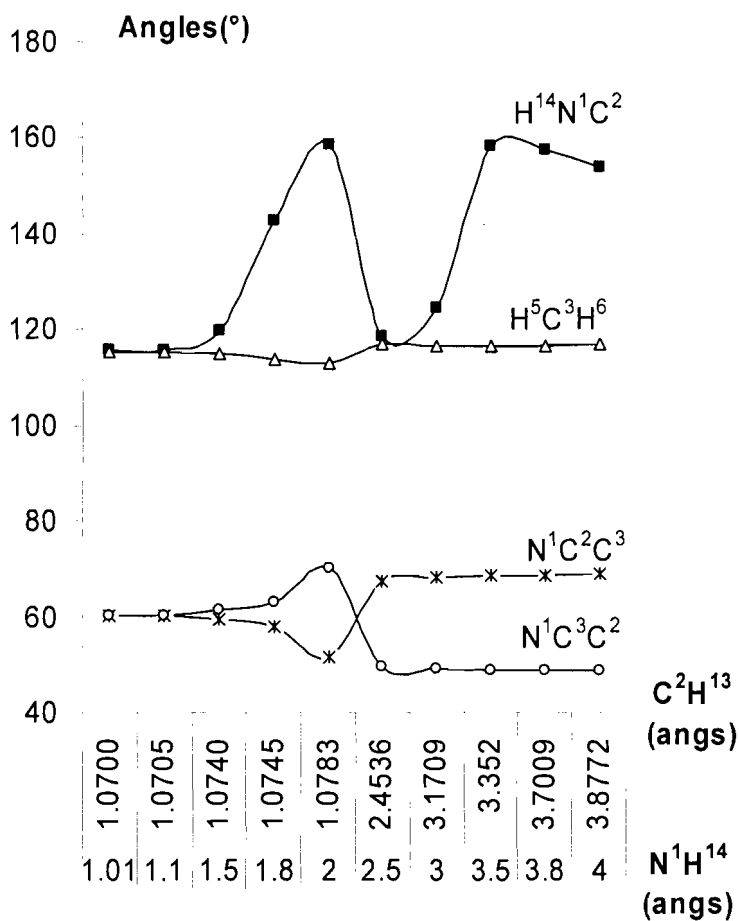


Figure 4.22 : Variations de quelques angles entre liaisons.

Pour étudier la variation des charges nous avons considéré les atomes C^2 , C^3 , N^1 , H^{13} et H^{14} (Fig. 3.20). Au départ N^1 et C^2 sont liés par une double liaison et ces deux atomes portaient des charges négatives où celle portée

par l'azote est cinq fois plus importante du fait de son électronégativité. L'atome C³ au départ portait une charge égale à -0.3 ua. A la fin du processus les atomes C² et C³ portent la même charge égale à -0.24 ua et celle portée par N¹ est -0.81 u.a. ; ce qui, à la fois, prouve la plus forte électronégativité de l'azote et confirme l'hybridation du type sp³ dont C² et C³ sont l'objet. Par ailleurs les atomes d'hydrogène H¹³ et H¹⁴ portent respectivement les charges +0.43 u.a. et +0.24 u.a. L'atome H¹⁴ s'est fixé sur N¹. Sa charge positive compense environ 50% de la charge de N¹. Le reste de la charge négative correspond au doublet non partagé de l'azote. Quant à l'atome H¹³ sa charge positive compense exactement la charge négative de C², le carbone C² ne possédant pas de doublet libre.

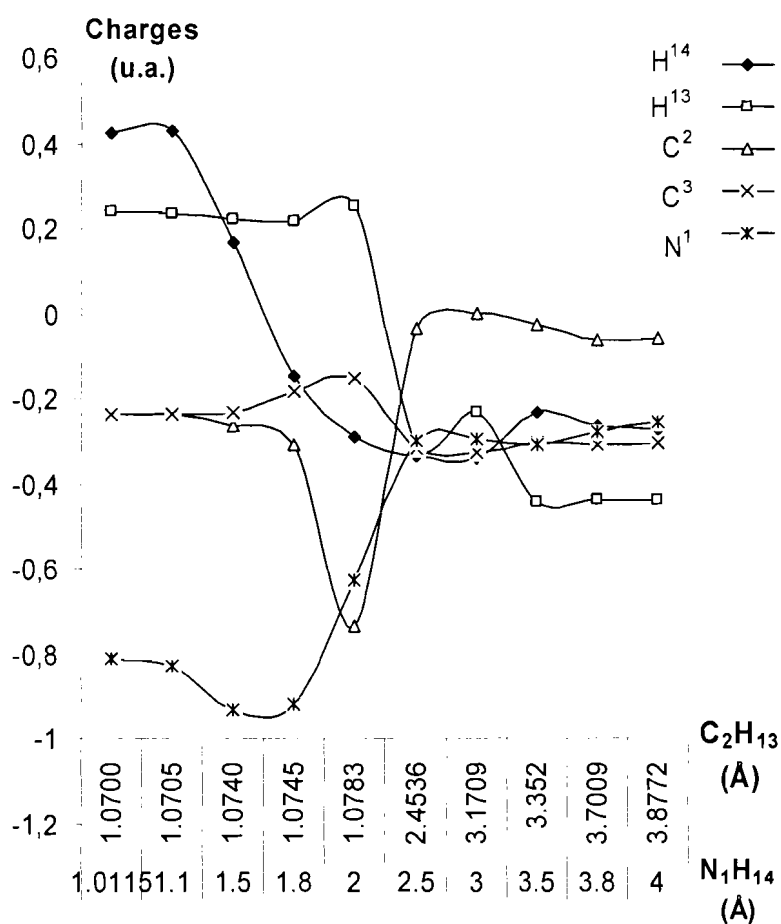


Figure 4.23: Variations de la charge au niveau de quelques atomes du système.

La variation d'énergie du système en fonction des deux coordonnées de réaction au cours du processus est donnée figure 3.24 qui présente deux maxima. L'un de ces maxima se situe entre 2.5 et 2 Å pour N^1H^{14} et 2.4536 et 1.07083 Å pour C^2H^{13} . Entre les deux précédentes valeurs de la coordonnée C^2H^{13} le système a été relaxé suivant la direction C^2H^{13} de sorte que la valeur de 1.07083 Å est presque déjà une valeur optimisée de cette coordonnée-là. Il se trouve que cette valeur de la coordonnée

C^2H^{13} est une valeur proche de la longueur de la liaison CH publiée dans la littérature[40]. En ce qui concerne le second sommet de la courbe, il s'agit dans cette zone aussi du résultat de la relaxation du système suivant la direction N^1H^{14} . Ce maximum est donc le fait de la formation d'une liaison NH dont la longueur calculée est du même ordre de grandeur que celle de la liaison NH publiée dans la littérature [40]. Au total, les deux maxima de la courbe de la figure 4.24 correspondent à deux états de transition, le premier étant lié à la formation de la liaison C^2H^{13} et le second , à la formation de la liaison N^1H^{14} .

Les espèces chimiques présentes à chaque étape du chemin de réaction sont indiquées sur la figure 4.24.

Sur la base de ces résultats, nous avons proposé un mécanisme réactionnel (fig.4.26).

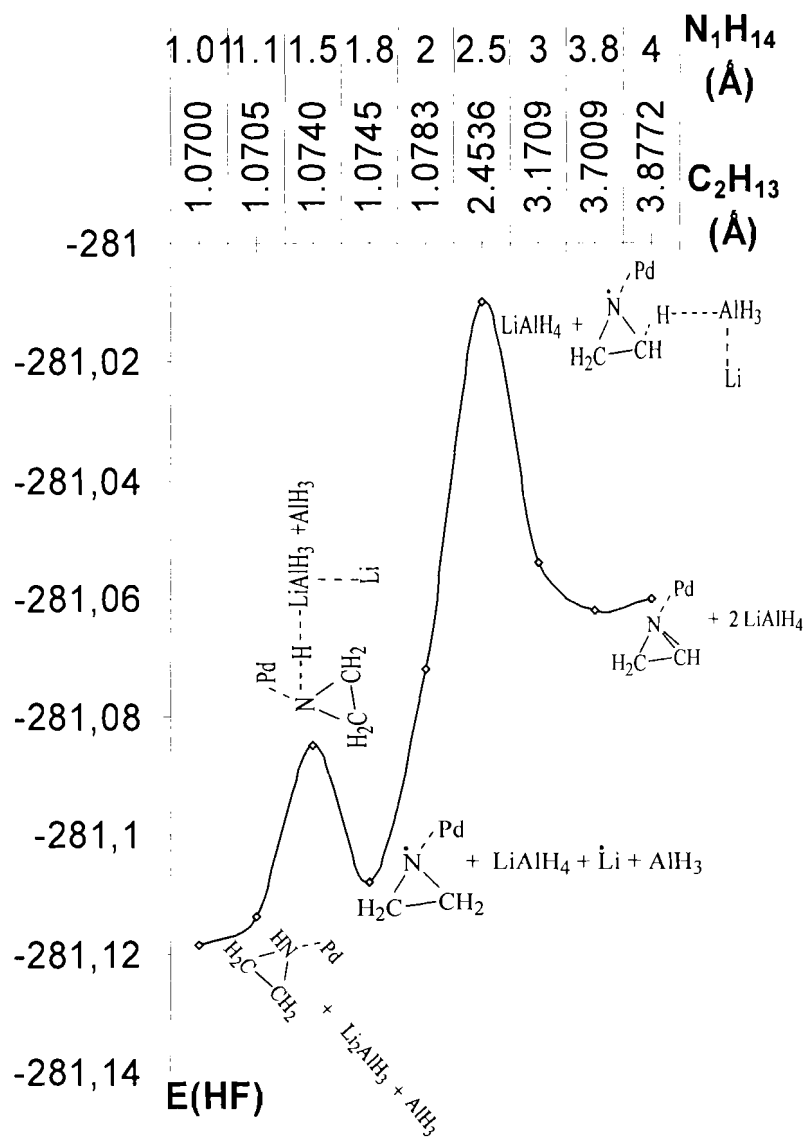
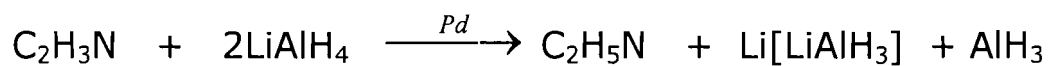
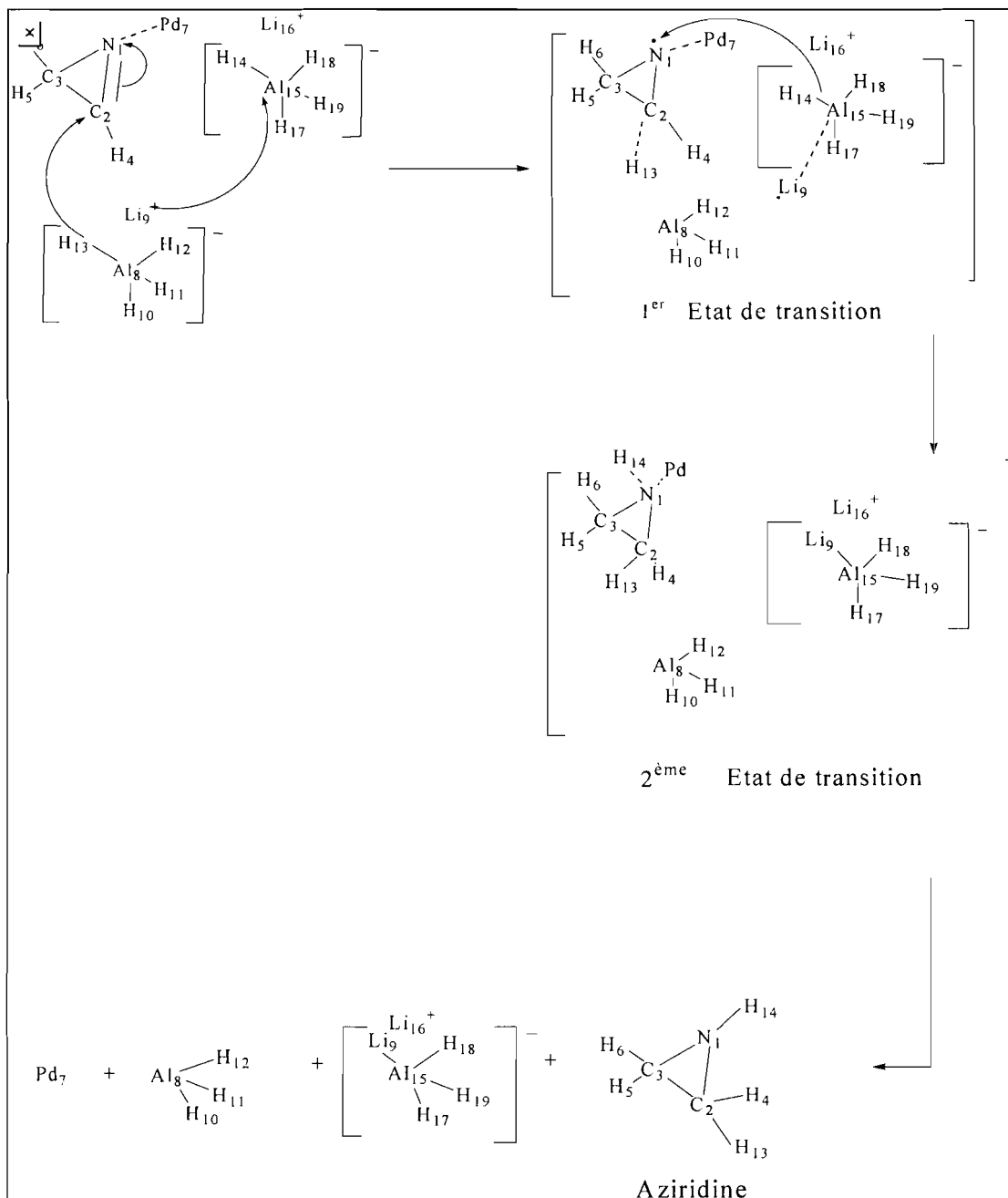


Figure 4.24 : Variation de l'énergie en fonction de N^1H^{14} et C^2H^{13}

L'analyse de la structure du système en fin de réaction a été faite (fig.4.25).



a



b

Figure 4.26 : a) Schéma de cette réaction

b) Mécanisme probable de la réaction

4.4 Hydrogénation du 2-méthyl-1H-azirène en présence du chlorure de zinc (ZnCl₂).

L'ensemble du système étudié est donné figure 4.27.

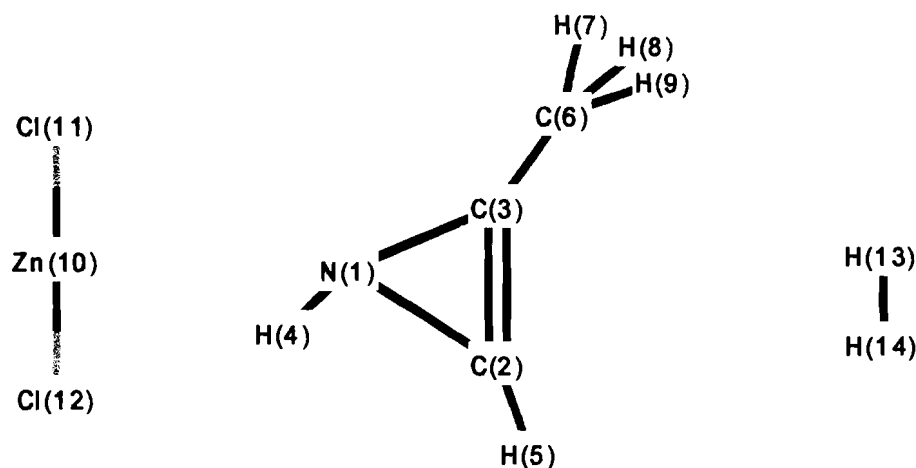


Figure 4.27: Système chimique étudié

Les données géométriques du 2-méthyl-1H-azirène sont consignées dans le tableau 4.12.

Distances (Å)		Angles (°)		Charges (u.a.)	
N ¹ C ²	1.545	N ¹ C ² C ³		N ¹	-0.560
N ¹ C ³	1.531	N ¹ C ³ C ²		C ²	-0.247
C ² C ³	1.278	C ² N ¹ C ³	49.10	C ³	0.278
C ³ C ⁶	1.475	H ⁴ N ¹ C ³	111.00	C ⁶	-0.596
N ¹ H ⁴	1.011	C ² C ³ C ⁶		H ⁴	0.269
C ² H ⁵	1.059	N ¹ C ³ C ⁶	136.02		
C ⁶ H ⁷	1.084	N ¹ C ² H ⁵	137.65		
C ⁶ H ⁸	1.084				
C ⁶ H ⁹	1.082				
Energie : -170.7544 hartrees					

Tableau 4.12 : Géométrie en HF/lanl2dz optimisée du 2-méthyl-1H-azirène

Le processus s'est déroulé en deux grandes étapes. A la première étape le

2-méthyl-1H-azirène s'est adsorbé sur ZnCl_2 ; à la seconde étape le dihydrogène réagit avec le complexe (2-méthyl-1H-azirène- ZnCl_2).

Au début du processus d'adsorption la molécule de ZnCl_2 est disposée dans le plan perpendiculaire au plan du 1H-azirène et fixé à une distance suffisamment grande pour que les interactions intermoléculaires soient négligeables.

La seconde étape a consisté à approcher progressivement la molécule de H_2 du 2-méthyl-1H-azirène déjà adsorbé sur le catalyseur, jusqu'à une distance où le système s'est optimisé.

Les coordonnées de réaction utilisées tout au long de la simulation sont la distance zinc-azote (Zn^{10}N^1) pendant l'adsorption puis la distance carbone-hydrogène (C^3H^{13}) lors de l'hydrogénation.

La phase d'adsorption a été menée à partir de la distance Zn^{10}N^1 égale 10 Å. A l'optimisation de la géométrie du système cette distance est devenue 2.0518 Å. L'énergie du système est alors -263.8758 hartrees.

A partir de la distance C^3H^{13} égale 10 Å on a commencé à approcher le dihydrogène du complexe (2-méthyl-1H-azirène- ZnCl_2). Les variations subies par certains paramètres du système durant cette approche sont indiquées sur les figures 4.28, 4.29 et 4.30.

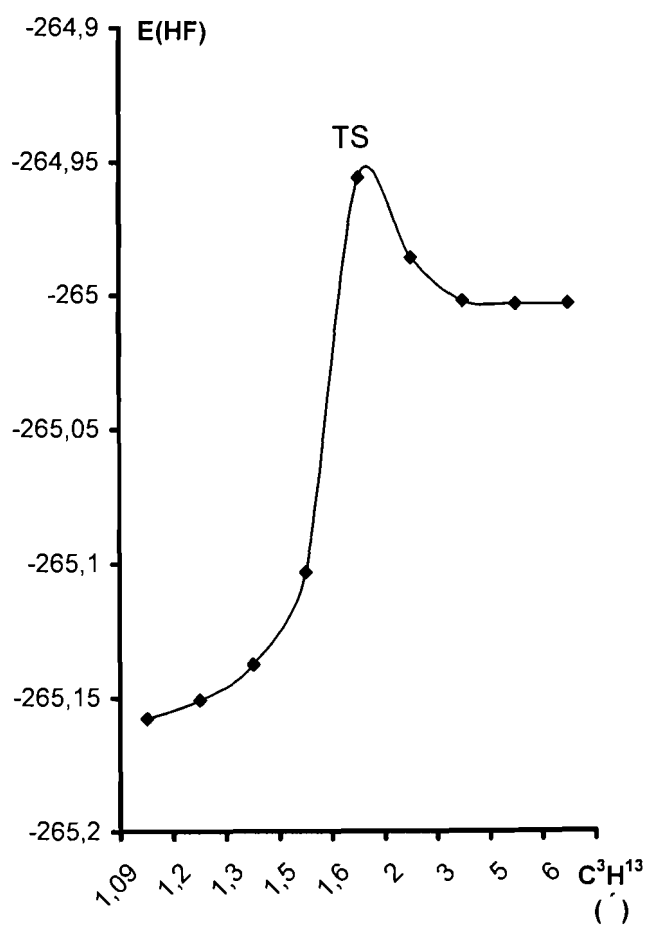


Figure 4.28: Profil énergétique de l'interaction entre le complexe 2-méthyl-1H-azirène- $ZnCl_2$ et le dihydrogène

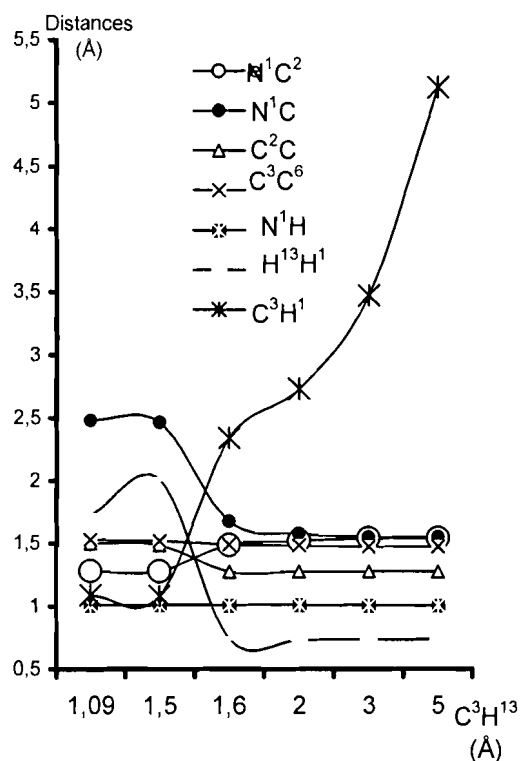


Figure 4.29 : Variation de distances interatomiques au cours de l'hydrogénation du complexe (2-méthyl- 1H-azirène-ZnCl₂)

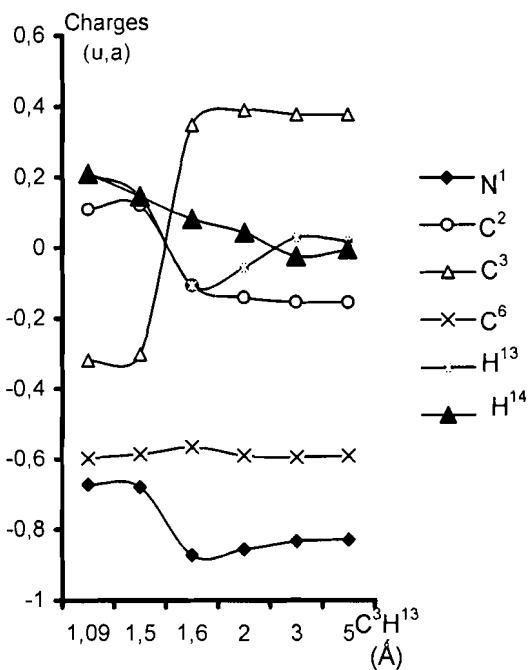


Figure 4.30 : Variation de charges atomiques de Mulliken au cours de l'hydrogénation du complexe (2-méthyl-1H-azirène-ZnCl₂)

Pendant le processus d'hydrogénation, la distance H¹³H¹⁴ est restée pratiquement constante jusqu'au moment où la distance C³H¹³ a pris la valeur de 2 Å ; ensuite cette distance a augmenté jusqu'à atteindre la valeur de 2.01 Å pour C³H¹³ égale 1.5 Å. Cette nouvelle valeur de la longueur H¹³H¹⁴ est la preuve que la liaison H¹³H¹⁴ s'est rompue. Les variations des distances C³H¹⁴ et C³H¹³ révèlent la formation probable de liaisons carbone- hydrogène : les atomes d'hydrogène H¹³ et H¹⁴ étaient à l'infini au début de la réaction ; à la fin on les trouve à la distance de

1.086 Å de l'atome de carbone C³, distance proche de la longueur de liaison CH connue dans la littérature [61,62]. Au même moment, nous constatons la rupture de la liaison N¹C³ puisque la distance entre les atomes de cette liaison est passée de 1.5493 à 2.4793 Å ; aussi remarquons-nous que la liaison N¹C² initialement simple (1.5493 Å) est devenue double (1.2789 Å) en fin de réaction. La distance N¹H⁴ n'a pratiquement pas varié au cours de cette phase de la réaction. Tout ceci reste en conformité avec la théorie des valences et nous permet de soupçonner que la molécule cyclique de 2-méthyl-1H-azirène s'est transformée en une imine aliphatique.

Afin de mieux apprécier le produit de la réaction, nous avons procédé à sa désorption puis nous avons effectué une comparaison d'un certain nombre de ses paramètres à ceux du propan-1-imine. Ces éléments de comparaison sont présentés dans le tableau 4.13.

Paramètres	Produit de réaction	Propan-1-imine	Ecart
<i>Longueurs de liaison (Å)</i>			
N ¹ C ²	1.2736	1.2740	-0.0336
N ¹ C ³	2.4467	2.4352	0.0115
C ² C ³	1.5074	1.5049	0.0025
C ² H ⁵	1.0858	1.0865	-0.0007
C ³ H ¹³	1.0879	1.0867	0.0012
<i>Angles(°)</i>			
N ¹ C ² C ³	123.02	122.17	0.85
C ³ C ² H ⁵	114.75	115.41	99.34
<i>Energie (hartree)</i>	-172.0509	-172.0512	3.0.10 ⁻⁴

Tableau 4.13: Données géométriques du produit et de celles du Propan-1-imine en HF/lanl2dz.

Les légers écarts observés résultent probablement de l'effet de l'environnement du produit formé.

En vue de déterminer le mécanisme de coupure des liaisons $H^{13}H^{14}$, de la liaison πC^2C^3 et de la formation de la liaison πN^1C^2 nous avons eu recours à une analyse de la population de Mulliken au niveau des régions où ces transformations semblent s'être produites. Les charges portées par les atomes H^4 , H^{13} , H^{14} , C^2 , C^3 et N^1 au moment des transformations révèlent que :

- l'atome d'hydrogène H^{14} de la molécule de dihydrogène $H^{13}H^{14}$ a transféré son électron à l'atome H^{13} , ce qui explique la charge positive acquise par H^{14} et négative reçue par H^{13} lorsque la distance C^3H^{13} est égale à 2 Å.

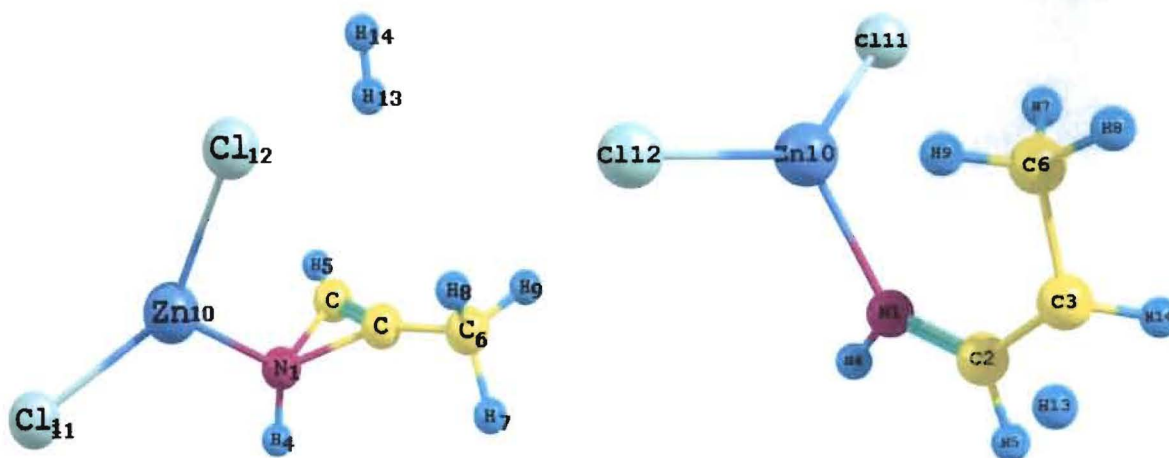
- la liaison π entre les atomes de carbone C^2 et C^3 s'est rabattue sur C^3 comme en témoigne la variation des charges de ces deux atomes lorsque la distance C^3H^{13} passe de 2 à 1.5 Å ;

- la charge négative au niveau de l'atome d'azote N^1 a visiblement augmenté entre les valeurs 2 et 1.6 Å de la distance C^3H^{13} puis a considérablement diminué entre les valeurs 1.6 et 1.09 Å de la distance C^3H^{13} ; ceci suppose que, dans un premier temps, le doublet électronique qui formait la liaison N^1C^3 a été transféré vers N^1 ; ensuite ce doublet a permis la formation d'une liaison π entre les atomes N^1 et C^2 .

Toutes les ruptures de liaisons, au vu des résultats de calculs, sont de type hétérolytique et chacune des charges portées par les atomes

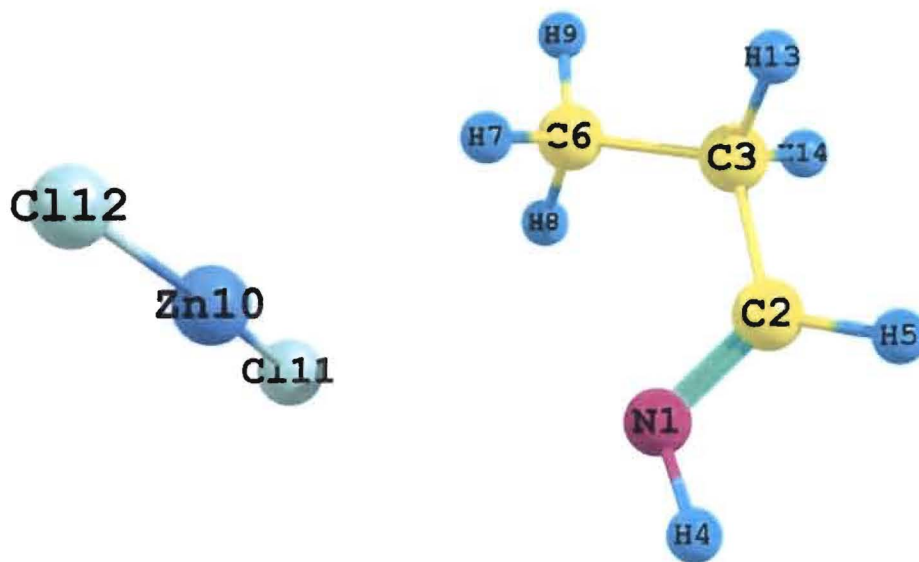
impliqués dans le processus a eu à jouer un rôle dans la formation des nouvelles liaisons apparues dans le système.

Nous observons la structure du système étudié sur la figure 4.31.



a) Début de l'hydrogénation

b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figures 4.31 : Hydrogénation du 2-méthyl-1H-azirène en présence du chlorure de zinc

Sur la base de ces différentes analyses nous avons proposé un mécanisme probable de la réaction du 2-méthyl-1H-azirène avec le dihydrogène en présence du chlorure de zinc (fig. 4.32).

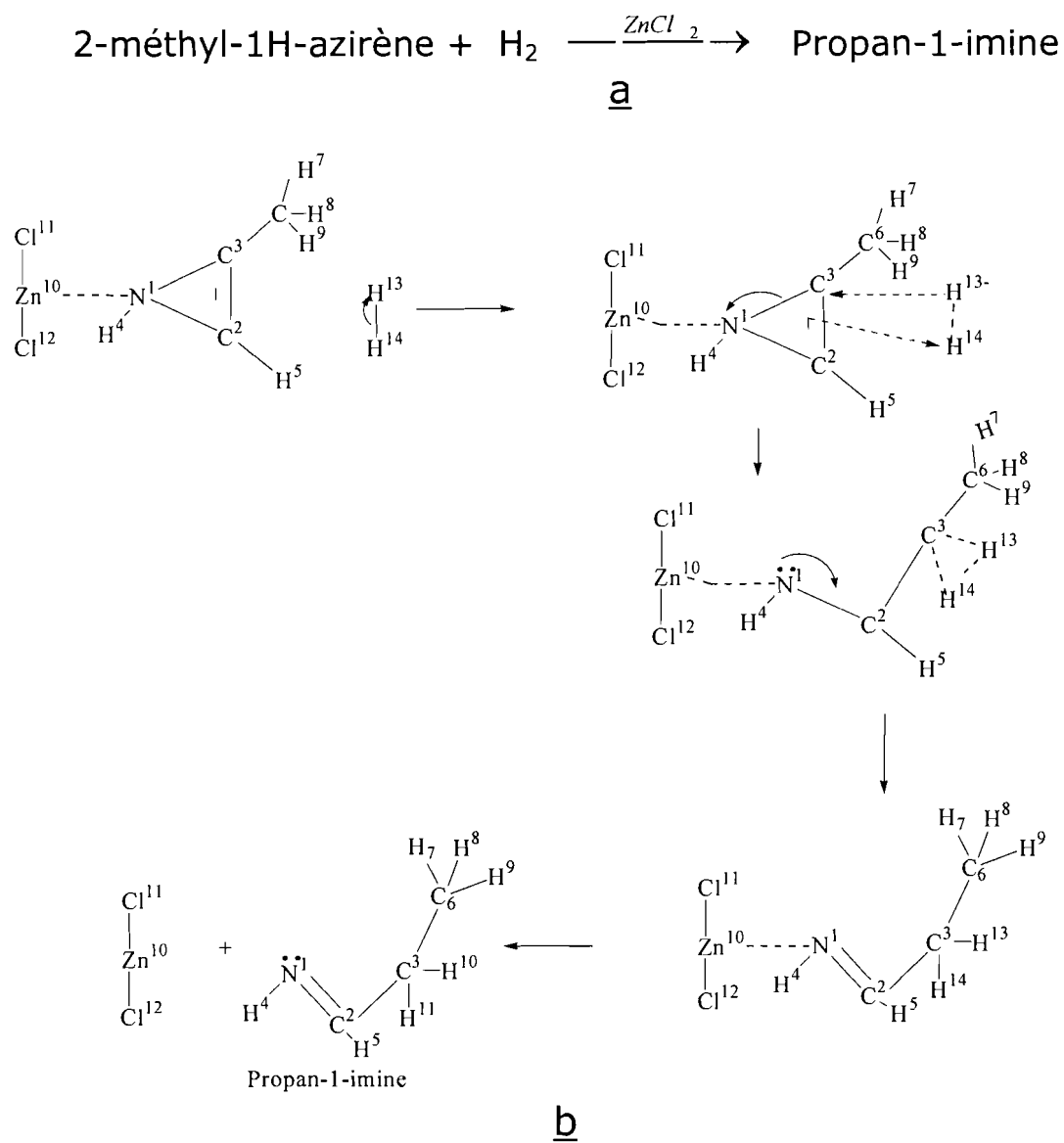


Figure 4.32 : a) Schéma de la réaction
 b) Mécanisme probable de l'hydrogénation du 2-méthyl-1H-azirène

4.5 La molécule d'oxirène

L'oxirène est un hétérocycle insaturé contenant un atome d'oxygène et deux atomes de carbone liés par une double liaison de formule brute C_2H_2O . La géométrie de cette molécule a été calculée à partir des données tirées de la littérature (Tableau 4.14).

Paramètres	Calcul HF
<i>Distances (Å)</i>	
O^1C^2	1.982
O^1C^3	1.982
C^2C^3	1.260
C^2H^4	1.059
C^3H^5	1.059
<i>Angles (°)</i>	
$C^3O^1C^2$	37.7
$H^4C^2C^3$	156.4
$H^5C^3C^2$	156.4
<i>Dièdres (°)</i>	
$H^4C^2C^3O^1$	180.0
$H^5C^3C^2O^1$	180.0
<i>Energie (hartree)</i>	-86.63099

Tableau 4.14: Données géométriques de l'oxirène

La réaction d'hydrogénation a été simulée avec la molécule d'oxirène en présence de sites catalytiques à base de disulfures de molybdène et de tungstène. Il s'agit de sites à trois vacances anioniques de type $MoS_3H_3^+$ et de type $WS_3H_3^+$ respectivement. Les paramètres géométriques de ces sites sont consignés dans les tableaux 4.15 et 4.16.

Paramètres	HF	MP2	DFT
<i>Distances (Å)</i>			
Mo ¹ S ²	2.276	2.326	2.2805
Mo ¹ S ⁴	2.279	2.321	2.283
Mo ¹ S ⁵	2.279	2.321	2.283
S ² H ³	1.353	1.382	1.3895
S ⁴ H ⁶	1.353	1.382	1.3865
S ⁵ H ⁷	1.353	1.382	1.3865
<i>Angles (°)</i>			
S ⁴ Mo ¹ S ²	107.043	106.244	107.073
S ⁵ Mo ¹ S ²	107.045	106.623	107.071
H ³ S ² Mo ¹	109.537	109.026	109.328
H ⁶ S ⁴ Mo ¹	111.339	107.2	107.963
H ⁷ S ⁵ Mo ¹	111.420	106.733	107.970
<i>Dièdres (°)</i>			
S ⁵ Mo ¹ S ² S ⁴	-117.493	-103.133	-109.96
H ³ S ² Mo ¹ S ⁴	58.752	51.215	54.988
H ⁶ S ⁴ Mo ¹ S ²	21.357	30.507	26.321
H ⁷ S ⁵ Mo ¹ S ²	-21.349	-31.707	-26.361
<i>Energie (hartree)</i>	-97.93421	-98.315585	-99.357172

Tableau 4.15: Données géométriques du site catalytique MoS₃H₃⁺.

Paramètres	HF	MP2	DFT
<i>Distances (Å)</i>			
W ¹ S ²	2.2825	2.314	2.278
W ¹ S ⁴	2.2845	2.31	2.281
W ¹ S ⁵	2.2846	2.31	2.281
S ² H ³	1.3527	1.381	1.389
S ⁴ H ⁶	1.3528	1.381	1.386
S ⁵ H ⁷	1.3528	1.381	1.386
<i>Angles (°)</i>			
S ⁴ W ¹ S ²	111.367	110.244	111.157
S ⁵ W ¹ S ²	111.380	110.255	111.155
H ³ S ² W ¹	110.118	108.922	109.712
H ⁶ S ⁴ W ¹	110.758	105.859	106.892
H ⁷ S ⁵ W ¹	110.761	105.838	106.906
<i>Dièdres (°)</i>			
S ⁵ W ¹ S ² S ⁴	-120.716	-105.485	-111.203
H ³ S ² W ¹ S ⁴	60.325	52.726	55.607
H ⁶ S ⁴ W ¹ S ²	16.685	27.786	23.227
H ⁷ S ⁵ W ¹ S ²	-16.750	-27.818	-23.201
<i>Energie (hartree)</i>	-98.216138	-98.5528766	-99.6301833

Tableau 4.16: Données géométriques du site catalytique WS₃H₃⁺.

L'hydrogénation de cette molécule a été effectuée après son adsorption sur les deux sites catalytiques[63]. Le système chimique qui est le siège du processus d'hydrogénation est donné figure 4.33.

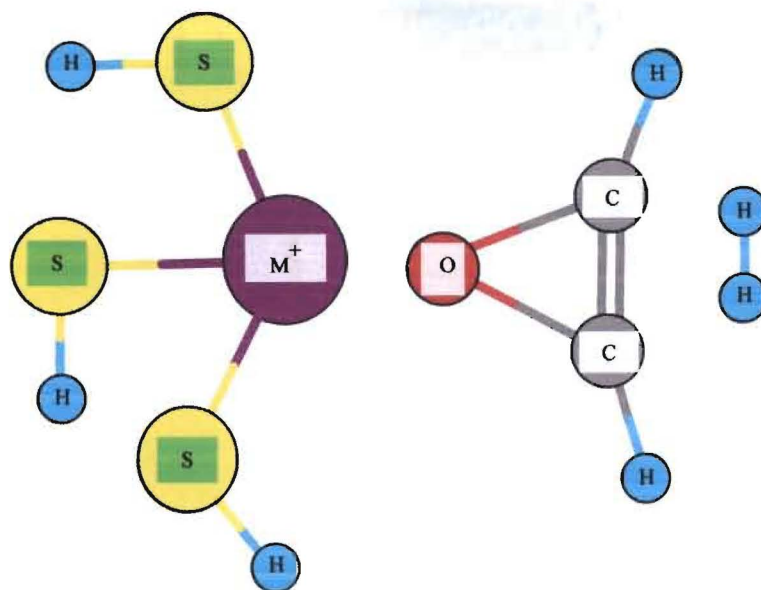


Figure 4.33 : Schéma du système étudié

4.5.1 Hydrogénation sur le site MoS_3H_3^+

A partir de la géométrie optimisée du complexe site-oxirène nous avons enclenché le processus d'hydrogénation. La coordonnée de la réaction au cours de cette phase a été la distance C^9H^{13} (Fig. 4.33). La distance Mo^1O^8 dans la géométrie optimisée du complexe site-oxirène vaut 1.981 Å. L'approche de la molécule de dihydrogène a commencé à partir de la distance C^9H^{13} égale 4 Å. La fin de la réaction est caractérisée par la stabilisation du système (Fig.4.34). Après stabilisation du système, l'analyse des résultats a été effectuée.

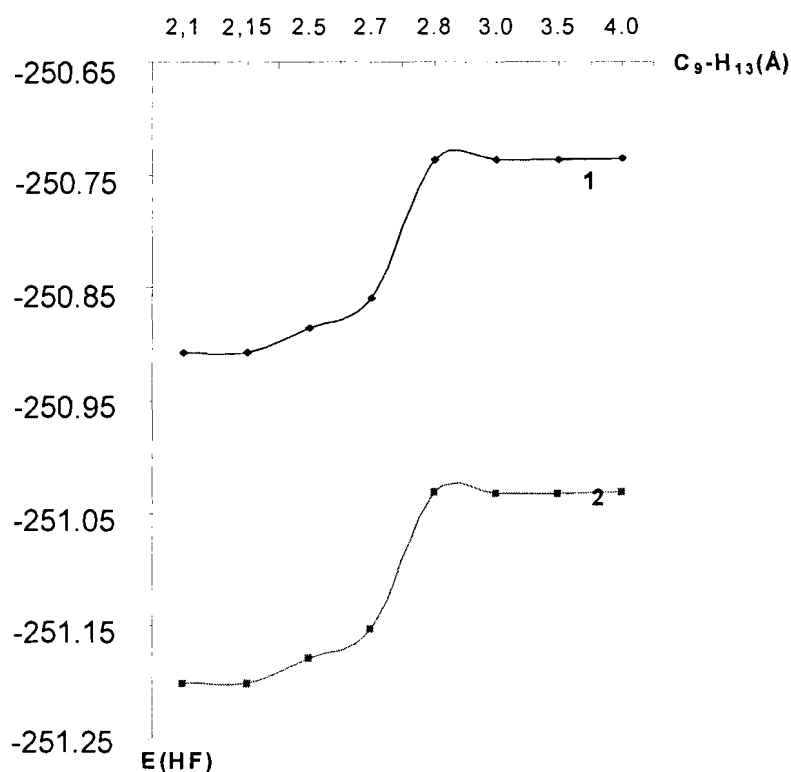


Figure 4.34 : Hydrogénation de l'oxirène sur les sites catalytiques MoS_3H_3^+ (1) et WS_3H_3^+ (2).

4.5.2 Hydrogénation sur le site WS_3H_3^+

Sur le site WS_3H_3^+ la même simulation a été effectuée. La distance W^{10^8} dans la géométrie optimisée du complexe site-oxirène vaut 2.029 Å. L'approche de la molécule de dihydrogène a commencé à la même distance et la fin du processus a été marquée comme dans le cas du molybdène par la stabilisation de tout le système.

4.5.3 Analyse des résultats

L'étude des paramètres géométriques du nouveau système obtenu a montré que les deux atomes H^{13} et H^{14} se sont fixés sur un même atome de carbone (C^{10}). Par la suite nous avons procédé à la désorption du produit de la réaction puis à l'optimisation de ce dernier.

La différence de longueur (1.39 Å (Mo), 1.40 Å (W)) observée dans les géométries d'adsorption des deux complexes site-oxirène est due à la différence des rayons atomiques des deux métaux concernés. [60-63].

Au cours de l'adsorption les paramètres géométriques de l'oxirène ont subi des modifications. C'est le cas des liaisons C^9O^8 , $C^{10}O^8$ et C^9C^{10} dont les longueurs initiales égales respectivement à 1.550 Å, 1.550 Å et 1.261 Å. A la fin de l'adsorption, on a constaté que la liaison C^9C^{10} s'est allongée pour devenir 1.319 Å (pour le cas de $MoS_3H_3^+$) et 1.317 Å (pour ce qui concerne $WS_3H_3^+$); la symétrie de l'oxirène s'est modifiée car la liaison $C^{10}O^8$ s'est allongée (2.346 Å) et la liaison C^9O^8 s'est raccourcie (1.298 Å). L'analyse de la population de Mulliken a été effectuée principalement pour les atomes Mo et W des sites catalytiques, pour l'atome d'oxygène et pour les deux atomes de carbone de la molécule d'oxygène C^9 et C^{10} . Dans la géométrie d'adsorption optimisée, la charge de chaque métal est positive et les deux charges ont pratiquement la même valeur (0.570 u. a.). Pour ce qui concerne l'atome d'oxygène, sa charge négative a augmenté et a atteint 0.76 u.a. En considérant les deux atomes de carbone dont les charges respectives sont positives à la fin de la phase d'adsorption du

processus, on remarque que la charge est plus dense sur C^9 que sur C^{10} .

Au cours de la phase d'hydrogénation les longueurs de liaison, les charges atomiques et les angles inter atomiques ont varié. Les longueurs des distances M^1-O^8 sont passées de 1.981 Å à 2.407 Å dans le cas du site $MoS_3H_3^+$ et de 2.029 Å à 2.362 Å pour ce qui concerne le site $WS_3H_3^+$. Quant aux liaisons C^9C^{10} , elles sont restées constantes jusqu'à la distance C^9H^{13} égale 2.8 Å avant de se raccourcir pour prendre, à la fin, la valeur 1.482 Å sur le site $MoS_3H_3^+$ et 1.485 Å sur le site $WS_3H_3^+$. En considérant les liaisons C-O au cours de cette phase de la réaction, on constate que la liaison C^9O^8 s'est allongée en passant de 1.298 Å à 1.274 Å sur $MoS_3H_3^+$ et à 1.278 Å sur $WS_3H_3^+$ pendant que la longueur de la liaison $C^{10}O^8$ a augmenté en passant de 2.346 Å à 2.407 Å confirmant de ce fait, la formation d'un composé aliphatique à partir d'un composé cyclique. Au cours du processus, la longueur de la liaison $H_{13}H_{14}$ a considérablement varié. Sur les deux sites catalytiques, la variation est la même ; la rupture de cette liaison est intervenue lorsque la distance C^9H^{13} est égale à 2.8 Å. Nous avons, en effet, constaté que la longueur de la liaison $H^{13}H^{14}$ est passée de 0.736 Å à 1.770 Å lorsque la valeur de la distance C^9H^{13} est comprise entre 2.8 Å et 2.7 Å (fig.4.35).

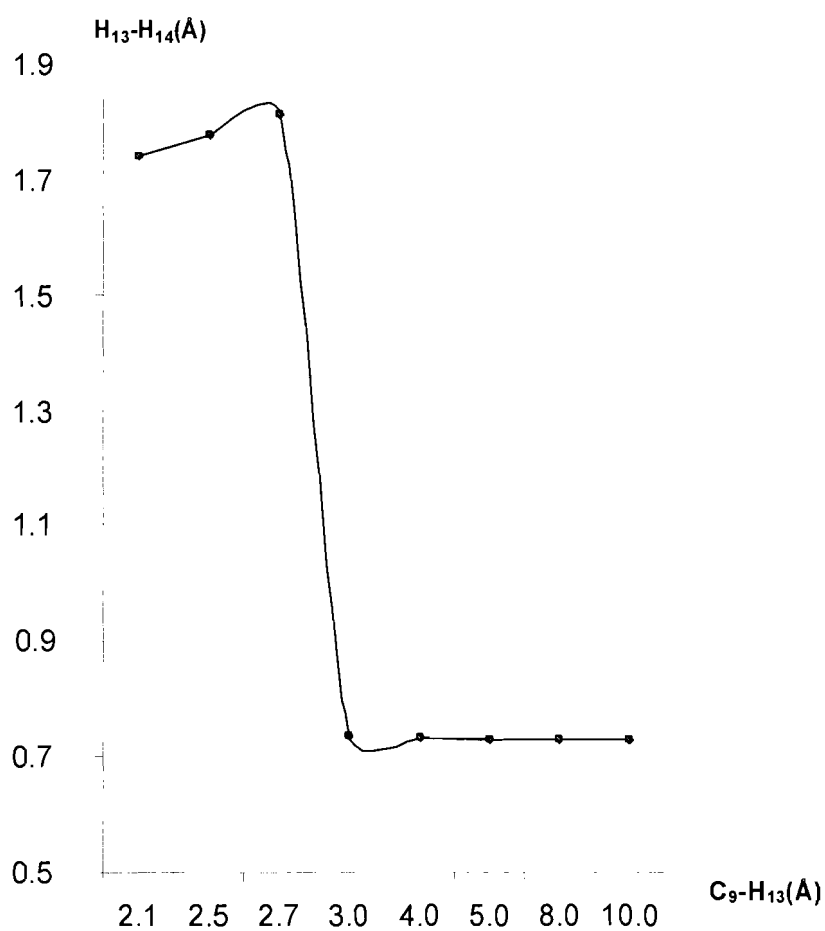


Figure 3.35: Variation de la longueur de la liaison ($H^{13}H^{14}$) durant le processus d'hydrogénation sur les sites $MoS_3H_3^+$ et $WS_3H_3^+$.

Toutes les longueurs des liaisons Carbone - Hydrogène (C-H) sont égales à 1.08 Å ce qui montre qu'elles sont toutes équivalentes.

Les valeurs des angles $O^8C^9H^{11}$ (119.6°), $C^{10}C^9H^{11}$ (116.1°) et $C^{10}C^9O^8$ (124.3°) montrent que les atomes C^{10} , C^9 , O^8 et H^{11} sont dans un même plan puisque la somme de ces angles vaut 360° . Les angles $H^{12}C^{10}H^{13}$,

$H^{12}C^{10}H^{14}$ et $H^{13}C^{10}H^{14}$ sont respectivement égaux à 107.30° , 109.50° et 109.50° , valeurs proches de la liaison HCH du groupement méthyle.

Par ailleurs, nous avons noté, durant le processus d'hydrogénation, que la charge portée par chaque atome d'hydrogène est la même et vaut $+0.259$ u.a. Ce résultat atteste que l'hydrogénation de l'oxirène en présence des sites $MoS_3H_3^+$ et de $WS_3H_3^+$ est un processus dissociatif.

Nous nous sommes intéressés à l'énergie de la phase d'hydrogénation. Ceci nous a amené à calculer la variation de l'énergie entre le début et la fin dudit processus. Les résultats sont consignés dans les tableaux 4.17 et 4.18

Méthode	Energie (u.a.)				ΔE (kJ.mol ⁻¹)
	$MoS_3H_3^+ + C_2H_2O$	H_2	$MoS_3H_3^+ + C_2H_2O + H_2$	ΔE^*	
HF	-249.6	-1.1	-250.9	-0.2	-452.2
MP2	-250.2	-1.1	-251.6	-0.2	-493.3
DFT	-251.9	-1.2	-253.3	-0.2	-484.9

Tableau 4.17: Energie d'hydrogénation de l'oxirène sur le site $MoS_3H_3^+$.

Méthode	Energie (u.a.)				ΔE (kJ.mol ⁻¹)
	WS ₃ H ₃ ⁺ + C ₂ H ₂ O	H ₂	WS ₃ H ₃ ⁺ + C ₂ H ₂ O + H ₂	ΔE^*	
HF	-249.9	-1.1	-251.2	-0.2	-445.5
MP2	-250.5	-1.1	-251.8	-0.2	-493.2
DFT	-252.2	-1.2	-253.6	-0.2	-476.3

Tableau 4.18: Energie d'hydrogénation de l'oxirène sur le site WS₃H₃⁺.

$$(*\Delta E = E_{(\text{site catalytique} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)} - E_{(\text{site catalytique} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O})} - E_{(\text{H}_2)})$$

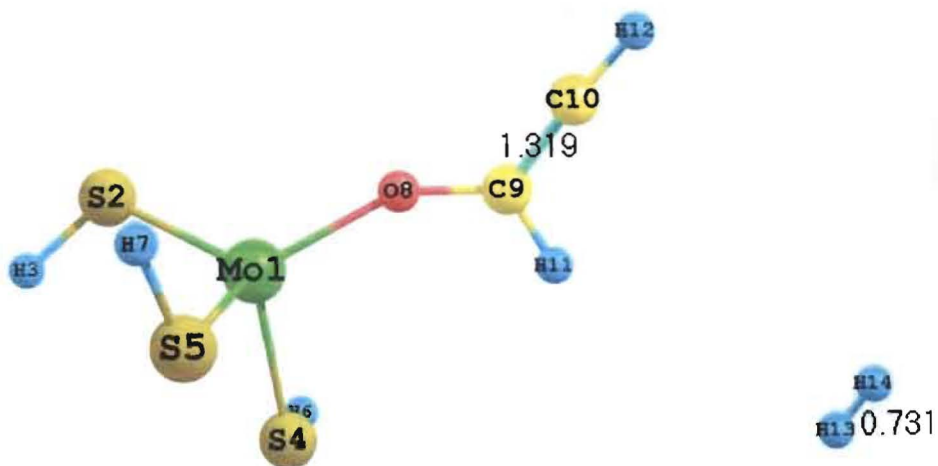
Les données des tableaux 4.18 et 4.19 montrent que la méthode de calcul MP2 conduit au système de plus basse énergie.

Sur la base des différents paramètres étudiés nous avons estimé que la structure géométrique du produit de la réaction est celle de la molécule d'acétaldéhyde. Cette molécule a été obtenue expérimentalement en présence de catalyseurs acides, basiques ou en présence d'autres oxydes métalliques [63-67]. La formation de cette molécule est le résultat de la dissociation de la molécule de dihydrogène suivie de la formation de deux liaisons C-H au niveau de la molécule d'oxirène. Nous avons calculé les énergies qui ont accompagné la réaction, indépendamment du processus catalytique (tableau 4.19).

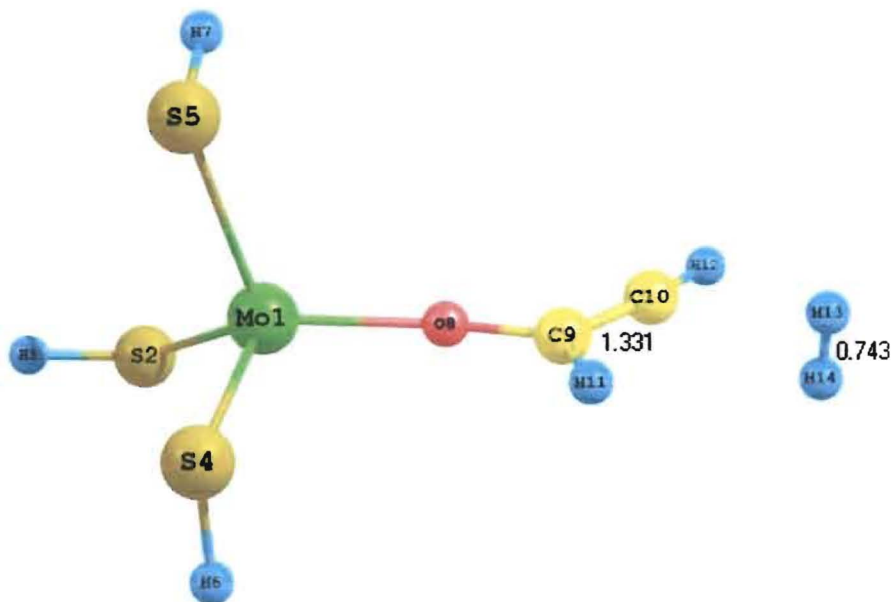
Energie(u.a.)			
Système	HF	MP2	DFT
C	-37.6	-37.6	-37.8
H	-0.5	-0.5	-0.5
CH	-38.3	-38.3	-38.5
H ₂	-1.1	-1.1	-1.2
Formation C-H (E _F) (H + C → CH)	-0.2	-0.2	-0.2
Dissociation H ₂ (E _D) (H ₂ → 2H)	-0.13 (-344.95 kJ.mol ⁻¹)	-0.15 (-390.24 kJ.mol ⁻¹)	-0.18 (-463.66 kJ.mol ⁻¹)
E _D + 2E _F	0.20 (510.93 kJ.mol ⁻¹)	0.19 (505.50 kJ.mol ⁻¹)	0.21 (544.20 kJ.mol ⁻¹)

Tableau 4.19: Données relatives à la dissociation de la liaison H –H et à la formation de deux liaisons C-H dans la base lanl2dz.

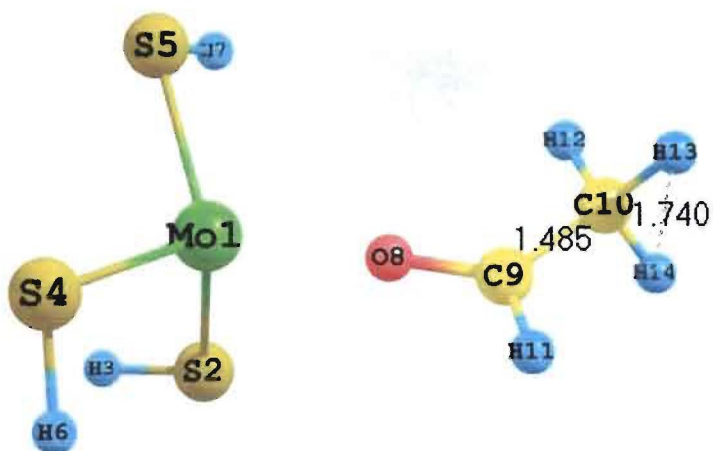
Les figures 4.36 et 4.37 données par le logiciel Chemcraft rendent compte de la structure du système à diverses étapes de la réaction ; à l'état de transition correspond une fréquence imaginaire de valeur -290.5828 cm⁻¹ pour la réaction avec MoS₃H₃⁺ et -269.7262 cm⁻¹ pour la réaction avec WS₃H₃⁺.



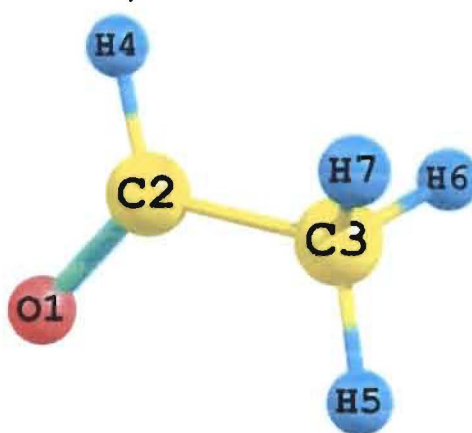
a) Début de l'approche



b) Etat de transition

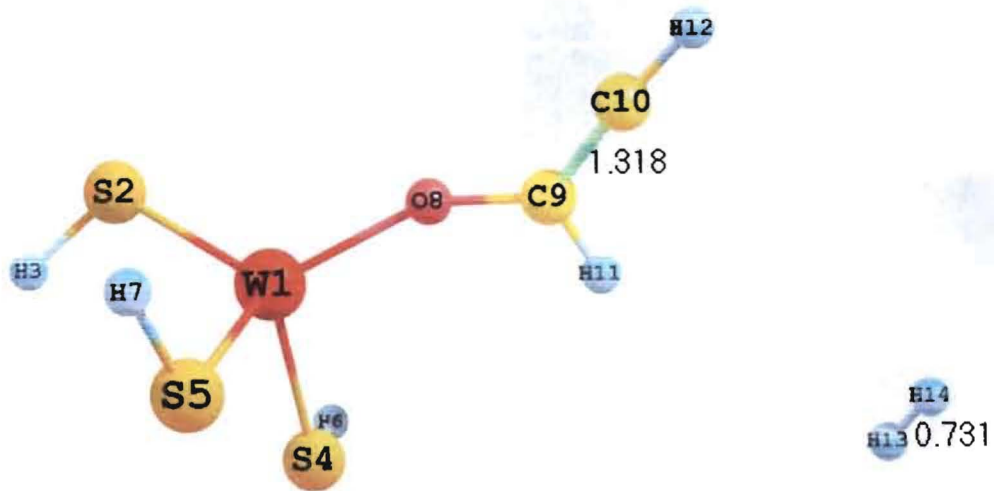


c) Fin de la réaction

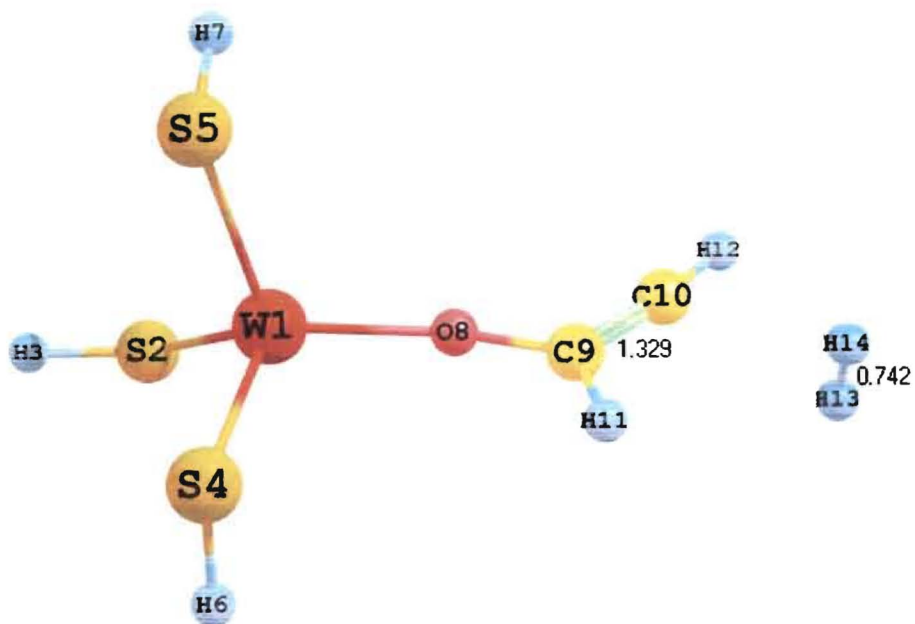


d) Produit de réaction isolé et optimisé

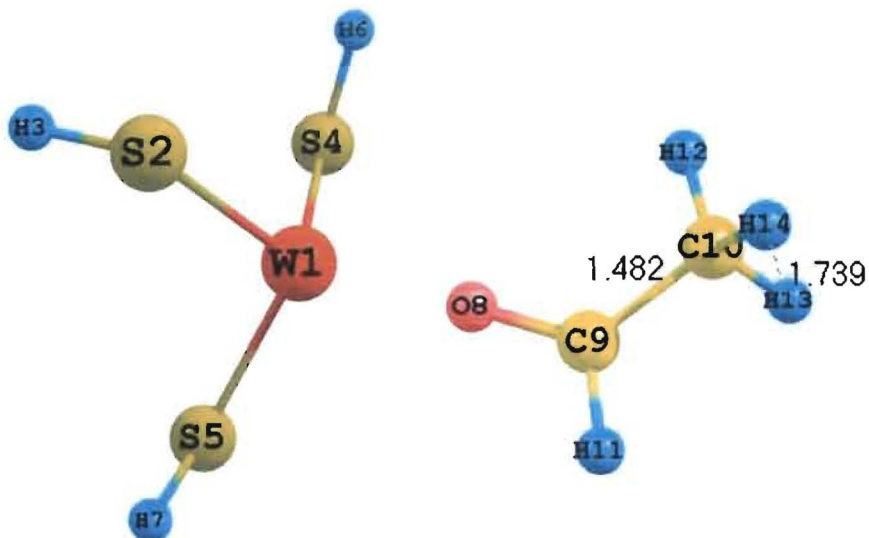
Figure 4.36 : Réaction d'hydrogénation de l'oxirène en présence de MoS_3H_3^+ .



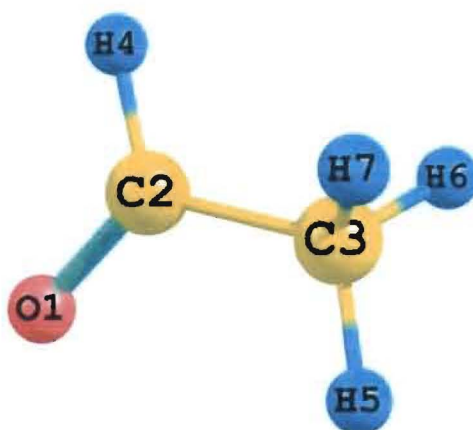
a) Début de l'approche



b) Etat de transition



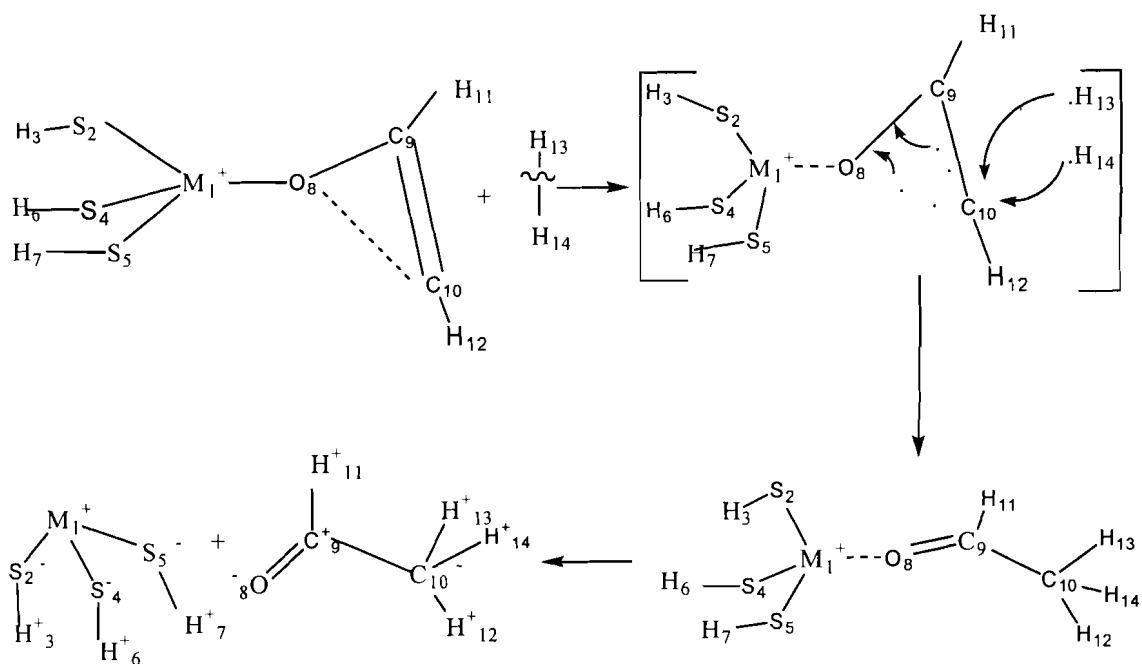
c) Fin de la réaction



d) Produit de réaction optimisé

Figure 4.37: Réaction d'hydrogénation de l'oxirène en présence de $WS_3H_3^+$

Sur la base de tout ce qui précède, nous avons proposé le mécanisme probable de la réaction d'hydrogénation catalytique de l'oxirène (fig. 4.38)



M = Mo or W

Figure 4.38: Mécanisme probable de l'hydrogénation de l'oxirène sur les sites catalytiques MoS₃H₃⁺ et WS₃H₃⁺.

Au cours de cette réaction, il ne s'est pas formé l'oxirane, dérivé cyclique hydrogéné de l'oxirène. Ceci est probablement le fait de la tension existant dans le cycle. Cette réalité s'observe à travers les valeurs des énergies de l'oxirane ($E_{HF} = -152.81198$ u.a.) et de l'acétaldéhyde

($E_{HF} = -152.86919$ u.a.), valeurs conformes à la logique chimique car la réaction a conduit à la formation du produit le plus stable.

En définitive, nous pouvons conclure que l'hydrogénation de l'oxirène en présence de MoS₃H₃⁺ ou de WS₃H₃⁺ conduit à la formation de l'acétaldéhyde relativement plus stable que l'oxirane, hétérocycle saturé.

4.6 Hydrogénation de l'oxirane (époxyéthane) en présence du chlorure d'aluminium $AlCl_3$.

L'oxirane ou l'époxyéthane de formule brute C_2H_4O est le dérivé cyclique hydrogéné de l'oxirène (fig.4.39).

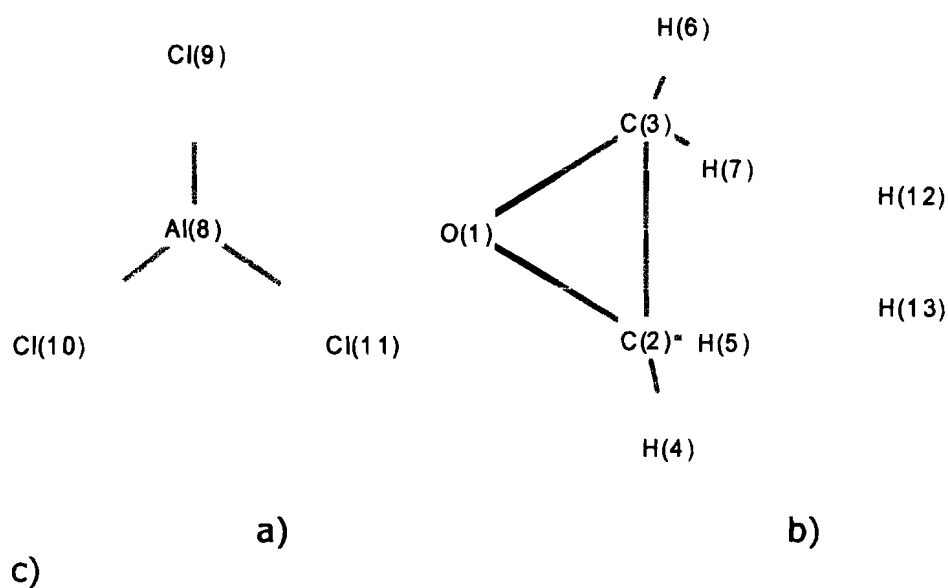


Figure 4.39 : Système étudié.(Molécules du chlorure d'aluminium (a), de l'oxirane (b) et du dihydrogène (c))

Après l'adsorption de la molécule sur le chlorure d'aluminium $AlCl_3$, la réaction avec le dihydrogène a été réalisée. Les données géométriques calculées de cette molécule sont consignées dans le tableau 4.20.

Paramètres	Valeurs
<i>Longueurs de liaison (Å)</i>	
O ¹ C ²	1.4683
O ¹ C ³	1.4680
C ² C ³	1.4760
C ² C ⁷	1.5072
C ² H ⁶	1.0734
C ³ H ⁴	1.0716
C ³ H ⁵	1.0723
C ⁷ H ⁸	1.0825
C ⁷ H ⁹	1.0849
C ⁷ H ¹⁰	1.0835
<i>Angles (°)</i>	
O ¹ C ² C ³	59.815
C ² O ¹ C ³	60.378
O ¹ C ² C ⁷	116.21
O ¹ C ² H ⁶	112.46
O ¹ C ³ H ⁴	114.60
O ¹ C ³ H ⁵	114.50
C ² C ⁷ H ⁸	110.84
C ² C ⁷ H ⁹	110.44
C ² C ⁷ H ¹⁰	110.40
<i>Charges (ua)</i>	
O ¹	-0.482
C ²	0.124
C ³	-0.197
H ⁴	0.191
H ⁵	0.181
H ⁶	0.189
C ⁷	-0.561
H ⁸	0.187
H ⁹	0.171
H ¹⁰	0.196
<i>Energie (hartree)</i>	<u>-191.84282</u>

Tableau 4.20: Géométrie optimisée HF/LanI2dz de l'oxirane

La seconde étape du processus a consisté à hydrogéner la molécule d'oxirane par approche progressive de la molécule du dihydrogène (H₂)

du réactif adsorbé jusqu'à obtenir la plus grande stabilité de tout le système.

Les coordonnées de réaction utilisées tout au long de ce processus sont la distance aluminium-oxygène ($\text{Al}^8\text{-O}^1$) pour l'adsorption et la distance oxygène-hydrogène (O^1H^{12}) pour la phase d'hydrogénation.

La phase d'adsorption a été menée à partir de la distance Al^1O^1 égale 10 Å. A l'optimisation de la géométrie du système, cette distance est de 1.8591 Å correspondant à une énergie de -199.0978039 hartrees.

A partir de la distance O^1H^{12} égale 10 Å on a commencé à approcher le dihydrogène du complexe (oxirane- AlCl_3). Les variations subies par certains paramètres du système durant cette approche sont graphiquement représentées par les figures 4.40, 4.41 et 4.42.

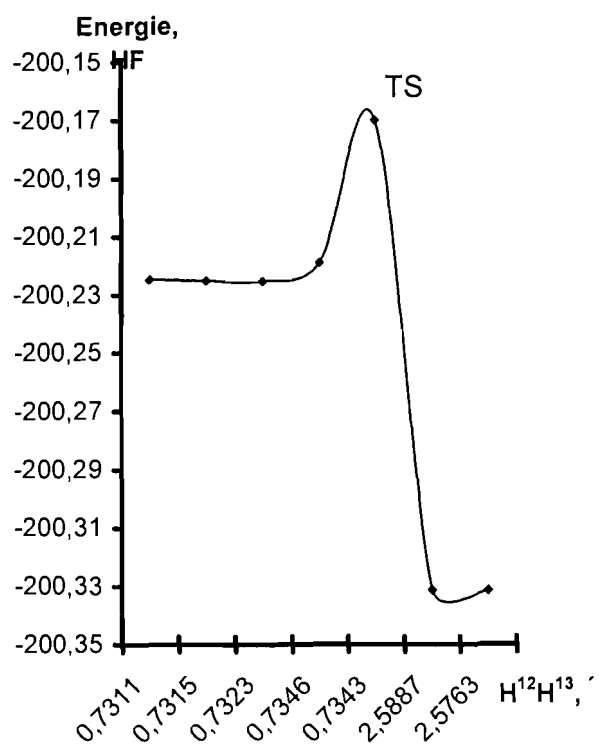


Figure 4.40 : Hydrogénation de l'oxirane en présence de AlCl₃

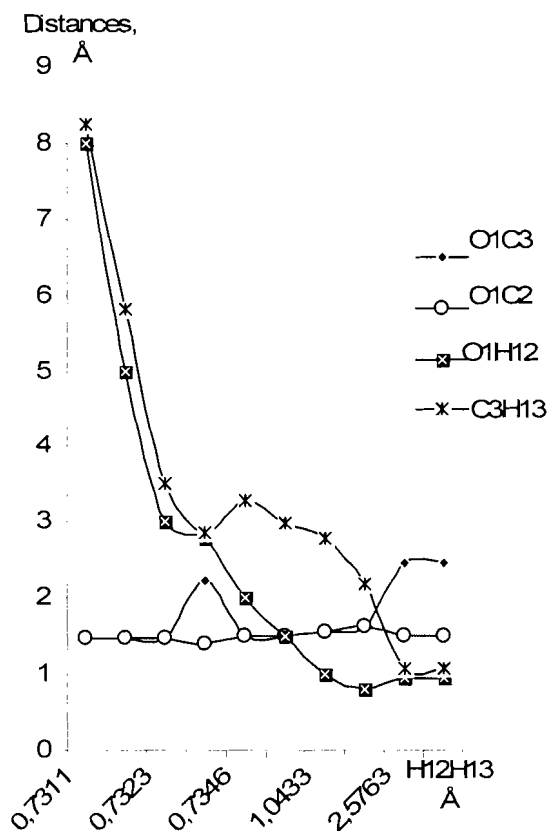


Figure 4.41 : Variation des distances interatomiques au cours de l'hydrogénation catalytique de l'oxirane en présence de AlCl₃.

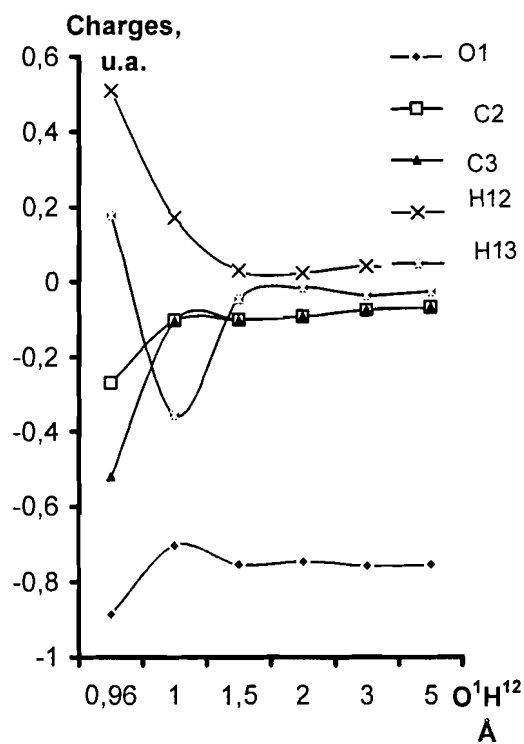


Figure 4.42 : Variation des charges de Mulliken de quelques atomes au cours de l'hydrogénation catalytique de l'oxirane en présence de AlCl₃.

Pendant le processus d'hydrogénation, la distance H¹²H¹³ est restée pratiquement constante jusqu'au moment où la distance O¹H¹² a pris la valeur de 1.5 Å ; ensuite cette distance a augmenté jusqu'à atteindre 1.0433 Å pour une longueur O¹H¹² égale à 1 Å. Cette nouvelle longueur de O¹H¹² prouve que la liaison H¹²H¹³ s'est rompue. Les valeurs, en fin

de processus, des distances C^3H^{13} (1.0841 Å) et O^1H^{12} (0.956 Å) montrent, respectivement, qu'une liaison carbone - hydrogène s'est formée entre les atomes C^3 et H^{13} et qu'une liaison oxygène-hydrogène s'est établie entre les atomes O^1 et H^{12} ; le fait que la distance entre O^1 et C^3 a subi une considérable augmentation pour atteindre 2.46 Å à la fin de la réaction confirme la formation de ces deux liaisons; en effet cette valeur de la distance O^1C^3 indique que la liaison concernée s'est rompue et que, par ce fait, la théorie de valence se trouve respectée pour chacun des atomes impliqués dans la formation des nouvelles liaisons. Les distances O^1C^2 et C^2C^3 sont pratiquement restées constantes durant le déroulement du processus, preuve que les liaisons concernées n'ont pas varié et que les atomes de carbone sont demeurés dans l'état d'hybridation sp^3 initial. Sur la base de ces informations nous voyons que la réaction entre une mole de dihydrogène et une mole d'oxirane est une réaction d'addition qui aboutit à l'ouverture du cycle avec formation d'une mole d'éthanol. Cependant, nous avons procédé à une comparaison des paramètres géométriques du composé obtenu à ceux de la molécule d'éthanol (tableau 4.21).

Paramètres	Produit de réaction	Ethanol	écart
<i>Longueurs de liaison(Å)</i>			
O ¹ H ¹²	0.9528	0.9526	0.0002
O ¹ C ²	1.4427	1.4436	-0.0009
C ² C ³	1.5285	1.5205	0.0080
C ³ H ¹³	1.0862	1.0826	0.0036
<i>Angles(°)</i>			
O ¹ C ² C ³	112.21	107.35	4.86
H ¹² C ¹ C ²	113.60	114.05	-0.45
C ² C ³ H ¹³	111.25	110.24	1.01
<i>Energie (hartree)</i>	-154.0442	-154.0444	0.0002

Tableau 4.21: Données géométriques HF/lanI2dz du produit et de l'éthanol.

Le plus grand écart s'observe au niveau de l'angle O¹C²C³ ; il est de l'ordre de 4.5%.

Nous nous sommes intéressés à la détermination du mécanisme des diverses transformations intervenues dans le processus. Pour ce faire, nous avons eu recours à une analyse de la population de Mulliken au niveau des régions où ces transformations semblent s'être produites. Les variations des charges portées par les atomes H¹², H¹³, C², C³ et O¹ ont particulièrement retenu notre attention :

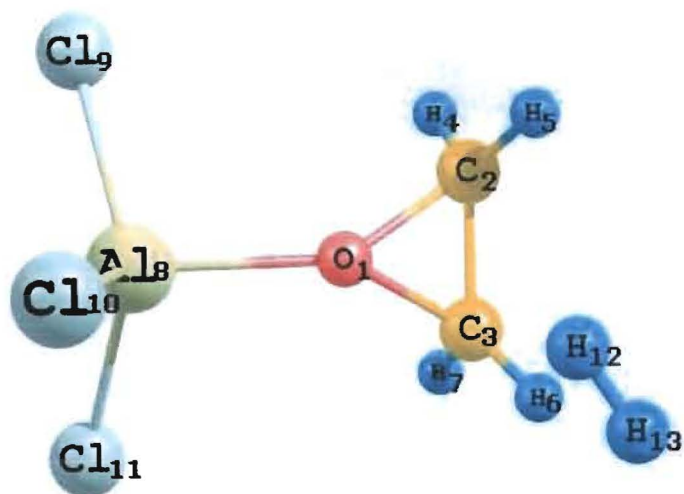
- l'atome d'hydrogène H¹² de la molécule de dihydrogène H¹²H¹³ a cédé son électron à l'atome H¹³ ; ainsi, à la distance O¹H¹² égale à 1Å, la charge portée par H¹² est nettement positive tandis que celle portée par H¹³ est nettement négative. Ceci traduit à n'en point douter une rupture de type hétérolytique de la liaison H¹²H¹³ dans la molécule du dihydrogène.

- les charges des atomes O¹ et C³ sont négatives dans cette phase du processus. Ceci pouvait faire penser à une rupture homolytique de la liaison O¹C³ mais, à voir de près la charge de l'atome H¹³, on comprend que la rupture O¹C³ est plutôt de type hétérolytique. En effet le doublet formant la liaison O¹C³ s'est sensiblement déplacé vers l'atome d'oxygène O¹ et, simultanément, l'atome d'hydrogène H¹³ avec sa charge négative a subi une attraction de la part de l'atome du carbone C³ qui portait à cette étape du processus une charge positive. Ces phénomènes se passant suffisamment rapidement, l'instant où le carbone a pris la charge positive n'a pu être mis en évidence par nos calculs ; nous supposons alors qu'on a affaire à une réaction concertée. Les calculs DFT et MP2 ont abouti aux mêmes conclusions à la seule différence que ces calculs font soupçonner des ruptures homolytiques au niveau des liaisons O¹C³ et H¹²H¹³ (tableau 4.22).

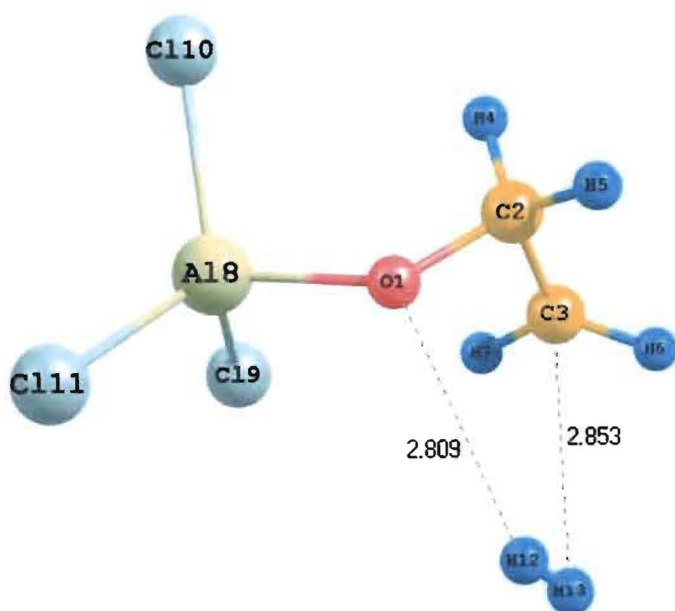
Atomes	Charges des atomes		
	HF	MP2	DFT
O ¹	-0.705	-0.9015	-0.6879
C ²	-0.104	0.1029	0.0343
C ³	-0.105	-0.3426	-0.4294
H ¹²	0.1704	0.5127	0.4326
H ¹³	-0.356	0.0431	0.0535

Tableau 4.22: Valeurs des charges atomiques pour O¹H¹² égale à 1Å.

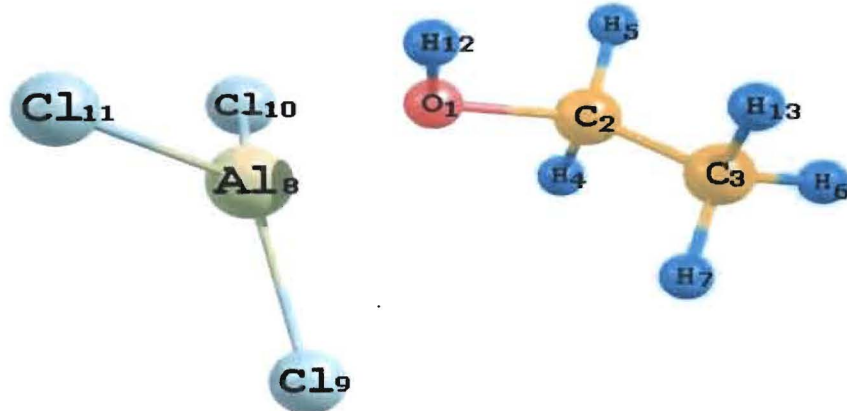
L'étude de la structure du système par le logiciel Chemcraft est présentée figure 4.43 ; la fréquence négative donnée par le spectre infrarouge de l'état de transition vaut -414.0927 cm⁻¹.



a) Début de l'approche



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 4.43 : Hydrogénation de l'oxirane en présence de AlCl_3

Du reste, ces différentes analyses nous ont permis de proposer un mécanisme probable de la réaction d'hydrogénation de l'oxirane en présence du chlorure d'aluminium (fig. 4.44).

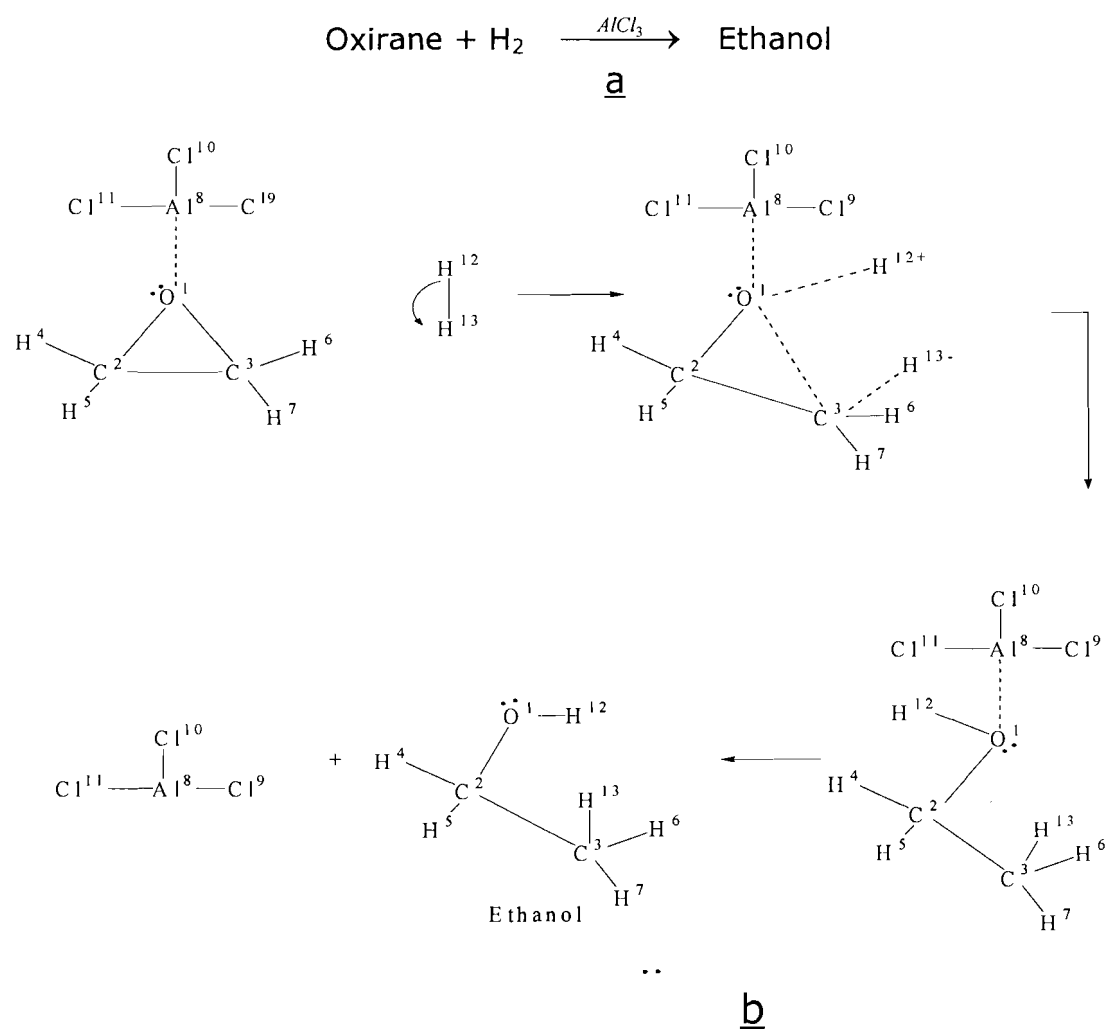
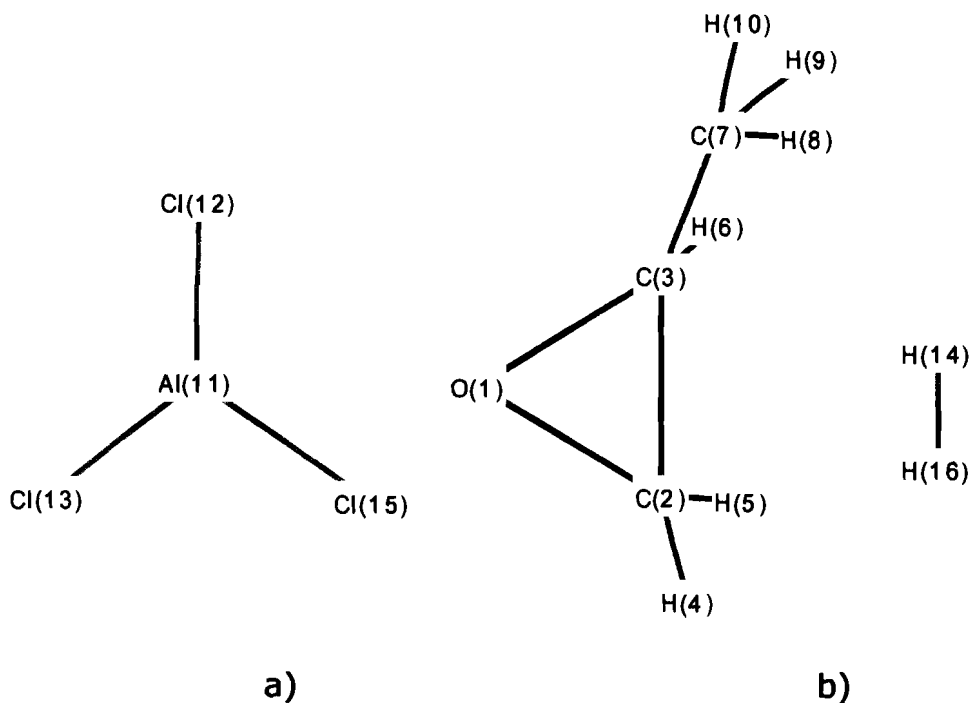


Figure 4.44 : a) Schéma de la réaction
b) Mécanisme probable de l'hydrogénation de l'oxirane

4.7 Hydrogénation de l'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium AlCl_3 .

La présente réaction s'est déroulée en deux étapes principales. La première étape a consisté à adsorber l'époxypropane sur le chlorure d'aluminium AlCl_3 ; à la seconde étape il y a eu réaction entre le dihydrogène et le complexe (époxypropane- AlCl_3).

Les coordonnées de réaction utilisées tout au long de la simulation sont la distance aluminium-oxygène ($\text{Al}^{11}\text{-O}^1$) pendant l'adsorption, puis la distance oxygène-hydrogène (O^1H^{15}) durant l'hydrogénation (fig.4.45).



c)

Figure 4.45 : Système étudié (Molécules de chlorure d'aluminium (a), de l'époxypropane (b) et de dihydrogène (c))

La phase d'adsorption a été amorcée à la distance Al^{11}O^1 égale à 10 Å.

A l'optimisation de la géométrie du système, cette distance est passée à 1.8474 Å. L'énergie du système est alors -238.1334875 hartrees. Les variations subies par certains paramètres du système durant l'adsorption sont indiquées figures 4.46, 4.47 et 4.48.

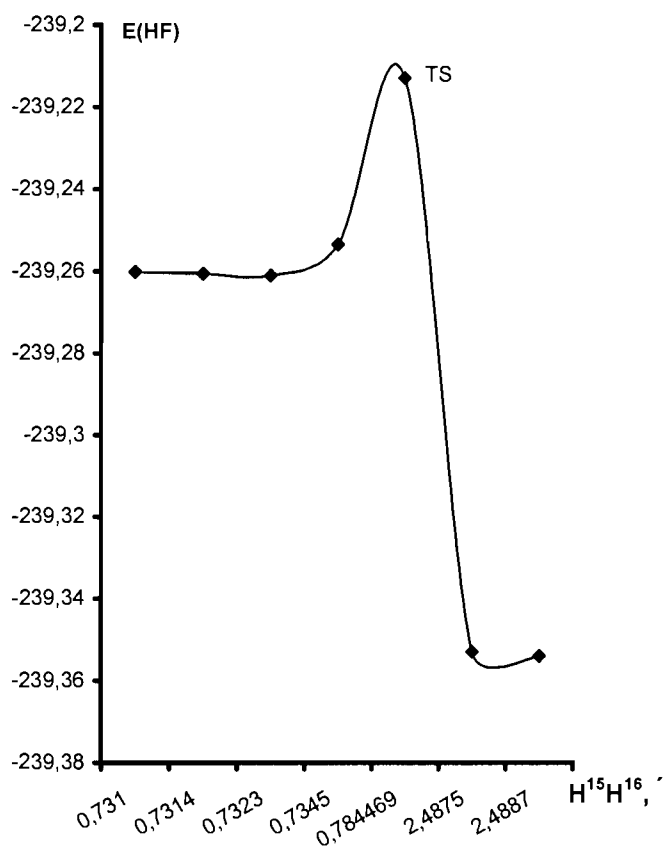


Figure 4.46 : Profil énergétique de l'interaction entre le complexe (époxypropane- AlCl_3) et le dihydrogène

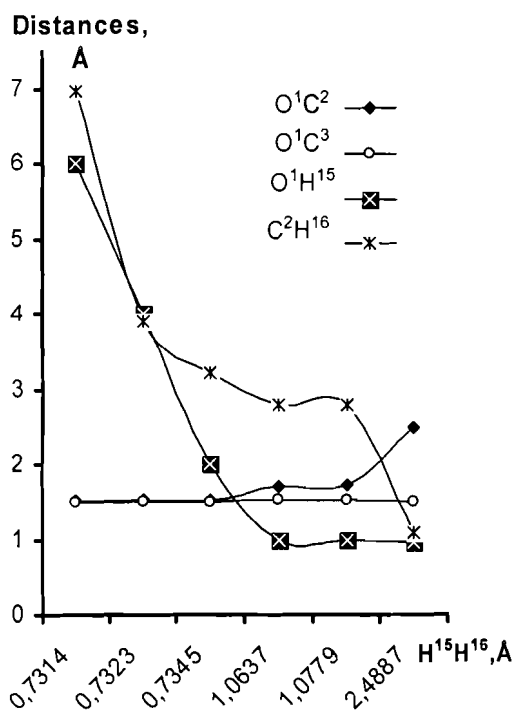


Figure 4.47 : Variation de distances inter atomiques au cours de l'hydrogénation de l'époxy propane en présence du AlCl₃.

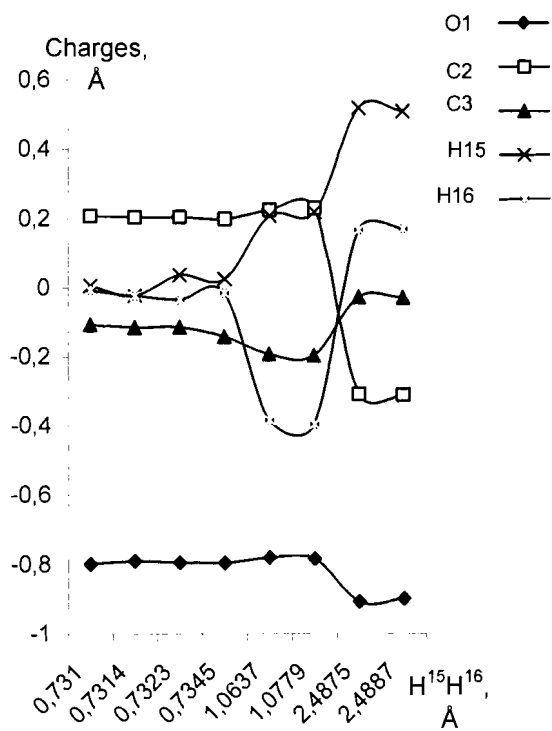


Figure 4.48 : Variation des charges de Mulliken de quelques atomes au cours de l'hydrogénation de l'époxy propane sur AlCl₃.

L'étude de la courbe de variation des distances au cours de l'approche de dihydrogène a montré que la longueur de la liaison H¹⁵H¹⁶ est restée pratiquement constante jusqu'au moment où la distance O¹H¹⁵ a pris la valeur de 1.5 Å environ. C'est à partir de cette valeur de la distance O¹H¹⁵ que la liaison H¹⁵-H¹⁶ dans le dihydrogène a commencé à s'allonger. A

la distance O^1H^{15} égale à 1 Å, la distance $H^{15}H^{16}$ a atteint la valeur de 1.0637 Å, ce qui traduit une rupture de la liaison $H^{15}H^{16}$ à cette phase du processus. A cette même étape de la réaction, nous avons noté un étirement sensible de la liaison O^1C^2 , ce qui peut être le prélude à la rupture de cette liaison. D'autre part, on observe à la valeur 1 Å de la distance O^1H^{15} , une nouvelle phase de diminution rapide de la distance C^2H^{16} . A la fin du processus, lorsque le système est entièrement relaxé, les valeurs des paramètres ayant fait l'objet de notre analyse nous ont montré qu'il y a eu ruptures de liaisons existantes et formation de nouvelles liaisons. En effet, les liaisons oxygène-carbone (O^1C^2) et hydrogène-hydrogène ($H^{15}H^{16}$) se sont rompues et les valeurs de leurs longueurs sont devenues respectivement 2.48 et 2.49 Å et dans le même temps, il s'est formé les liaisons oxygène-hydrogène (O^1H^{15}) et carbone-hydrogène (C^2H^{16}) avec des longueurs égales à 0.96 Å et 1.09 Å respectivement. Les autres liaisons du système n'ont pratiquement pas subi de variation. Sur la base de ces informations, il est apparu que la réaction entre une mole de dihydrogène et une mole d'époxy propane est une réaction d'addition à l'issue de laquelle le cycle carboné s'ouvre au profit de la formation d'une mole d'alcool, le propan-1-ol, molécule à chaîne linéaire.

Pour confirmer la formation de cet alcool il convient de comparer ses paramètres géométriques à ceux du propan-1-ol (tableau 4.23).

Paramètres	Produit de réaction	Propan-1-ol	écart
<i>Longueurs de liaison(Å)</i>			
O ¹ H ¹⁵	0.9528	0.9527	0.0001
O ¹ C ²	2.4758	2.4705	0.0053
O ¹ C ³	1.4435	1.4417	0.0018
C ² C ³	1.5315	1.5302	0.0013
C ² C ⁷	1.5361	1.5371	0.0010
C ² H ¹⁶	1.0879	1.0841	0.0038
<i>Angles(°)</i>			
O ¹ C ³ C ²	112.62	112.43	0.19
H ¹⁵ O ¹ C ³	113.49	113.61	-0.12
C ³ C ² H ¹⁶	109.27	108.62	0.65
C ³ C ² C ⁷	113.06	112.01	1.05
<i>Energie (hartree)</i>	-193.06646	-193.06678	3.22.10 ⁻⁴

Tableau 4.23 : Données géométriques en HF/lanl2dz du produit et du propan-1-ol.

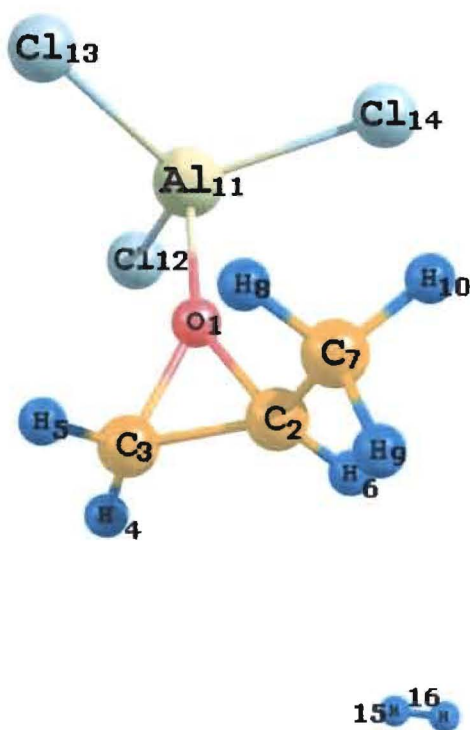
L'analyse de ce tableau nous montre que les paramètres de la molécule obtenue sont très proches de ceux du propan-1-ol. Les légers écarts observés sont probablement le fait des interactions induites par la présence du catalyseur.

Une analyse de la population de Mulliken au niveau des régions où ces transformations semblent s'être produites nous a permis de faire la proposition du mécanisme probable du processus étudié. Les variations des charges portées par les atomes H¹⁵, H¹⁶, C², C³ et O¹ montrent que :

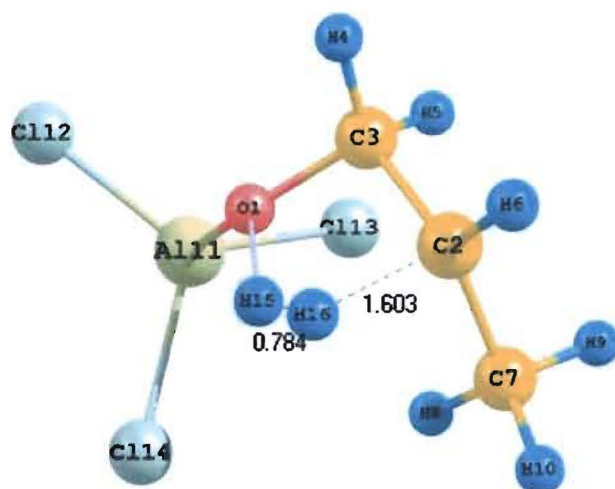
- l'atome d'hydrogène H¹⁵ de la molécule de dihydrogène H¹⁵H¹⁶ a cédé son électron à l'atome H¹⁶ ; c'est ce qui traduit les charges positive et négative acquises respectivement par H¹⁵ et H¹⁶ à la distance O¹H¹⁵ de 1Å : la rupture de la liaison H¹⁵H¹⁶ est donc de type hétérolytique.

- les charges des atomes O¹ et C² sont, au départ, négative et positive, respectivement. Par l'action de forces électrostatiques, les atomes d'hydrogène H¹⁵ et H¹⁶ sont attirés respectivement par les atomes O¹ et C². Ainsi le doublet électronique qui assurait la liaison de covalence entre O¹ et C² a été refoulé vers O¹ du fait de son doublet libre mis en commun maintenant par O¹ et H¹⁵.

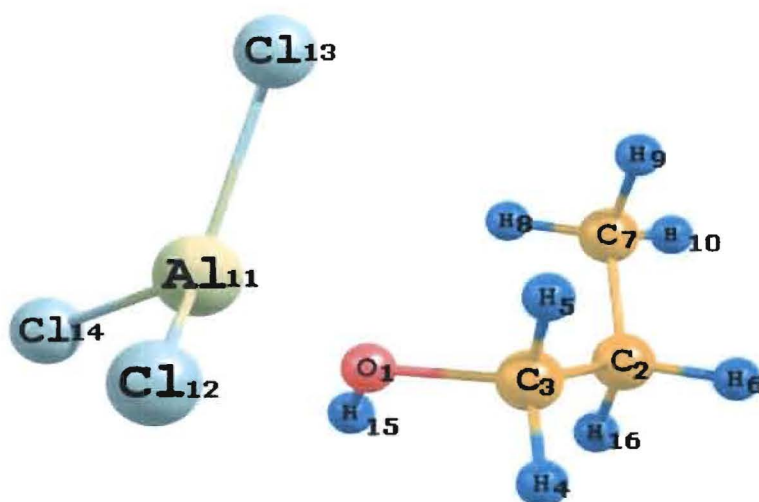
Le logiciel Chemcraft nous a donné les structures du système étudié à différentes étapes (Fig. 4.49) ; la valeur de la fréquence négative de l'état de transition vaut $-598.0120 \text{ cm}^{-1}$.



a) Début de la réaction



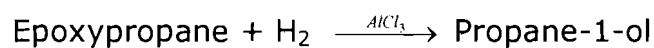
b) Etat de transition



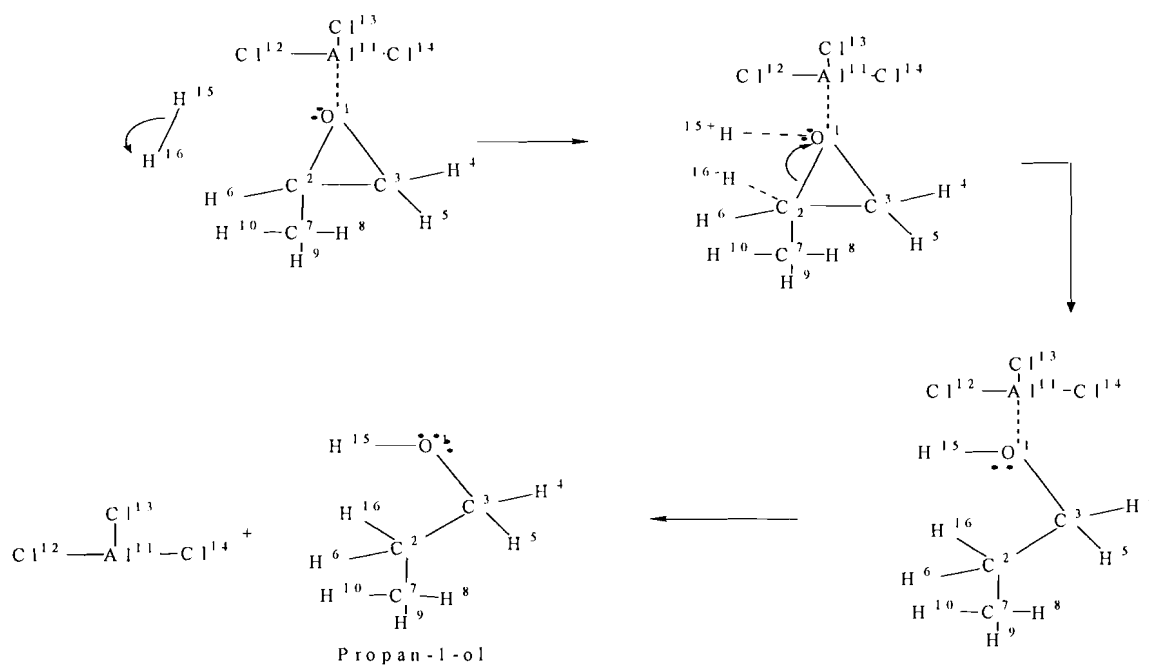
c) Fin de la réaction

Figure 4.49 : Réaction d'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium

Ces différentes analyses nous ont permis de proposer un mécanisme probable de la réaction d'hydrogénation de l'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium (fig. 4.50).



a



b

Figure 4.50: a) Schéma de la réaction

b) Mécanisme proposé de l'hydrogénation de l'époxypropane

4.8 Conclusion

De nos résultats sur l'hydrogénation, il ressort que le 1H-azirène réagit avec le dihydrogène. En présence du chlorure de palladium (PdCl_2), du chlorure d'aluminium (AlCl_3) ou du chlorure de zinc (ZnCl_2) cette molécule, en régissant avec le dihydrogène, subit une tautomérisation. Cette tautomérisation se produit entre la molécule de dihydrogène et la molécule du 1H-azirène, d'abord, par l'échange d'un atome d'hydrogène

de la molécule de dihydrogène contre l'atome d'hydrogène préalablement lié à l'atome d'azote de l'hétérocycle ; ensuite, l'atome d'hydrogène mis en échange par le dihydrogène s'est fixé sur un atome de carbone; la double liaison, carbone-carbone ($C^3=C^4$), passe entre l'atome d'azote et l'autre atome de carbone ($N^1=C^4$).

Le catalyseur le plus efficace parmi ces trois chlorures est probablement le chlorure d'aluminium. Le chlorure de palladium semble le moins efficace.

.Les calculs ab initio nous ont permis de constater qu'au cours du processus réactionnel, les deux molécules réactives (le 1H-azirène et le dihydrogène) ont subi une dissociation hétérolytique.

. Les résultats des présents travaux ont confirmé que le 2H-azirène peut être hydrogéné par le tétrahydrure d'aluminium lithium ($LiAlH_4$) en présence du palladium pour donner l'aziridine. Dans la littérature, des données expérimentales existent sur cette même réaction réalisée en présence du palladium supporté sur du carbone confirmant nos résultats théoriques [40]. L'analyse de quelques paramètres géométriques du système à la fin du processus a permis de comprendre que deux molécules de tétrahydrure d'aluminium lithium ont réagi en fournissant chacune à la molécule de 2H-azirène un atome d'hydrogène pour former une molécule d'aziridine .

En ce qui concerne le 2-méthyl-1H-azirène, en présence du dihydrogène et du chlorure de zinc, nous avons assisté à l'ouverture du cycle avec formation du propan-1-imine. Cette réaction est différente de celle entre le dihydrogène et le 1H-azirène en présence du chlorure de zinc. Cette

différence peut s'expliquer par le fait que le groupement méthyle, par son effet inductif répulsif, enrichit l'atome d'azote en électron ; ceci empêche, d'une part, cet atome de libérer le proton et, d'autre part, fragilise la liaison carbone-azote voisine du groupement méthyle, d'où l'ouverture de cycle observée.

La réaction entre l'oxirène et le dihydrogène a conduit à l'ouverture du cycle et à la formation de la molécule d'éthanal sur le site catalytique MoS_3H_3^+ . Le mécanisme réactionnel proposé a fait état, pour la formation de l'éthanal, de la rupture hétérolytique de la liaison H-H du dihydrogène suivie de la formation de deux liaisons C-H. La méthode avec laquelle les résultats semblent plus intéressants est la méthode de perturbations de Møller-Plesset à l'ordre 2.

L'hydrogénation de l'oxirane (ou époxyéthane) n'est possible que sur le site catalytique WS_3H_3^+ . Le produit de réaction est l'éthanol obtenu après l'ouverture du cycle et formation d'une liaison C-H et d'une liaison O-H. Au cours de cette réaction, la rupture de la liaison H-H dans le dihydrogène semble de type hétérolytique de même que la liaison C-O.

Le même type de réaction s'observe lorsque l'oxirane est substitué avec un groupement méthyle sur un atome de carbone. Avec ce nouveau composé appelé époxypropane nous avons obtenu à la fin du processus le propan-1-ol. L'effet inductif exercé par le groupement méthyle sur la liaison C-O correspondant au carbone substitué a favorisé la formation de cet alcool primaire au détriment de son isomère, le propan-2-ol qui est un alcool secondaire.

Chapitre 5

Hydrohalogénéation catalytique du 1H-azirène, du
2-méthyl-1H-azirène et de l'époxypropane

5.1 Introduction

Dans le présent chapitre nous avons utilisé comme catalyseurs, le chlorure d'aluminium et le chlorure de zinc. Les molécules organiques qui ont été soumises à diverses réactions d'hydrohalogénéation sont le 1H-azirène, le 2-méthyl-1H-azirène et l'époxy propane.

A partir de données géométriques obtenues avec les logiciels ChemDraw Ultra 6.0 et Chem3D Ultra 6.0, les géométries de chacune de ces molécules ont été optimisées et ont été présentées dans les chapitres précédents (fig. 5.1 à 5.7). Ces mêmes logiciels nous ont également permis de déterminer les distances interatomiques des halogénures d'hydrogène qui sont intervenus dans le cadre de cette partie de nos travaux. Ces distances calculées dans la méthode HF sont présentées dans le tableau 5.1.

Composés	HCl	HBr	HI
Distances Interatomiques (Å)	1.28	1.44	1.61

Tableau 5.1 : Distances interatomiques des halogénures d'hydrogène utilisées ; HF/Lanld2z.

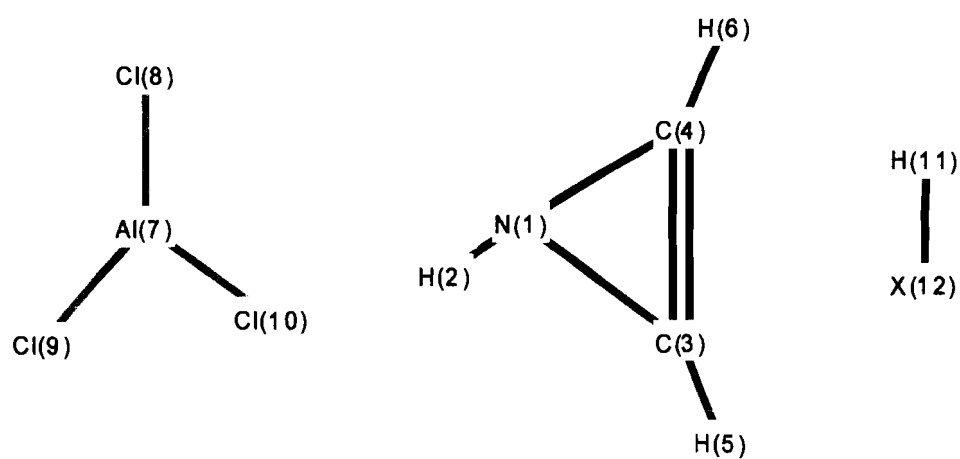


Figure 5.1 : Hydrohalogénéation du 1H-azirène en présence de AlCl_3

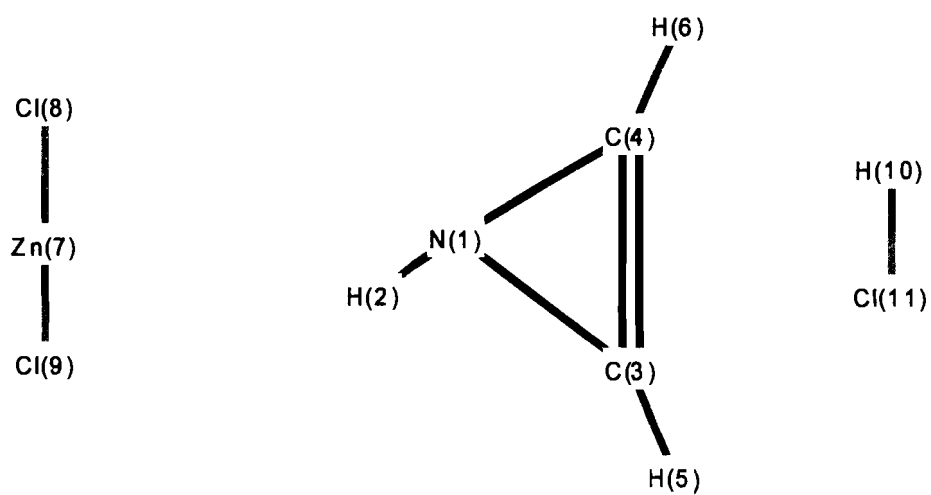


Figure 5.2 : Hydrochloruration du 1H-azirène en présence de ZnCl_2

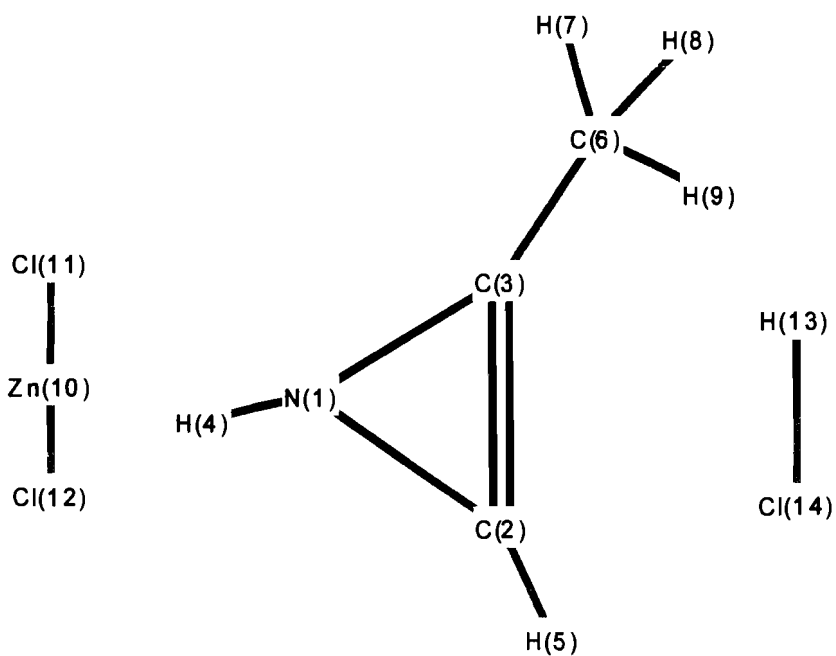


Figure 5.3 : Hydrochloruration du 2-méthyl-1H-azirène en présence de $ZnCl_2$

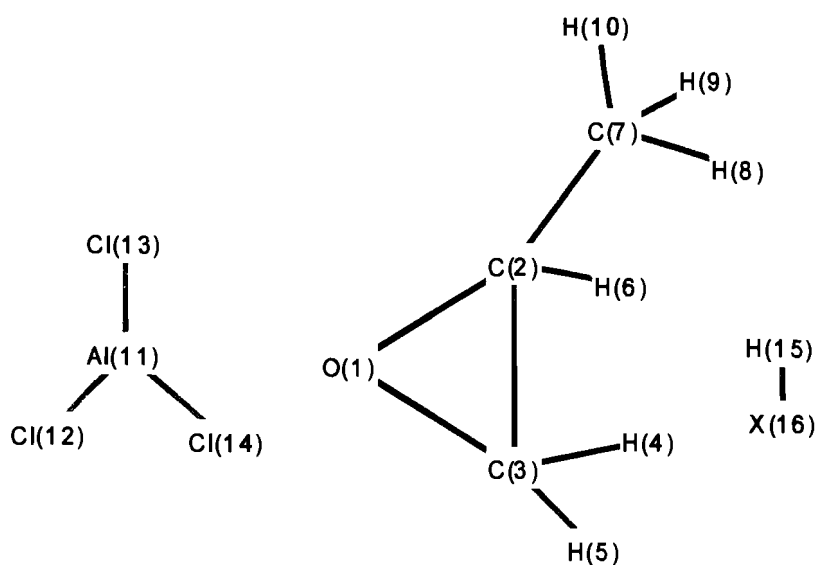


Figure 5.4 : Hydrohalogénéation de l'époxy propane en présence de $AlCl_3$

5.2 La molécule du 1H-azirène

5.2.1. Hydrochloruration du 1H-azirène en présence de AlCl_3

A Partir de la distance C^3H^{11} égale à 10 Å entre un atome de carbone du complexe AlCl_3 -Molécule organique et l'atome d'hydrogène de la molécule de chlorure d'hydrogène nous avons approché cette dernière molécule. La fin de la réaction est caractérisée par la stabilisation de tout le système comme en témoigne la baisse d'énergie observée sur la courbe de la figure 5.5.

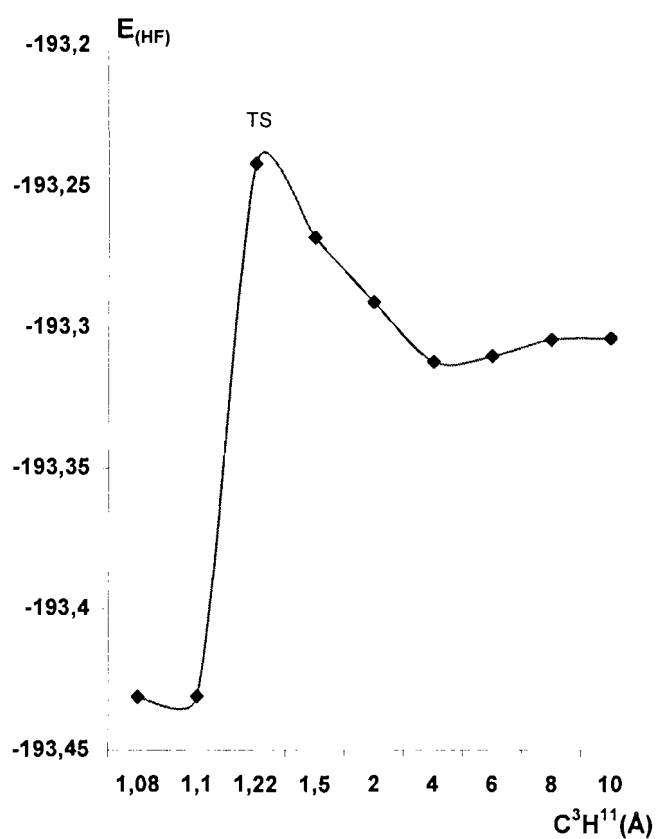


Figure 5.5: Profil énergétique de l'hydrochloruration du 1H-azirène en présence du chlorure d'aluminium (AlCl_3).

Au cours du processus, les distances interatomiques, les charges atomiques et les angles de liaisons ont subi des variations.

Pour ce qui concerne les distances interatomiques (fig. 5.6), on note que les deux liaisons carbone-azote (N^1C^3 et N^1C^4) qui étaient équivalentes au départ, ne sont plus du même type à la fin du processus. En effet la liaison N^1C^3 s'est allongée de 59 % passant de 1.540 Å à 2.451 Å, ce qui traduit une rupture de cette liaison. Quant à la liaison N^1C^4 , sa longueur s'est réduite de 17 % passant de 1.540 Å à 1.281 Å, ce qui exprime probablement la formation d'une nouvelle liaison carbone-azote. S'agissant de la liaison C^3C^4 sa longueur est restée constante jusqu'à la valeur 1.5 Å de la distance C^3H^{11} avant de s'étirer à partir de 1.272 Å pour atteindre 1.499 Å à la fin de la réaction, ce qui traduit la formation d'un nouveau type de liaison carbone-carbone dans le système. Quant à la distance interatomique C^3Cl^{12} de valeur 8.715 Å au début, elle est devenue 1.845 Å à la fin du processus. La longueur de liaison $H^{11}Cl^{12}$ de la molécule de chlorure d'hydrogène a varié durant le processus. De la valeur initiale de 1.289 Å la distance entre ces deux atomes est passée à 2.3938 Å en fin de processus. Concernant la distance interatomique Al^7-N^1 , on note une légère augmentation de sa valeur qui est passée de 1.953 Å à 1.96 Å.

La valeur finale de la coordonnée de réaction C^3H^{11} , dans l'état de relaxation totale du système est 1.077 Å, 1.099 Å et 1.094 Å avec les méthodes de calcul HF, MP2 et DFT respectivement.

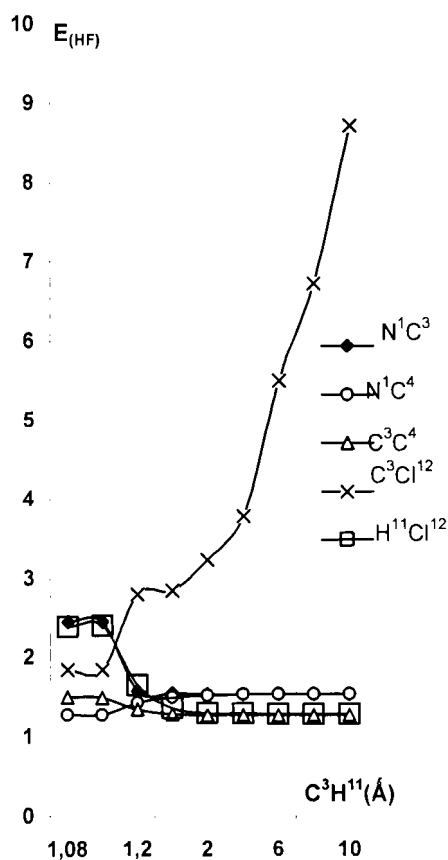


Figure 5.6: Variation des distances entre quelques atomes au cours de la réaction d'hydrochloruration du 1H-azirène sur AlCl_3

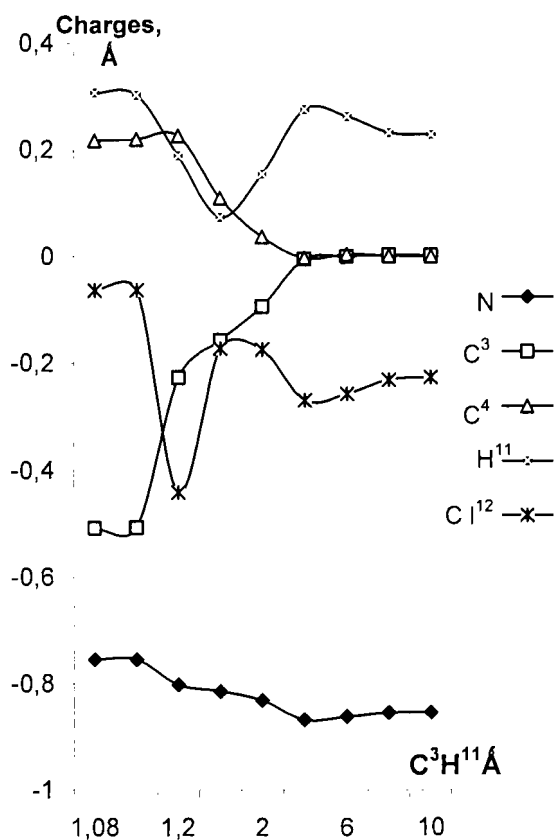


Figure 5.7: Variation des charges de Mulliken de quelques atomes au cours de la réaction d'hydrochloruration du 1H-azirène en présence AlCl_3 .

En ce qui concerne les angles nous nous sommes particulièrement intéressés à l'angle $\text{N}^1\text{C}^3\text{C}^4$. Il est passé de 65.58° à 25.85° , ce qui confirme la rupture de la liaison N^1C^3 .

Une analyse de la population de Mulliken a été faite (fig.5.7). Les variations des charges des atomes $\text{N}^1, \text{C}^3, \text{C}^4, \text{H}^{11}$ et Cl^{12} ont montré que le

chlore a enrichi l'atome de carbone C³ en électron occasionnant ainsi l'augmentation de sa charge négative contrairement à l'atome C⁴ dont le déficit électronique se révèle considérable. Au niveau de la molécule de chlorure d'hydrogène, les charges des atomes H¹¹ et Cl¹² durant le processus ont été conformes à l'électronégativité de chacun des deux atomes. La rupture des liaisons H¹¹Cl¹² et C³C⁴ semble être intervenue pratiquement lorsque la distance C³H¹¹ a pris la valeur 1.5 Å et l'analyse de la population de Mulliken a montré que la dissociation est de type hétérolytique.

Nous avons calculé l'énergie relative au système (tableau 5.2).

Méthode	Energie (ua)			ΔE (ua)	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
	AlCl ₃ +C ₂ H ₃ N	HCl	AlCl ₃ +C ₂ H ₃ N+ HCl		
HF	-178.02660	-15.27687	-193.43133	-0.12786	-335.37
MP2	-178.43500	-15.31731	-193.86500	-0.11269	-295.58
DFT	-179.68287	-15.53952	-195.34395	-0.12156	-318.85

Tableau 5.2 : Energie de l'hydrochloruration du 1H-azirène en présence de AlCl₃.

($\Delta E = E_{(AlCl_3+C_2H_3N+HCl)} - E_{(AlCl_3+C_2H_3N)} - E_{HCl}$; c'est l'énergie de la réaction)

La recherche du mécanisme de réaction nous a amené à nous intéresser à l'état de transition (TS, Fig.5.5) de ladite réaction. Son spectre IR a révélé une fréquence négative (-766.1757 cm⁻¹) caractéristique de cette

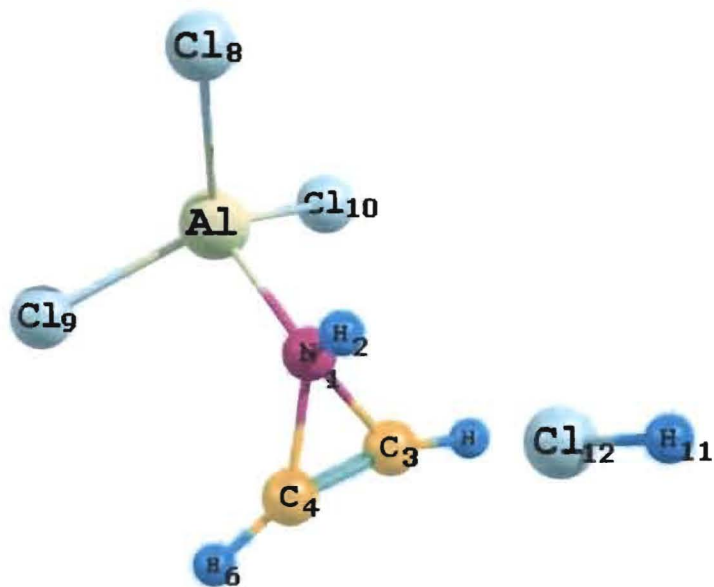
étape particulière sur le chemin réactionnel. Les paramètres géométriques de ce point sont consignés dans le tableau 5.3.

Paramètres de l'état de transition					
Distances (Å)		Angles (°)		Charges (au)	
C ³ H ¹¹	1.221	N ¹ C ³ C ⁴	56.852	Al ⁷	+1.273
C ³ Cl ¹²	2.885	N ¹ C ⁴ C ³	68.804	N ¹	-0.81
N ¹ C ³	1.577			C ³	-0.260
N ¹ C ⁴	1.416			C ⁴	+0.248
C ³ C ⁴	1.375			H ¹¹	+0.269
H ¹¹ Cl ¹²	1.773			Cl ¹²	-0.545
N ¹ Al ⁷	2.009				
<i>Energie: -193.242153 hartrees</i>					

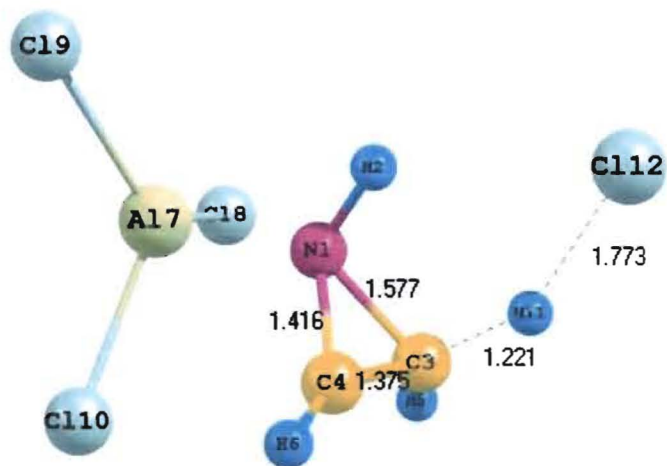
Table 5.3: Etat de transition de l'hydrochloruration du 1H-azirène en présence de AlCl₃ calculé par la méthode HF/lanl2dz.

A cette phase de la réaction la liaison carbone-azote s'est allongée entre les atomes d'azote (N¹) et le carbone (C³) tout en se raccourcissant entre le même atome d'azote et le carbone (C⁴). Ceci justifie la différence entre les valeurs des angles N¹C³C⁴ et N¹C⁴C³. L'allongement de la longueur de la liaison dans le chlorure d'hydrogène (H¹¹Cl¹²) indique le début de la rupture de cette liaison concomitamment à celle de la liaison N¹C³. Les charges atomiques illustrent la nouvelle répartition des électrons due à la présence des deux entités que sont H¹¹ (+0.269 ua) et Cl¹² (-0.545 ua). Compte tenu de la distance de chacune de ces deux entités par rapport au carbone (C³) sur lequel elles vont être liées, il apparaît clairement que l'hydrogène atteint la cible avant le chlore.

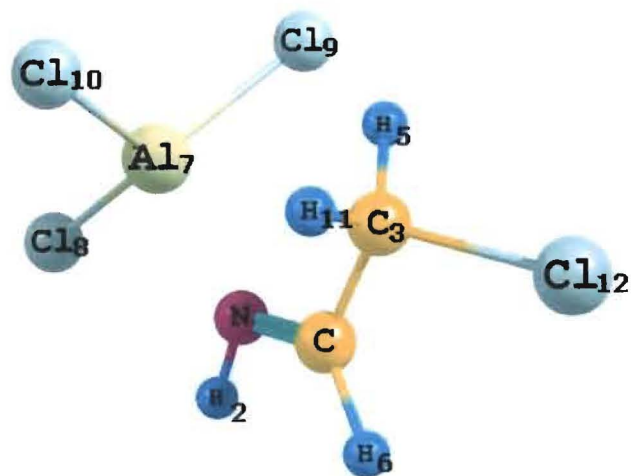
Avec le logiciel Chemcraft nous avons identifié la structure du système étudié à diverses étapes de la réaction (fig.5.8).



a) Début de l'hydrochloruration



b)Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 5.8 : Hydrochloruration du 1H-azirène en présence de AlCl_3

Sur la base de ces différentes études, le mécanisme probable de la réaction d'hydrochloruration du 1H-azirène en présence du chlorure d'aluminium a été proposé (fig.5.9).

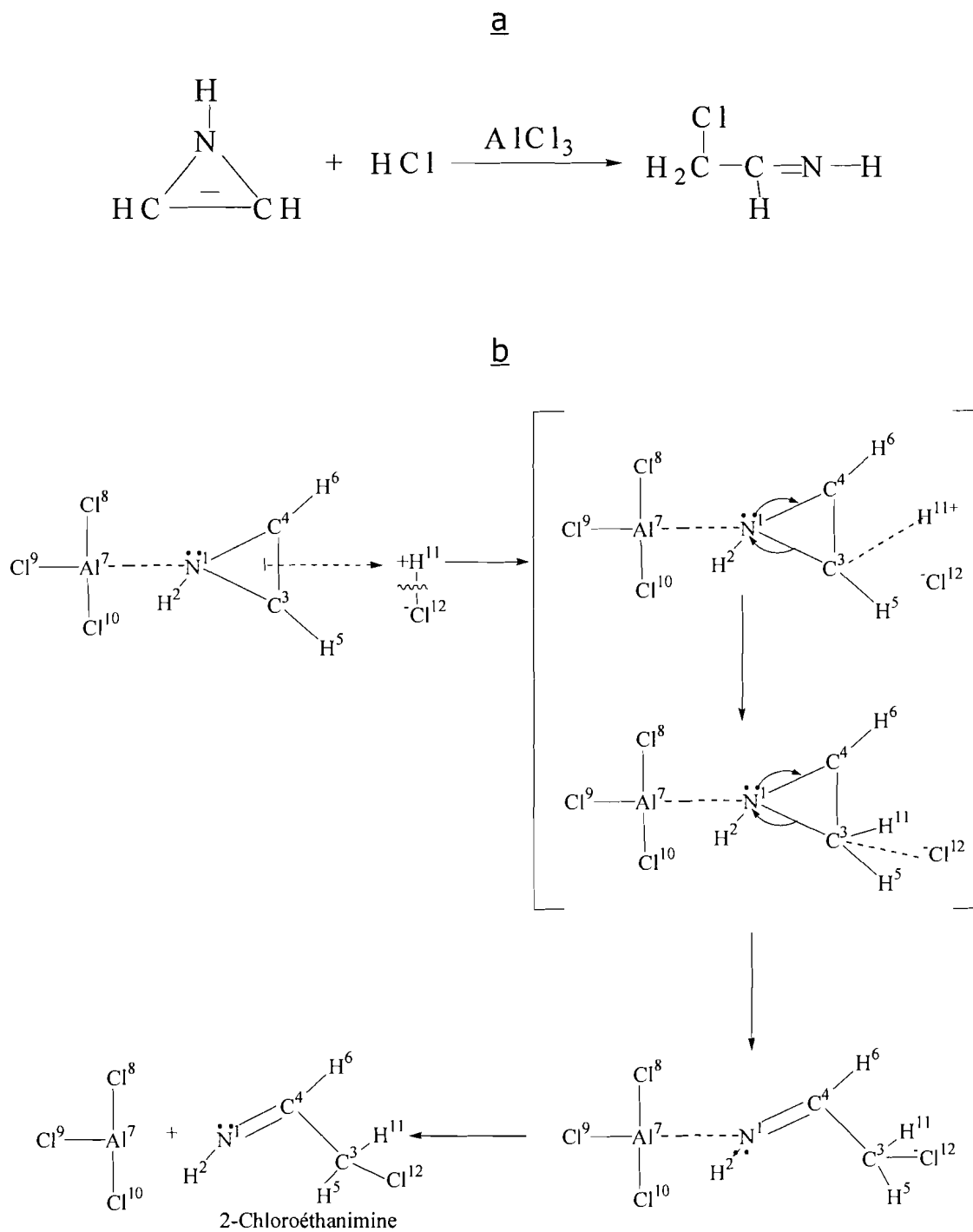


Figure 5.9 : Mécanisme de l'hydrochloruration du 1H-azirène en présence de AlCl₃

5.2.2 Hydrochloruration du 1H-azirène en présence de $ZnCl_2$

A Partir de la distance C^3H^{10} de 10 Å entre un atome de carbone du complexe $ZnCl_2$ -Molécule organique et l'atome d'hydrogène de la molécule de chlorure d'hydrogène nous avons approché cette dernière molécule. La fin de la réaction est caractérisée par la stabilisation de tout le système comme en témoigne la baisse d'énergie observée sur la courbe de la figure 5.9.

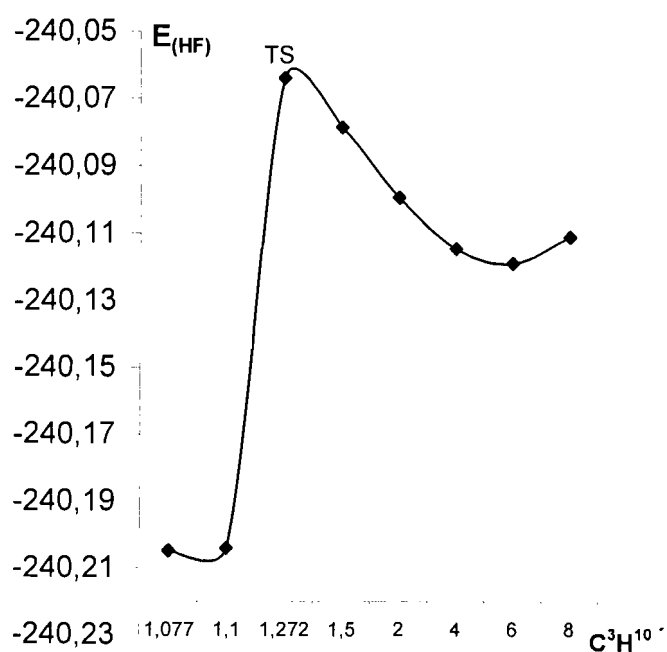


Figure 5.9: Profil énergétique de l'hydrochloruration du 1H-azirène en présence du chlorure de zinc ($ZnCl_2$).

Durant le processus, plusieurs paramètres géométriques ont varié. Il s'agit des distances interatomiques, des charges atomiques et des angles de liaisons.

Pour ce qui concerne les distances interatomiques (fig.5.10) nous constatons que les deux liaisons carbone-azote (N^1C^3 et N^1C^4) sont équivalentes au départ. A la fin du processus les deux longueurs sont devenues légèrement différentes (1.5140 Å et 1.4793 Å respectivement).

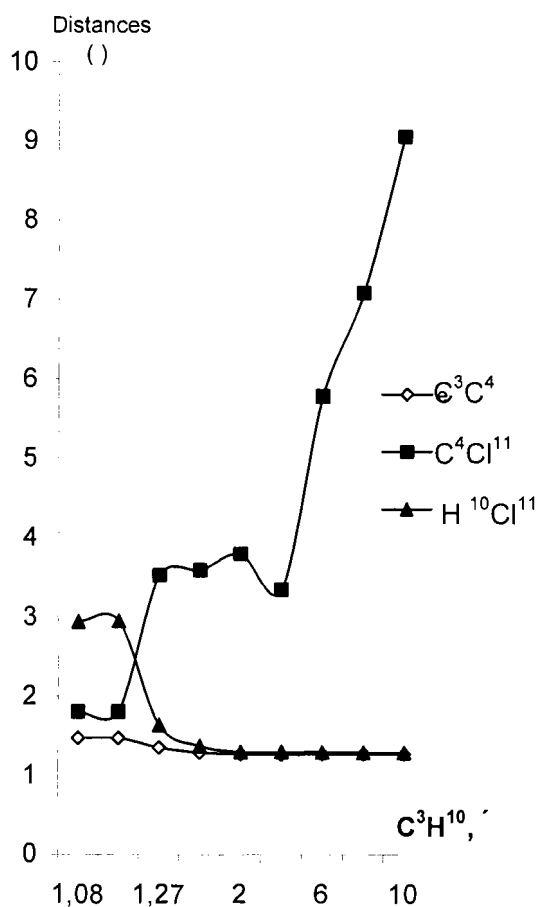


Figure 5.10: Variation de distances inter atomiques au cours de l'hydrochloruration du 1H-azirène en présence de $ZnCl_2$.

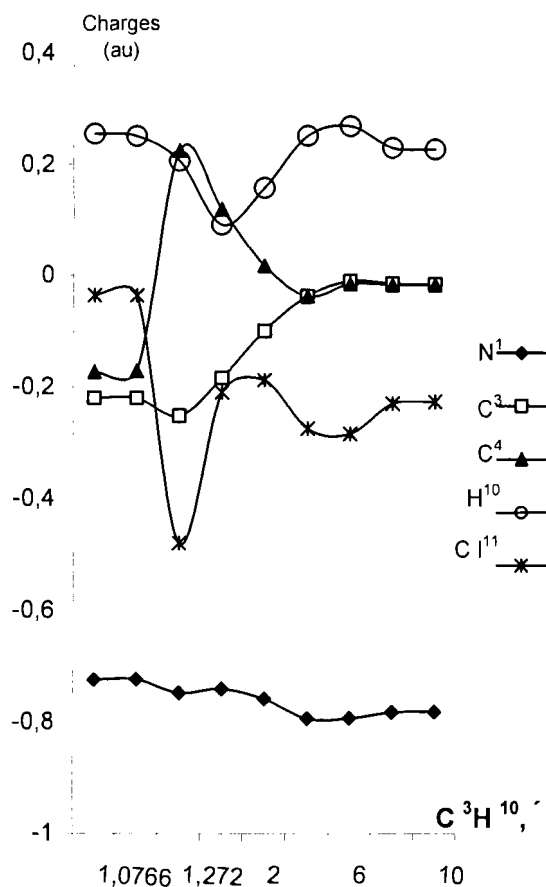


Figure 5.11: Variation des charges de Mulliken en présence de $ZnCl_2$.

La longueur de la liaison carbone-carbone (C^3C^4) a augmenté de 1.2714 Å à 1.4728 Å ; cela traduit la transformation de la double liaison carbone-carbone en une liaison simple carbone-carbone. La distance C^4Cl^{11} qui valait 9.0503 Å au début de la réaction est passée à 1.8049 Å à la fin. Dans la molécule de chlorure d'hydrogène la liaison $H^{10}Cl^{11}$ s'est allongée ; sa longueur est passée de 1.289 Å à 2.9369 Å indiquant de ce fait, une probable rupture de la liaison hydrogène-chlore.

Concernant les angles de liaisons, nous observons que les angles $N^1C^3C^4$ et $N^1C^4C^3$, identiques au départ (65.618°) sont devenus légèrement différents en fin de processus (59.356° et 61.711° pour $N^1C^3C^4$ et $N^1C^4C^3$, respectivement).

La somme finale des valeurs des angles $N^1C^3C^4$, $N^1C^4C^3$ et $C^3N^1C^4$ (58.933°) est égale à 180° . Ce résultat montre que le produit de la réaction est probablement un hétérocycle contenant un atome d'azote ; un atome de chlore se trouverait fixé sur un atome de carbone du cycle.

L'analyse de la population de Mulliken (fig.5.11) a révélé que, dans la zone où l'on observe l'étirement des liaisons C^3C^4 et $H^{10}Cl^{11}$ les charges négatives croissent au niveau des atomes de carbone C^3 et C^4 et les charges des atomes de la molécule de chlorure d'hydrogène ($H^{10}Cl^{11}$) deviennent de plus en plus positives.

Dans cette même zone, il apparaît que les orbitales π des atomes de carbone C_3 et C_4 et l'orbitale de valence contenant le doublet électronique de liaison au niveau de l'atome de chlore ont acquis une symétrie qui

permet une libre circulation des électrons entre la molécule de chlorure d'hydrogène et les deux atomes de carbone de l'hétérocycle.

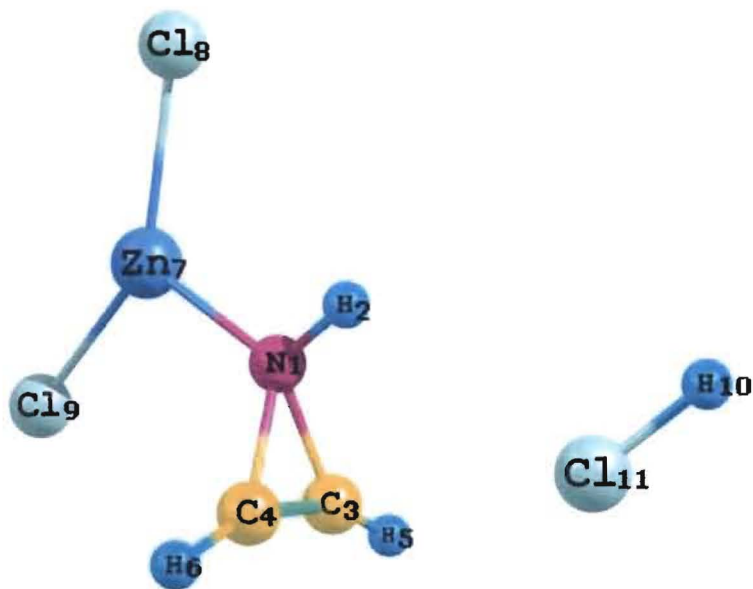
Nous avons calculé l'énergie de la réaction (tableau 5.4).

Méthode	Energie (ua)			ΔE	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
	ZnCl ₂ +C ₂ H ₃ N	HCl	ZnCl ₂ +C ₂ H ₃ N+ HCl		
HF	-224.83325	-15.27687	-240.20469	-0.09457	-248.29448
MP2	-225.36904	-15.31731	-240.77133	-0.08498	-223.11584
DFT	-228.23495	-15.53952	-243.86917	-0.0947	-248.6358

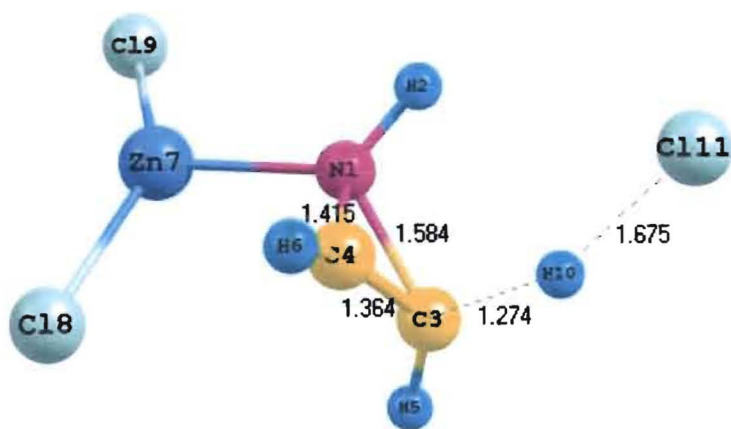
Tableau 5.4: Energie de la réaction entre le 1H-azirène et le chlorure d'hydrogène en présence de ZnCl₂.

$$(\Delta E = E_{(ZnCl_2 + C_2H_3N + HCl)} - E_{(ZnCl_2 + C_2H_3N)} - E_{HCl})$$

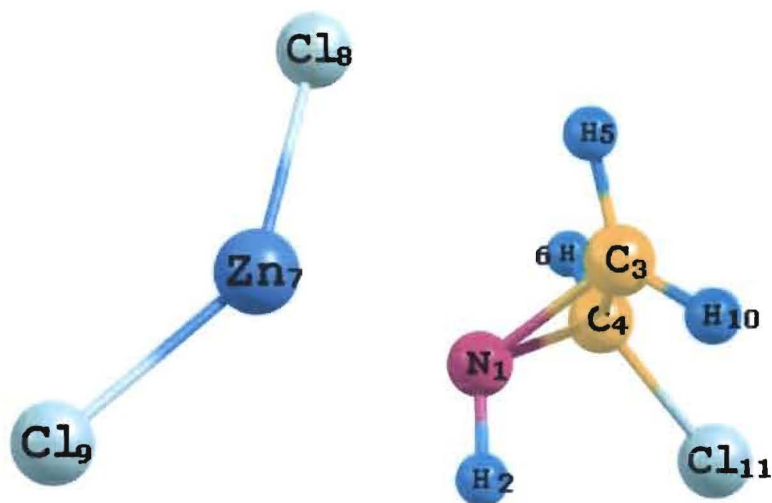
En vue d'identifier ou de confirmer des différents types de liaisons qui se sont formées au cours du processus, nous avons eu recours à la représentation des structures optimisées du système étudié au début de l'hydrochloruration, à l'état de transition et à la fin de la réaction. La fréquence de vibration -1037.9445 cm⁻¹ est la fréquence imaginaire du spectre de l'état de transition.



a) Début de l'hydrochloruration



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 5.12 : Hydrochloruration du 1H-azirène en présence de $ZnCl_2$

Sur la base de ce qui précède un mécanisme probable de la réaction entre le 1H-azirène et le chlorure d'hydrogène en présence de chlorure de zinc a été proposé (fig.5.13)

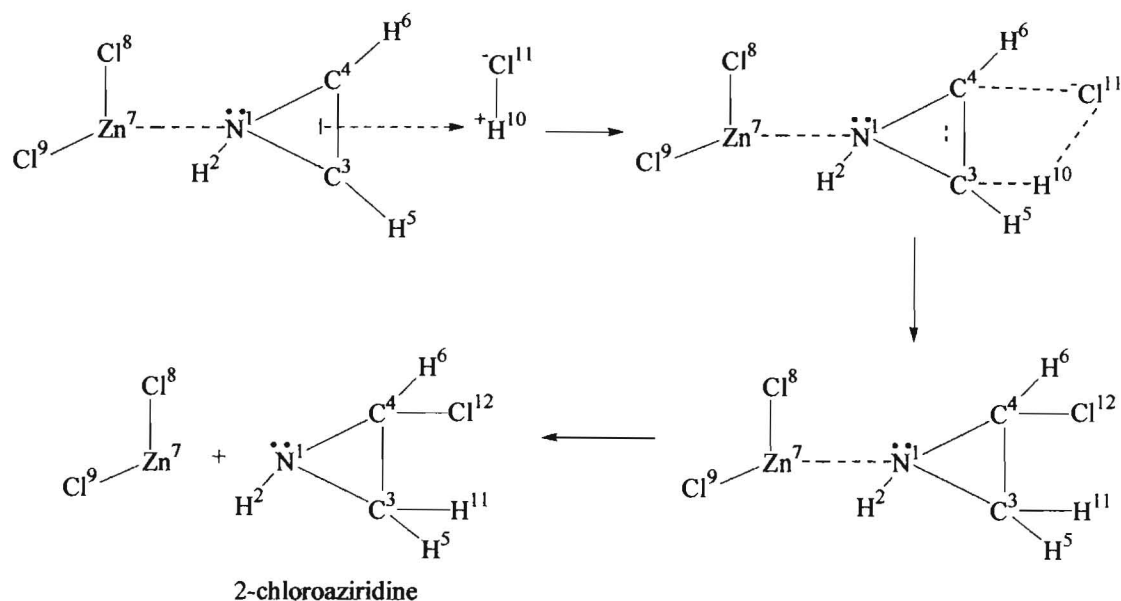


Fig.5.13 : Mécanisme de la réaction entre le 1H-azirène et le chlorure d'hydrogène en présence de $ZnCl_2$.

5.2.3 Hydrobromuration du 1H-azirène en présence de AlCl_3

La valeur initiale de la coordonnée de réaction (C^3H^{11}) est 10 \AA ; sa valeur dans la géométrie optimisée du système calculée par la méthode HF est 1.07 \AA . La figure 5.14 présente la courbe énergétique de la réaction

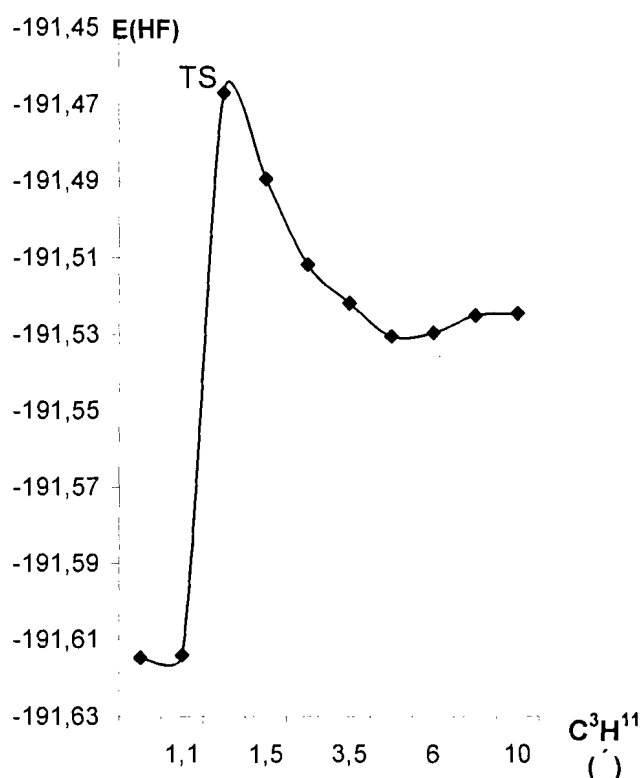


Figure 5.14 : Profil énergétique de l'hydrobromuration du 1H-azirène en présence du chlorure d'aluminium (AlCl_3).

Durant le processus, plusieurs paramètres géométriques ont varié. Il s'agit des distances interatomiques, des charges atomiques et des angles de liaisons. En ce qui concerne les distances interatomiques (fig.5.15)

nous constatons que les deux liaisons carbone-azote (N^1C^3 et N^1C^4) sont équivalentes au départ. A la fin du processus les deux longueurs sont devenues légèrement différentes.

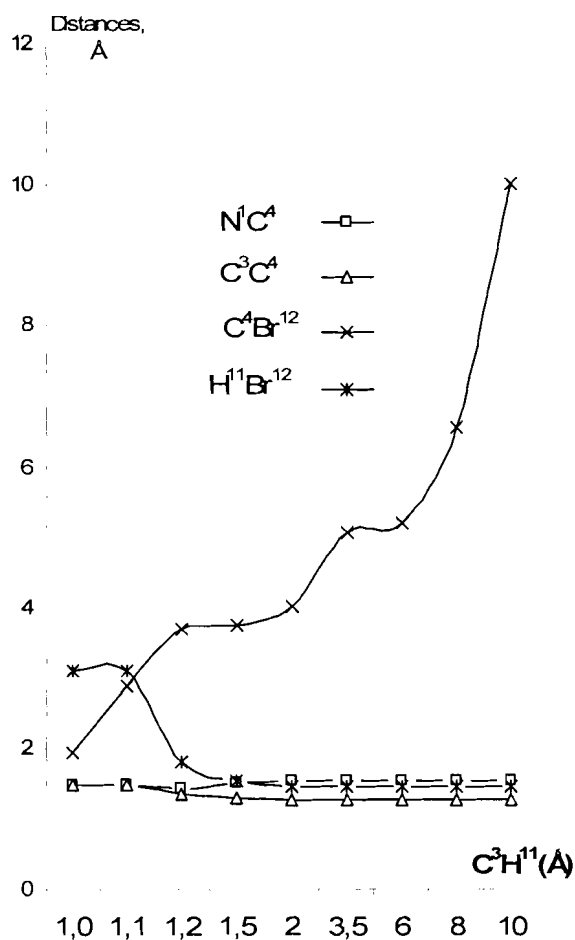


Figure 5.15: Variation des distances entre quelques atomes au cours de la réaction d'hydrobromuration du 1H-azirène sur $AlCl_3$

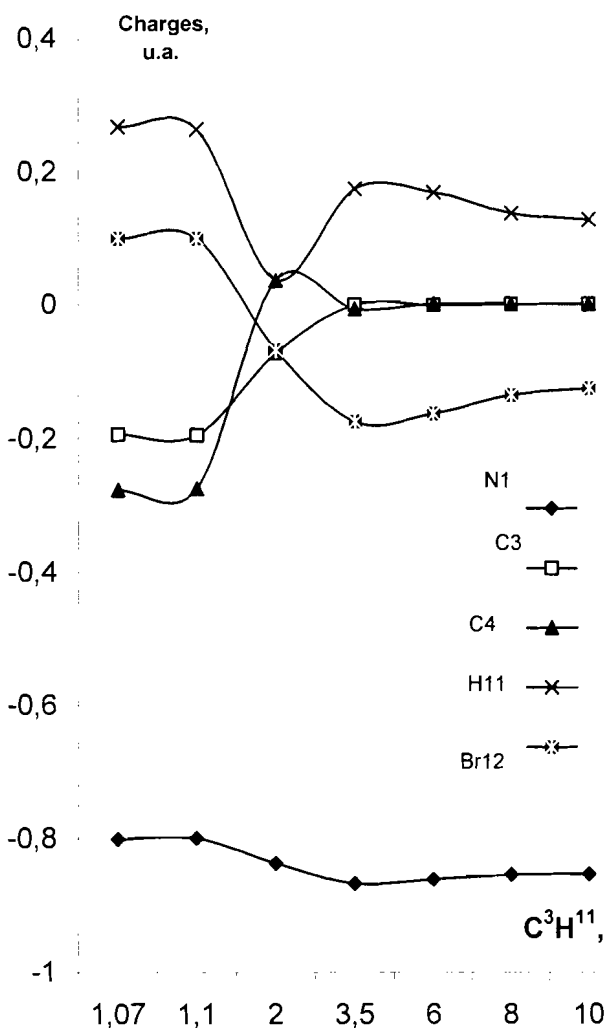


Figure 5.16: Variation des charges de Mulliken en présence $AlCl_3$.

La longueur de la liaison carbone-carbone (C^3C^4) a augmenté de 1.272 Å à 1.474 Å ; cela traduit la transformation de la double liaison carbone-

carbone en une liaison simple carbone-carbone. La distance C^4Br^{12} qui valait 10.009 Å au début de la réaction est devenue 1.948 Å à la fin. Dans la molécule de bromure d'hydrogène la liaison $H^{11}Br^{12}$ s'est allongée ; sa longueur est passée de 1.443 Å à 3.088 Å indiquant de ce fait une probable rupture de la liaison hydrogène-brome.

La liaison N^1Al^7 s'est légèrement étirée en passant de 1.953 Å à 1.975 Å. Concernant les angles de liaisons nous observons que les angles $N^1C^3C^4$ et $N^1C^4C^3$, identiques au départ (65.574°) sont devenus légèrement différents en fin de processus (59.932° et 61.440° pour $N^1C^3C^4$ et $N^1C^4C^3$, respectivement).

La somme finale des valeurs des angles $N^1C^3C^4$, $N^1C^4C^3$ et $C^3N^1C^4$ (58.579°) est égale à 179.951° . Ce résultat montre que le produit de la réaction est probablement un hétérocycle contenant un atome d'azote ; un atome d'azote se trouverait fixé sur un atome de carbone du cycle.

L'analyse de la population de Mulliken (fig.5.16) a révélé que, dans la zone où l'on observe l'étirement des liaisons C^3C^4 et $H^{11}Br^{12}$ les charges négatives croissent au niveau des atomes de carbone C^3 et C^4 et les charges positives des atomes de la molécule de bromure d'hydrogène ($H^{11}Br^{12}$) augmentent aussi.

Dans cette même zone il apparaît que les orbitales π des atomes de carbone C^3 et C^4 et l'orbitale de valence contenant le doublet électronique de liaison au niveau de l'atome de brome ont acquis une symétrie qui permet une libre circulation des électrons entre la molécule de bromure d'hydrogène et les deux atomes de carbone de l'hétérocycle.

Nous avons calculé l'énergie de la réaction (tableau 5.5).

Méthode	Energie (ua)			ΔE	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
	AlCl ₃ +C ₂ H ₃ N	HBr	AlCl ₃ +C ₂ H ₃ N+ HBr		
HF	-178.02660	-13.49788	-191.61469	-0.09021	-236.62
MP2	-178.43500	-13.53047	-192.05201	-0.06654	-174.53
DFT	-179.68287	13.75685	-193.52970	-0.08998	-236.02

Tableau 5.5: Energie de la réaction entre le 1H-azirène et le bromure d'hydrogène en présence de AlCl₃.

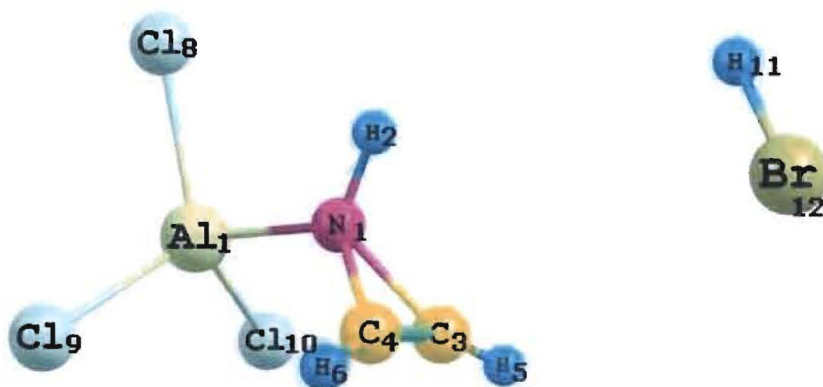
$$(\Delta E = E_{(AlCl_3+C_2H_3N+HBr)} - E_{(AlCl_3+C_2H_3N)} - E_{HBr})$$

Le sommet de la courbe de variation de l'énergie potentielle du processus correspond à l'état de transition de la réaction (TS, Fig.5.14) ; la fréquence imaginaire en ce point vaut -554.2385 cm⁻¹. La géométrie de ce point particulier a été calculée (Tableau 5.6) dans le but de comprendre le mécanisme de cette réaction.

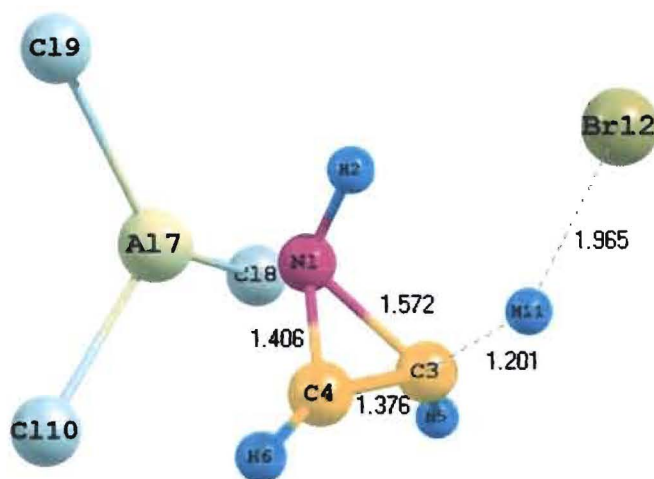
Paramètres géométriques de l'état de transition					
	Distances (Å)		Angles (°)		Charges (au)
C ³ H ¹¹	1.200	N ¹ C ³ C ⁴	56.490	Al ⁷	+1.26
C ³ Br ¹²	3.053	N ¹ C ⁴ C ³	68.806	N ¹	-0.784
N ¹ C ³	1.572			C ³	-0.245
N ¹ C ⁴	1.406			C ⁴	+0.239
C ³ C ⁴	1.376			H ¹¹	+0.216
H ¹¹ Br ¹²	1.968			Br ¹²	-0.479
N ¹ Al ⁷	2.025				
<i>Energie: -191.46741 hartrees</i>					

Table 5.6: Etat de transition de l'hydrobromuration du 1H-azirène en présence de AlCl₃ calculé par la méthode HF/lanl2dz.

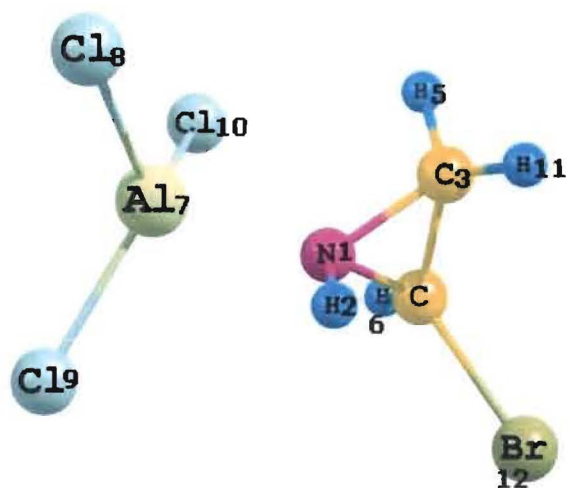
En vue de confirmer les différents types de liaisons qui se sont formées au cours du processus, nous avons eu recours à l'analyse des structures optimisées dans le logiciel Chemcraft (fig. 5.17).



a) Début de la réaction d'hydrobromuration



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 5.17: Réaction entre le 1H-azirène et le bromure d'hydrogène en présence de chlorure d'aluminium

Sur la base de ce qui précède un mécanisme probable de la réaction entre le 1H-azirène et le bromure d'hydrogène en présence de chlorure d'aluminium a été proposé (fig.5.18) :

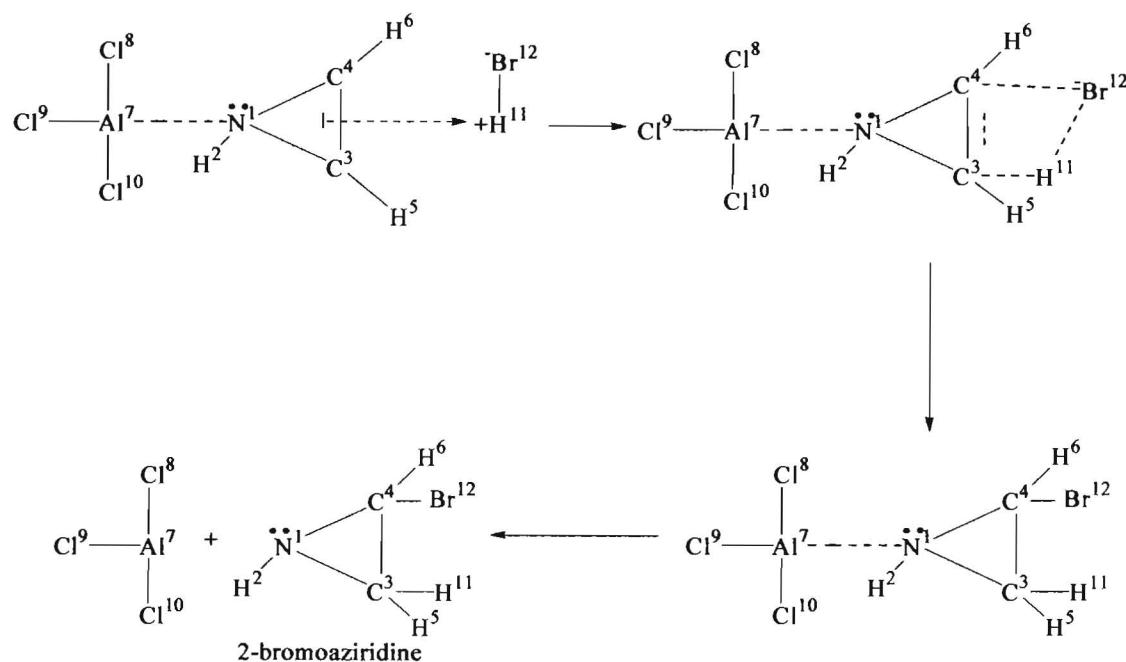


Fig.5.18 : Mécanisme de la réaction entre le 1H-azirène et le bromure d'hydrogène en présence AlCl₃

5.2.4 Hydroioduration du 1H-azirène en présence de AlCl_3

Nous avons commencé cette réaction à partir de la distance C^3H^{11} égale 10 Å. La courbe d'énergie a montré que le système s'est stabilisé aux environs de 1.3 Å (fig.5.19).

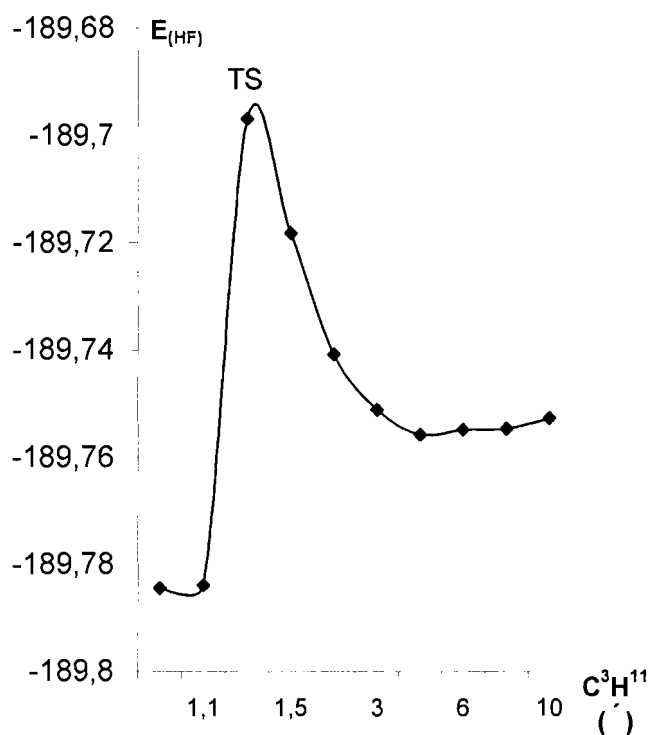


Figure 5.19 : Profil énergétique de la réaction entre le 1H-azirène et l'iodure d'hydrogène en présence du chlorure d'aluminium (AlCl_3).

La variation des distances interatomiques, des angles de liaisons et des charges au niveau des atomes au cours de la réaction ont retenu notre attention.

La courbe représentative de certaines distances interatomiques (fig.5.20) révèle que les liaisons carbone-azote (N^1C^3 et N^1C^4) initialement équivalente, ne le sont plus à la fin.

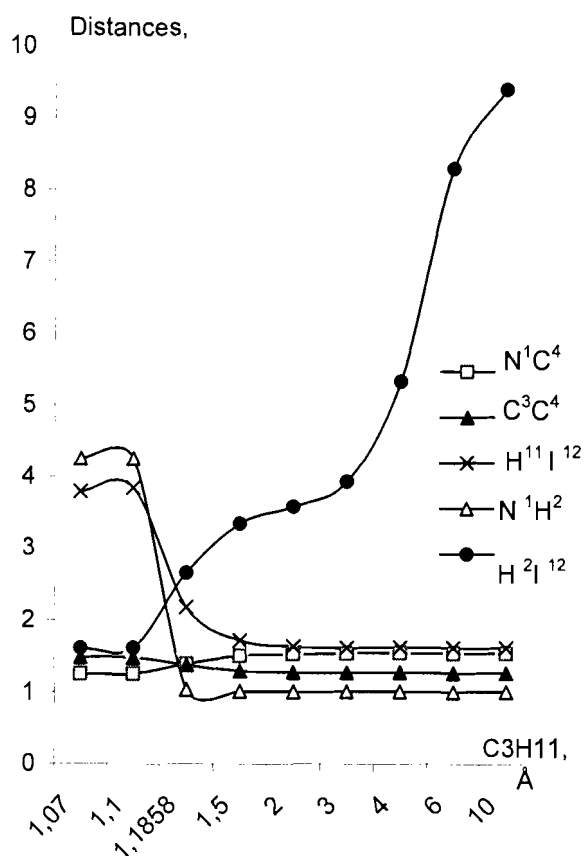


Figure 5.20: Variation des distances entre quelques atomes au cours de la réaction d'hydroioduration du 1H-azirène sur $AlCl_3$

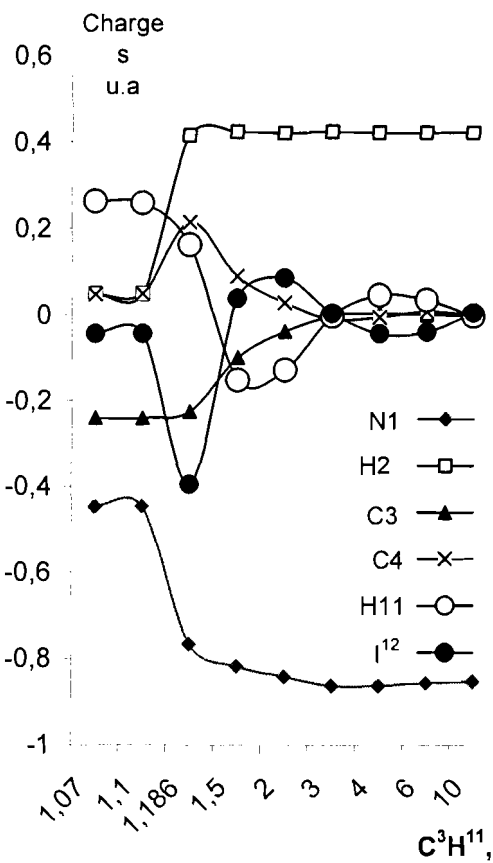


Figure 5.21: Variation des charges de Mulliken de quelques atomes au cours de l'hydroioduration du 1H-azirène en présence $AlCl_3$.

En effet la longueur de la liaison N^1C^3 n'a pas connu de variation notable au cours de ce processus tandis que la longueur de N^1C^4 a subi un raccourcissement de 18% passant de 1.540 Å à 1.255 Å, longueur qui correspond à une double liaison azote-carbone.

En ce qui concerne la liaison carbone-carbone (C^3C^4), on observe une augmentation de sa longueur ; elle a varié de 1.272 Å à 1.480 Å, ce qui signifie que la double liaison C^3C^4 est devenue une liaison simple. En considérant la liaison azote- hydrogène (N^1H^2), il est à constater que sa longueur a augmenté au cours du processus ; elle est passée de 1.005 Å à 4.247 Å : cette liaison s'est rompue. En s'intéressant à la molécule d'iode d'hydrogène ($H^{11}I^{12}$) on peut constater que la longueur de liaison qui lui correspond à la fin de la réaction vaut 3.7866 Å ce qui traduit la dissociation de cette molécule ; par contre la distance $H^{21}I^{12}$ est devenue 1.615 Å, valeur correspondant à la distance $H^{11}I^{12}$ initiale ; la distance C^3H^{11} est passée de 10 Å à 1.07 Å preuve qu'il s'est formé une liaison C^3H^{11} .

L'étude de la variation des angles de liaisons a montré que les angles $N^1C^3C^4$ et $N^1C^4C^3$ n'ont plus la même valeur en fin de réaction. Aussi constate-t-on que la somme des angles $N^1C^3C^4$ (49.158°), $N^1C^4C^3$ (67.705°) et $C^3N^1C^4$ (63.080°) à la fin du processus vaut 180° , ce qui prouve que les atomes C^3 , C^4 et N^1 forment un cycle.

L'analyse de la population de Mulliken (fig.5.21) montre que la charge négative de l'atome d'azote a diminué tandis que celle portée par l'atome d'iode a augmenté ; au niveau des atomes de carbone on note une

augmentation de la charge négative de l'atome de carbone C³ pendant qu'augmente la charge positive de l'atome de carbone C⁴. Cette répartition de charges est due à la perte de symétrie du 1H-azirène et aux transferts des protons ⁺H¹ et ⁺H².

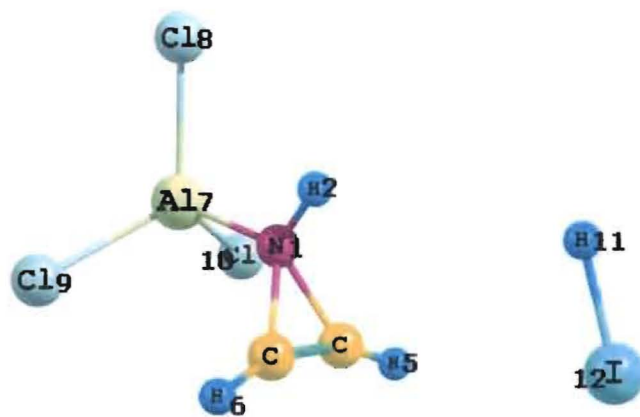
Nous avons calculé l'énergie de la réaction (tableau 5.7).

Méthode	Energie (ua)			ΔE	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
	AlCl ₃ +C ₂ H ₃ N	HI	AlCl ₃ +C ₂ H ₃ N+ HI		
HF	-178.02660	-11.72609	-189.78439	-0.03170	-83.15
MP2	-178.43500	-11.75328	-190.21826	-0.02998	-78.64
DFT	-179.68287	-11.97663	-191.69175	-0.03225	-84.59

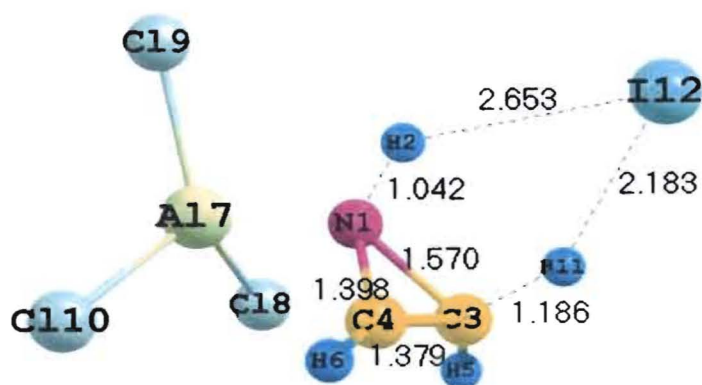
Tableau 5.7: Energie de la réaction entre le 1H-azirène et l'iodure d'hydrogène en présence de AlCl₃.)

$$(\Delta E = E_{(AlCl_3+C_2H_3N+HI)} - E_{(AlCl_3+C_2H_3N)} - E_{HI})$$

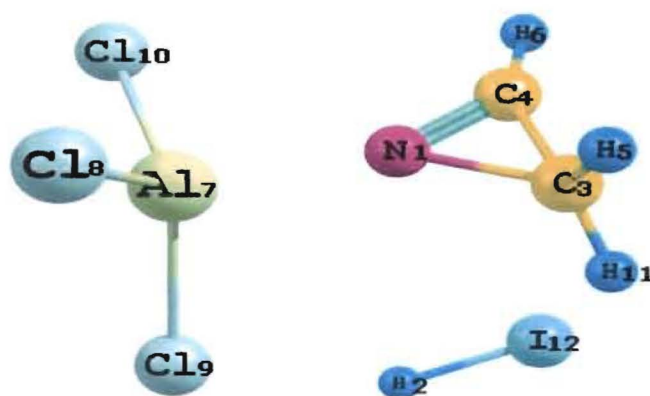
Nous avons eu recours à l'analyse des structures optimisées dans le logiciel Chemcraft en vue de confirmer les différents types de liaisons qui se sont formées au cours du processus (fig. 5.22) ; à l'état de transition l'on observe une fréquence négative de valeur -426.3316 cm⁻¹.



a) Début de l'hydroioduration



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 5.22 : Hydrogénation du 1H-azirène en présence de AlCl_3 .

Sur la base de l'analyse de ces résultats, un mécanisme de réaction a été proposé (fig.5.23).

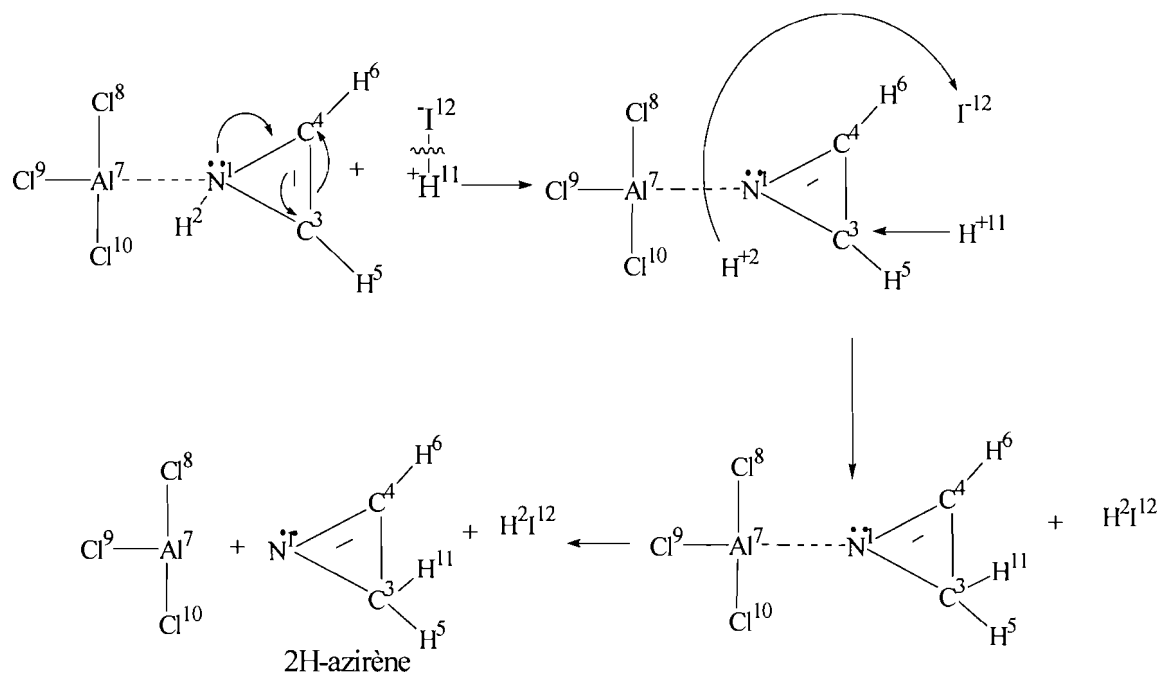


Fig.5.23 : Mécanisme de la réaction entre le 1H-azirène et l'iodure d'hydrogène en présence de AlCl₃.

5.3 Hydrochloruration du 2-méthyl-1H-azirène en présence de ZnCl_2

La valeur initiale de la coordonnée de réaction (C^2H^{13}) est 10.05 Å ; sa valeur dans la géométrie optimisée du système calculée par la méthode HF est 1.07 Å. La figure 5.24 présente la courbe énergétique de la réaction

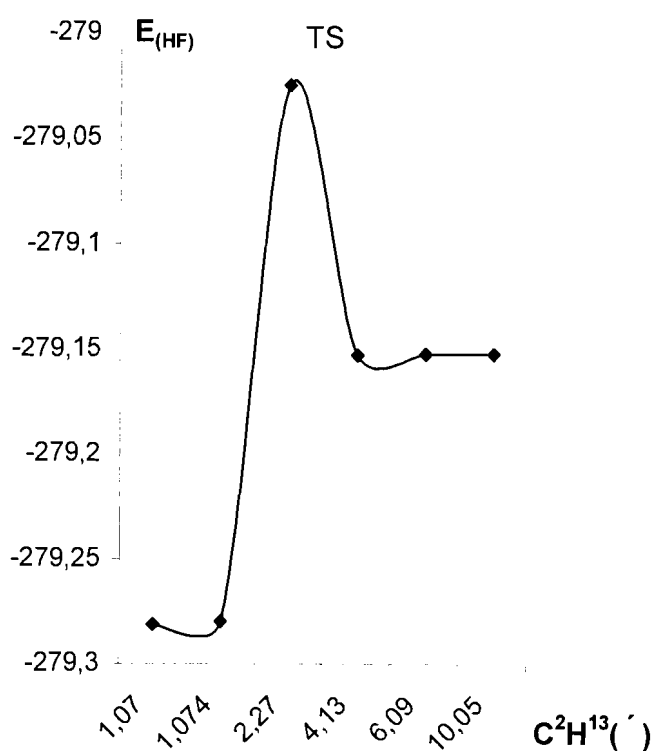


Figure 5.24: Profil énergétique de l'hydrochloruration du 2-méthyl-1H-azirène en présence du chlorure de zinc (ZnCl_2).

Au cours du processus les distances inter atomiques, les charges atomiques et les angles de liaisons ont subi des variations sensibles.

Pour ce qui concerne les distances inter atomiques (fig. 5.25), on note que les liaisons carbone-azote (N^1C^2 et N^1C^3) qui étaient toutes deux des liaisons simples au départ (1.5425 Å et 1.5491 Å, respectivement), ne le sont plus à la fin du processus. En effet, la liaison N^1C^2 s'est allongée de 57 % passant de 1.5425 Å à 2.4155 Å, ce qui traduit une rupture de cette liaison. Quant à la liaison N^1C^3 , sa longueur s'est réduite de 17 % passant de 1.5491 Å à 1.283 Å, ce qui exprime probablement la formation d'une double liaison carbone-azote. S'agissant de la liaison C^2C^3 , elle s'est allongée au cours du processus en passant de 1.27 Å à 1.51 Å, ce qui traduit la transformation de la double liaison en une liaison simple. Concernant la distance interatomique C^2Cl^{14} de valeur 10 Å au début, elle est devenue 1.8612 Å à la fin du processus. La longueur de liaison $H^{13}Cl^{14}$ de la molécule de chlorure d'hydrogène a varié durant le processus. De la valeur initiale de 1.289 Å, la distance entre ces deux atomes est passée à 1.969 Å en fin de processus. La valeur finale de la coordonnée de réaction C^2H^{13} , dans l'état de relaxation totale du système est 1.075 Å, 1.098 Å et 1.091 Å avec les méthodes de calcul HF, MP2 et DFT, respectivement.

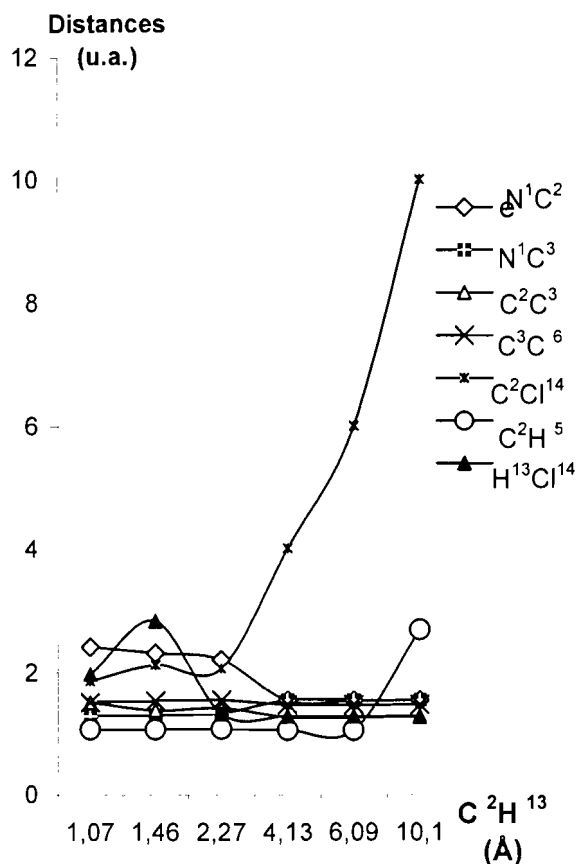


Figure 5.25: Variation des distances entre quelques atomes au cours de la réaction d'hydrochloruration du 2-méthyl-1H-azirène sur $ZnCl_2$.

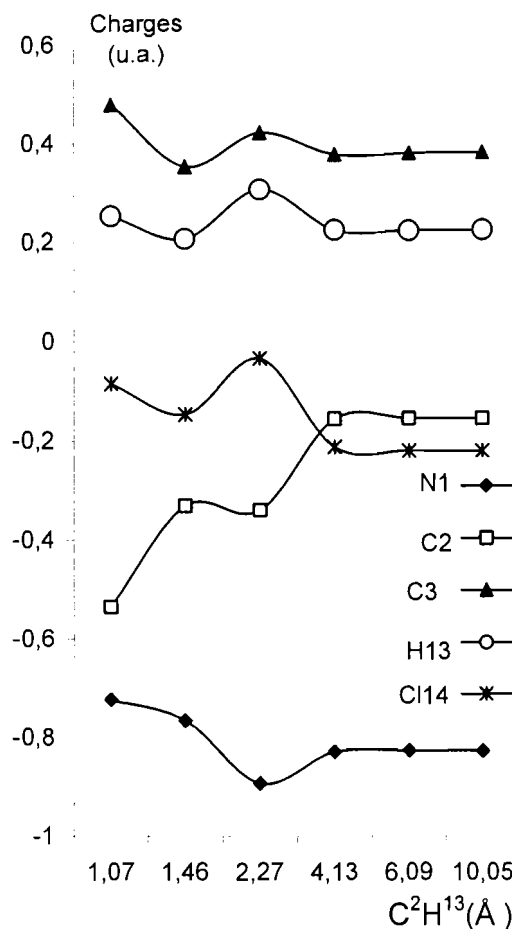


Figure 5.26: Variation des charges de Mulliken de quelques atomes au cours de la réaction d'hydrochloruration du 2-méthyl-1H-azirène sur $ZnCl_2$.

En ce qui concerne les angles, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'angle $N^1C^2C^3$. Il est passé de 65.915° à 27.510° , ce qui confirme la rupture de la liaison N^1C^2 .

Une analyse de la population de Mulliken a été faite (fig.5.26). Les variations des charges des atomes N^1, C^2, C^3, H^{13} et Cl^{14} ont montré que le

chlore a enrichi l'atome de carbone C² en électron occasionnant ainsi l'augmentation de sa charge négative contrairement à l'atome C³ dont le déficit électronique est suffisamment clair. Au niveau de la molécule de chlorure d'hydrogène, les charges des atomes H¹³ et Cl¹⁴ durant le processus ont été conformes à l'électronégativité de chacun des deux atomes. La rupture des liaisons H¹³Cl¹⁴ et C²C³ semble être intervenue pratiquement lorsque la distance C²H¹³ a pris la valeur 2 Å. Par ailleurs, l'analyse de la population de Mulliken a révélé que la dissociation est de type hétérolytique.

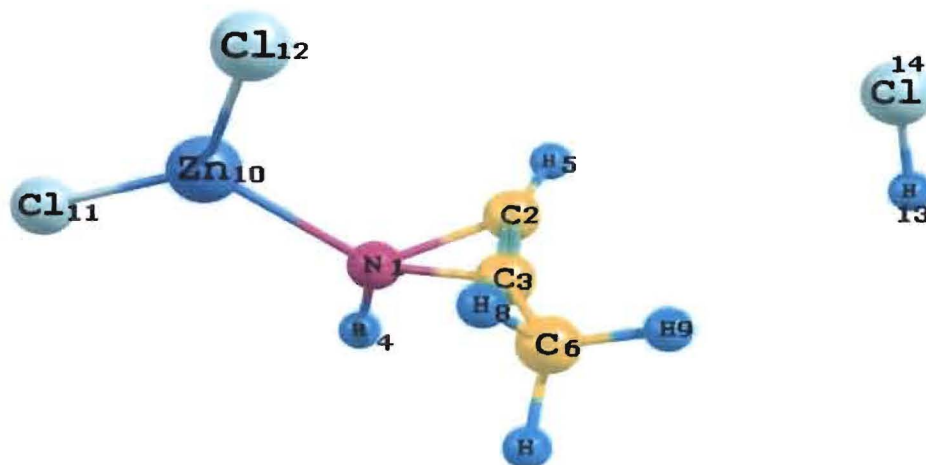
Nous avons comparé les énergies de réaction obtenues par les méthodes HF, MP2 et DFT (tableau 5.8).

Méthode	Energie (ua)			ΔE (ua)	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
	ZnCl ₂ +C ₃ H ₅ N	HCl	ZnCl ₂ +C ₃ H ₅ N+ HCl		
HF	-263.87583	-15.27687	-279.28121	-0.12852	-337.43
MP2	-264.49585	-15.31731	-279.92871	-0.11555	-303.38
DFT	-267.56324	-15.53952	-283.22467	-0.12191	-320.07

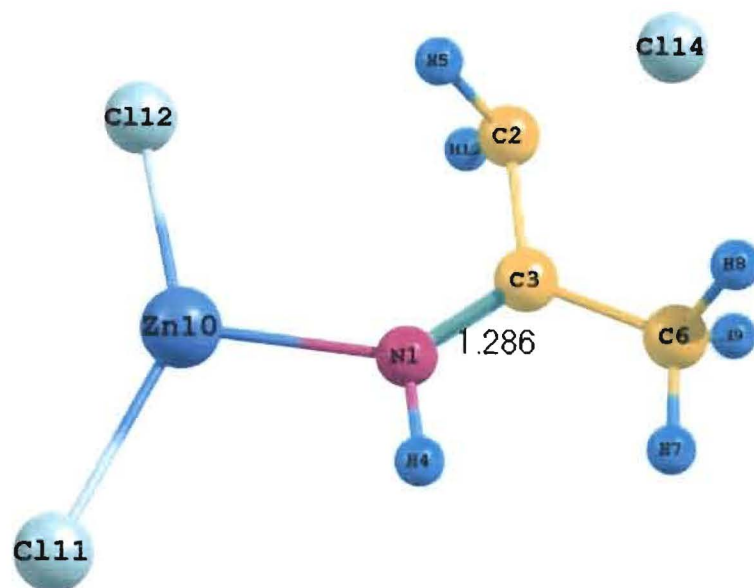
Tableau 5.8 : Energie de l'hydrochloruration du 2-méthyl-1H-azirène sur ZnCl₂.

$$(\Delta E = E_{(ZnCl_2 + C_3H_5N + HCl)} - E_{(ZnCl_2 + C_3H_5N)} - E_{HCl})$$

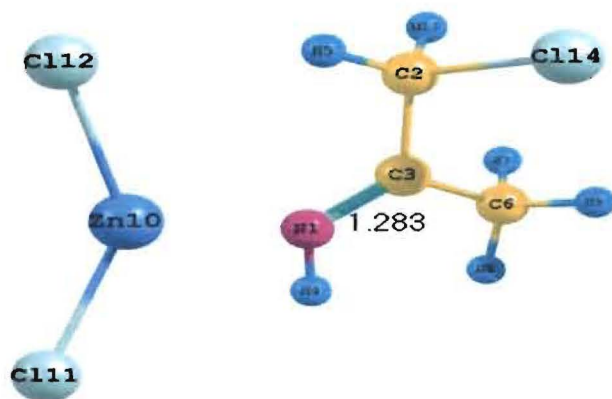
La représentation de la structure optimisée du système à diverses étapes de la réaction s'observe sur la figure 5.27 ; l'état de transition présente un spectre de vibration avec une fréquence imaginaire de valeur -43.7466 cm^{-1} .



a) Début de l'hydrochloruration



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 5.27: réaction d'hydrochloruration du 2-méthyl-1H-azirène en présence du chlorure de zinc

Sur la base de ces différentes études le mécanisme probable de la réaction d'hydrochloruration du 2-méthyl-1H-azirène en présence du chlorure de zinc est proposé (fig.5.28).

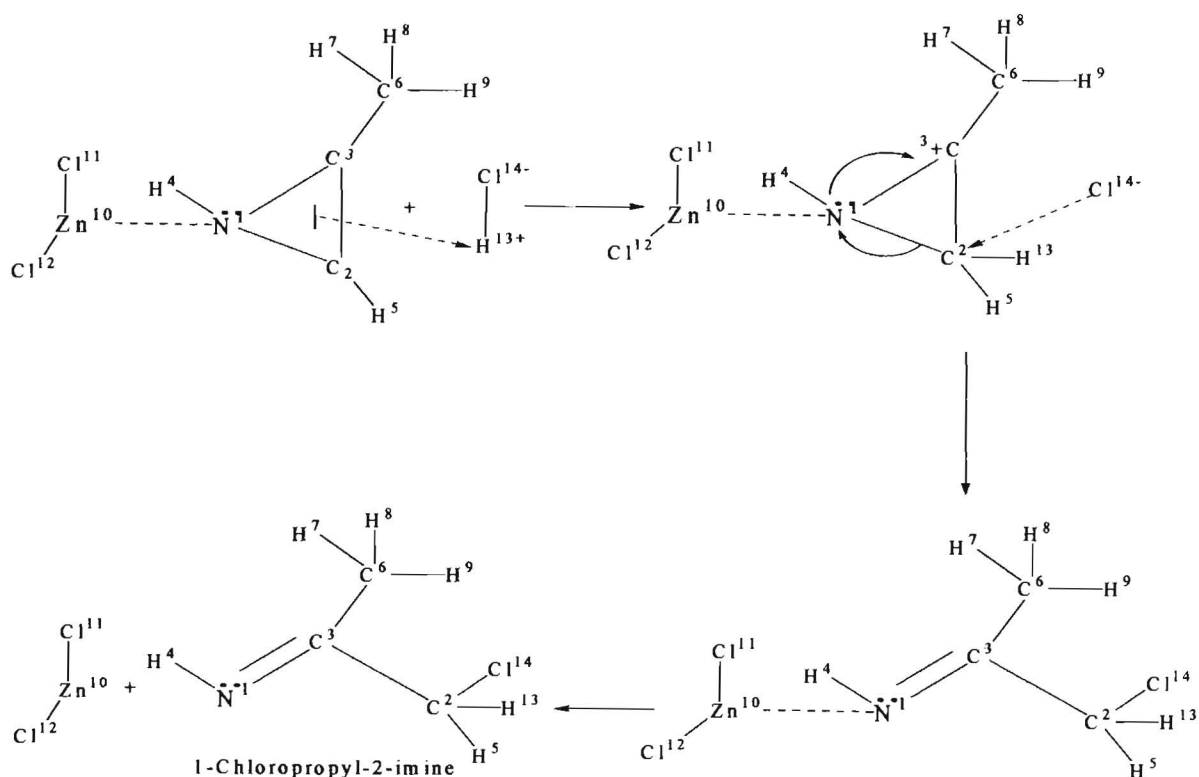


Fig.5.28 : Mécanisme de la réaction entre le 2-méthyl-1H-azirène en présence de $ZnCl_2$.

5.4 Hydrochloruration de l'époxypropane en présence de AlCl_3

La coordonnée de réaction dans le présent paragraphe est la distance interatomique O^1H^{15} . Sa valeur au début du processus est 10 \AA ; elle devient 0.96 \AA en fin de réaction. La figure 5.29 présente le profil énergétique de la réaction.

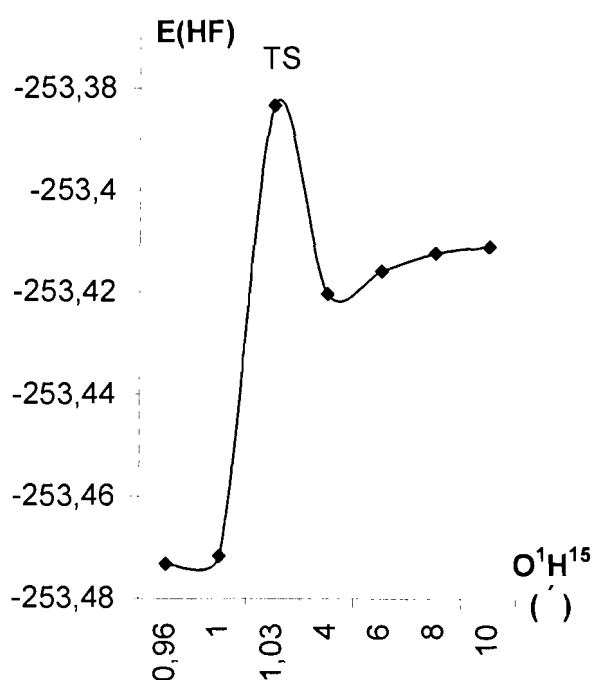


Figure 5.29: Profil énergétique de l'hydrochloruration de l'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium (AlCl_3).

Au cours du processus les distances interatomiques, les charges des atomes et les angles de liaisons ont subi des variations.

Les variations de certaines distances inter atomiques sont représentées figure 5.30. On y note que les deux liaisons carbone-oxygène (O^1C^2 et O^1C^3) étaient toutes deux simples au départ (1.5068 Å et 1.4848 Å). La longueur de la liaison O^1C^3 n'a presque pas varié au cours de la réaction ; sa valeur à la fin est 1.478 Å. C'est une liaison qui est donc restée simple. Par contre la distance entre les atomes O^1 et C^2 a augmenté de 63 % passant de 1.5068 Å à 2.4642 Å ce qui traduit une rupture de cette liaison. La longueur de liaison $H^{15}Cl^{16}$ de la molécule de chlorure d'hydrogène a considérablement augmenté durant le processus puisque, de la valeur initiale de 1.289 Å la distance entre ces deux atomes est passée à 2.6169 Å en fin de processus ; ceci indique que cette liaison est rompue. Au même moment la distance entre l'atome de carbone C^2 appartenant à l'hétérocycle et l'atome de chlore Cl^{16} de la molécule de chlorure d'hydrogène est passé de 10.2 Å à 1.8972 Å ; cette valeur traduit la formation d'une liaison carbone-chlore (C^2Cl^{16}). La valeur finale de la distance O^1H^{15} (0.96 Å) témoigne de la formation d'une liaison oxygène-hydrogène O^1H^{15} . La liaison simple entre l'atome de carbone C^2 et celui du groupement méthyle (C^7) est restée intacte au cours de ce processus car sa longueur est restées constante (1.5Å durant tout le processus).

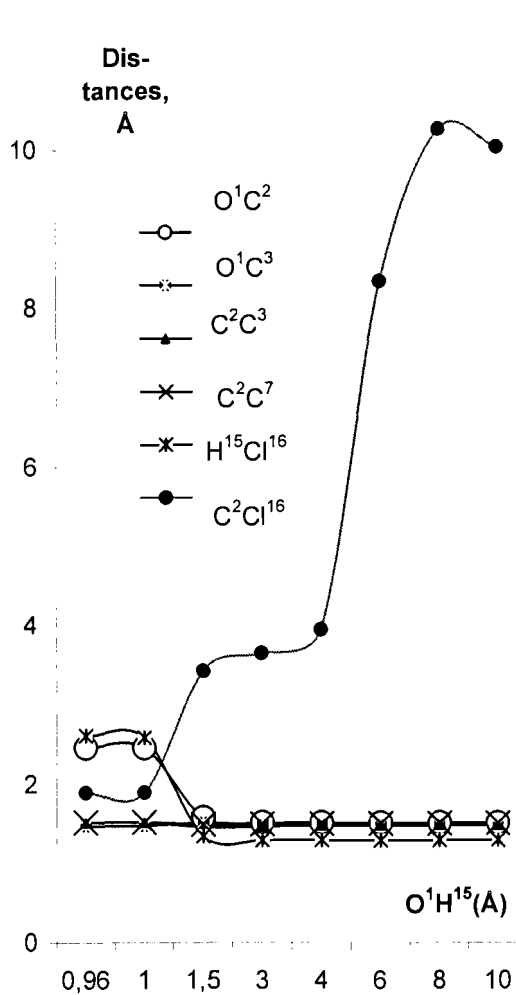


Figure 5.30: Variation des distances entre quelques atomes au cours de la réaction d'hydrochloruration de l'époxy propane en présence de AlCl_3 .

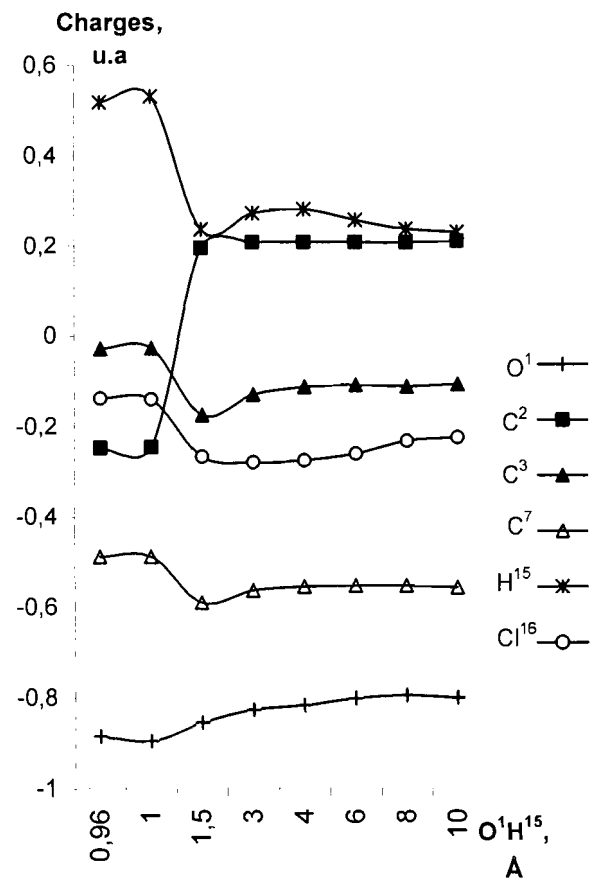


Figure 5.31: Variation des charges de Mulliken en présence de AlCl_3 .

En ce qui concerne les angles nous nous sommes particulièrement intéressés à l'angle $\text{O}^1\text{C}^2\text{C}^3$. Il a considérablement diminué passant de 59.649° à 34.165° , ce qui confirme la rupture de la liaison O^1C^2 .

Une analyse de la population de Mulliken a été faite (fig.5.31). Les variations des charges des atomes O^1, C^2, C^3, H^{15} et Cl^{16} ont montré que le chlore a enrichi l'atome de carbone C^2 en électron occasionnant ainsi l'augmentation de sa charge négative. Par contre l'atome de carbone C^3 a subi un déficit électronique dû probablement aux effets conjugués de l'arrivée de l'ion chlorure $^-Cl^{16}$ sur l'atome de carbone C^2 et celle de l'ion hydrogène $^+H^{15}$ sur l'atome d'oxygène O^1 , les deux atomes O^1 et C^2 étant voisins de C^3 . Au niveau de la molécule de chlorure d'hydrogène, les charges des atomes H^{15} et Cl^{16} durant le processus ont été conformes à l'électronégativité de chacun des deux atomes. La rupture des liaisons $H^{15}Cl^{16}$ et C^2C^3 semble être intervenue pratiquement lorsque la distance O^1H^{15} a pris la valeur 1.5 Å ; aussi l'analyse de la population de Mulliken a-t-elle montré que la dissociation est de type hétérolytique puisque l'atome d'oxygène, bien qu'ayant capté un ion positif (H^+), a connu une augmentation de sa charge négative.

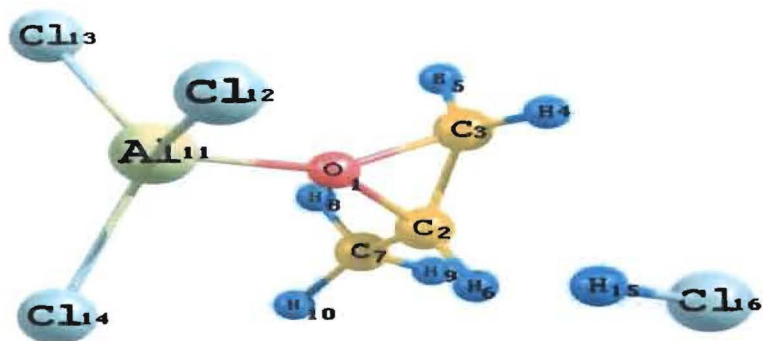
Nous avons comparé les énergies de réaction obtenues par les méthodes HF, MP2 et DFT (tableau 5.9).

Méthode	Energie (ua)			ΔE (ua)	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
	AlCl ₃ +C ₃ H ₅ O	HCl	AlCl ₃ +C ₃ H ₅ O + HCl		
HF	-238.13348	-15.27687	-253.473170	-0.06282	-164.93454
MP2	-238.67795	-15.31731	-254.00653	-0.01127	-29.589498
DFT	-240.14626	-15.53952	-255.74896	-0.06318	-165.87972

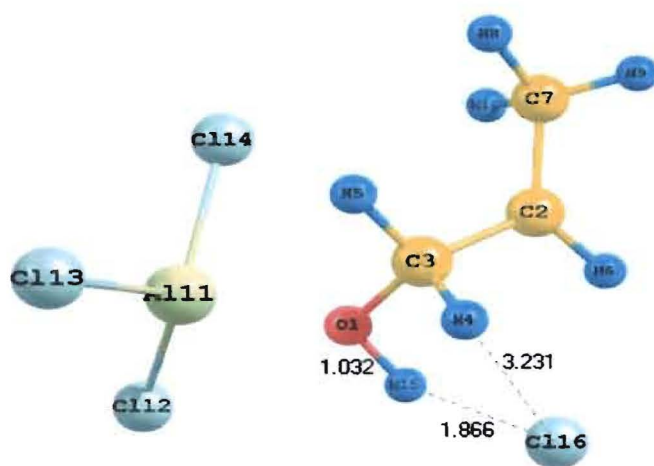
Tableau 5.9 : Energie de l'hydrochloruration de l'époxy propane en présence de AlCl₃

$$(\Delta E = E_{(AlCl_3 + C_3H_6O + HCl)} - E_{(AlCl_3 + C_3H_6O)} - E_{HCl})$$

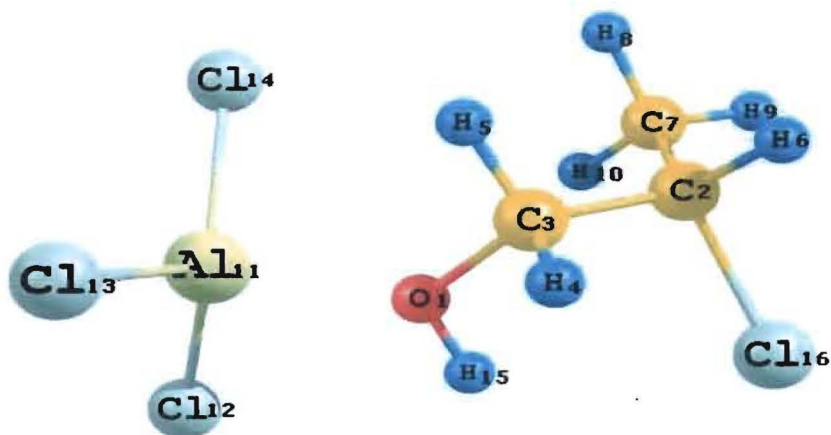
L'analyse de la structure par le logiciel Chemcraft nous a permis de voir les différentes liaisons dans le système (fig. 5.32) ; la fréquence négative du spectre de vibration de l'état de transition du système est -193.5352 cm⁻¹.



a) Début de l'hydrochloruration



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 5.32: Réaction d'hydrochloruration de l'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium

Sur la base de ces différentes observations, un mécanisme probable de la réaction d'hydrochloruration de l'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium a été proposé (fig.5.33).

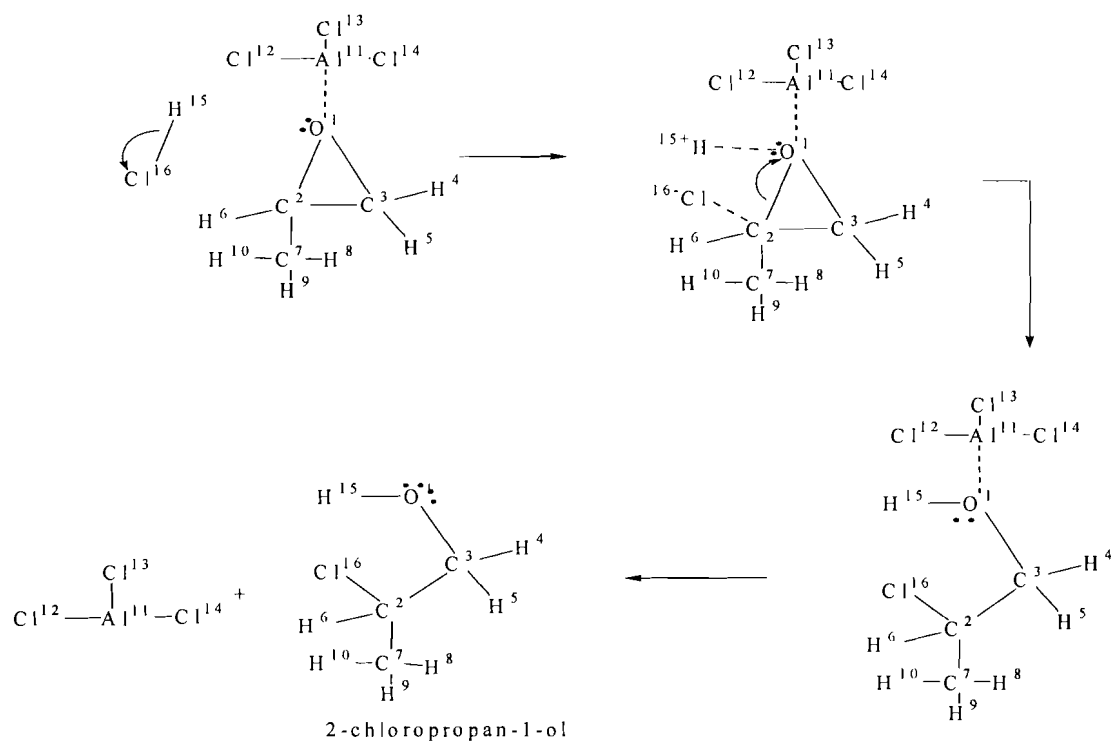


Fig.5.33 : Mécanisme de la réaction d'hydrochloruration de l'époxypropane en présence de AlCl₃

5.5 Hydrobromuration de l'époxypropane en présence de AlCl_3

La coordonnée de réaction dans ce processus d'hydrobromuration est la distance inter atomique O^1H^{15} . Sa valeur au début du processus est de 10 Å et de 0.96 Å en fin de réaction. La figure 5.34 présente le profil de la surface d'énergie potentielle de la réaction.

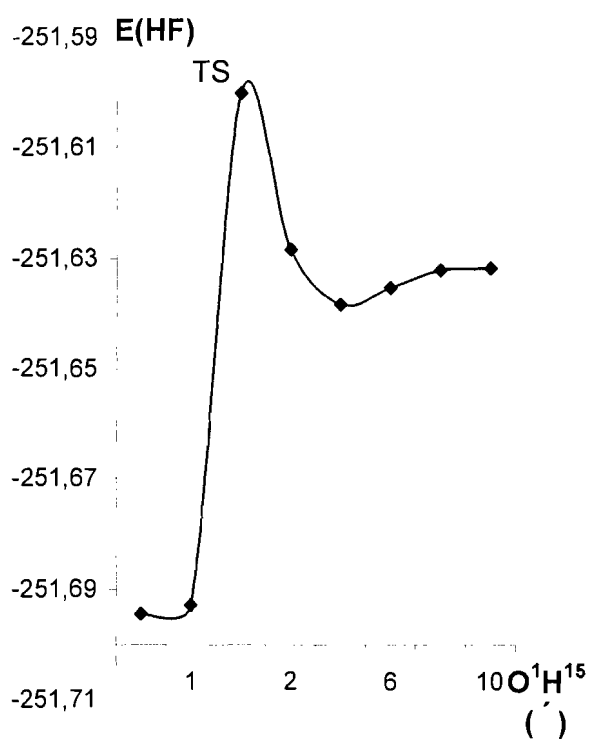


Figure 5.34: Profil énergétique de l'hydrobromuration de l'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium (AlCl_3).

Au cours du processus des variations sont intervenues au niveau des distances interatomiques, des charges des atomes et des angles de liaisons.

Les variations de certaines distances interatomiques sont représentées sur la figure 5.35. On y note que les deux liaisons carbone-oxygène (O^1C^2 et O^1C^3) étaient toutes deux simples au départ (1.5067 Å et 1.4847 Å). La longueur de la liaison O^1C^3 n'a presque pas varié au cours de la réaction ; sa valeur à la fin est 1.4799 Å. C'est une liaison qui est donc restée simple. Par contre la distance entre les atomes O^1 et C^2 a augmenté de 64 % passant de 1.5067 Å à 2.4728 Å ce qui traduit une rupture de cette liaison. La longueur de la liaison $H^{15}Br^{16}$ de la molécule de bromure d'hydrogène a considérablement augmenté durant le processus puisque, de la valeur initiale de 1.44 Å, la distance entre ces deux atomes est passée à 2.7611 Å à la fin du processus, ce qui indique la rupture de cette liaison. Au même moment, la distance entre l'atome de carbone C^2 appartenant à l'hétérocycle et l'atome de brome Br^{16} de la molécule de bromure d'hydrogène est passée de 10.03 Å à 2.05 Å ; cette valeur traduit la formation d'une liaison carbone-brome (C^2Br^{16}). La valeur finale de la distance O^1H^{15} (0.96 Å) témoigne de la formation d'une liaison oxygène-hydrogène O^1H^{15} . La liaison simple entre l'atome de carbone C^2 et celui du groupement méthyle (C^7) est restée intacte au cours de ce processus car sa longueur est restée constante (1.5 Å durant tout le processus).

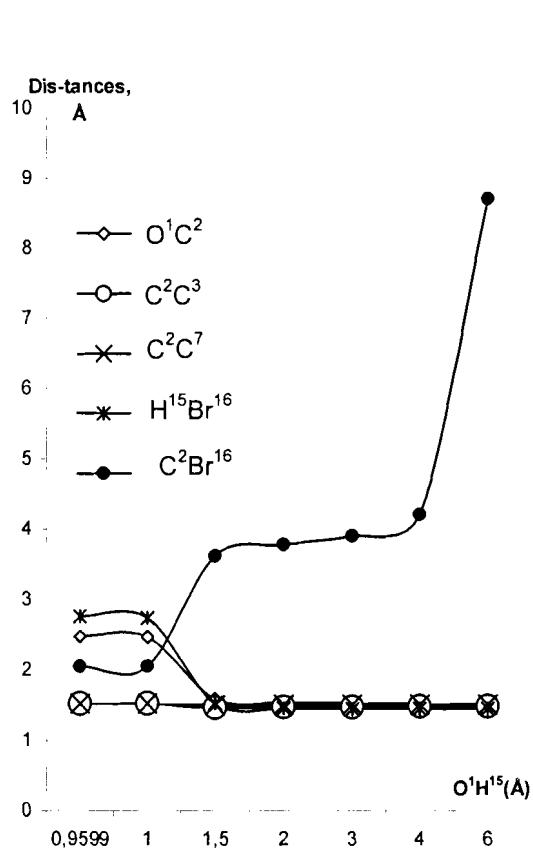


Figure 5.35: Variation des distances entre quelques atomes au cours de la réaction d'hydrobromuration de l'époxypropane en présence de AlCl₃.

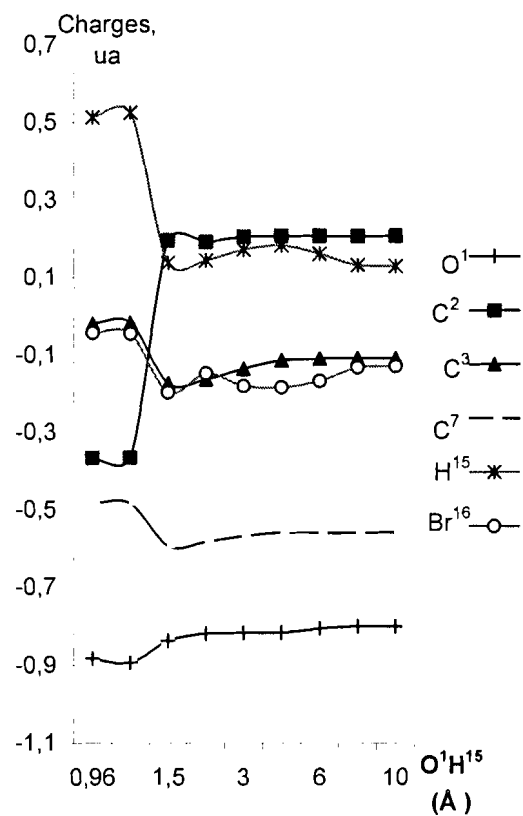


Figure 5.36: Variation des charges de Mulliken de quelques atomes au cours de la réaction d'hydrobromuration de l'époxypropane en présence de AlCl₃.

En ce qui concerne les angles nous nous sommes particulièrement intéressés à l'angle O¹C²C³ qui a considérablement diminué passant de 59.643° à 33.963 °, ce qui confirme la rupture de la liaison O¹C².

Une analyse de la population de Mulliken a été faite (fig.5.36). Les variations des charges des atomes O¹, C², C³, H¹⁵ et Br¹⁶ ont montré que le brome a enrichi l'atome de carbone C² en électron occasionnant ainsi l'augmentation de sa charge négative. Par contre l'atome de carbone C³ a subi un déficit électronique dû probablement aux effets conjugués de l'arrivée de l'ion bromure ⁻Br¹⁶ sur l'atome de carbone C² et celle de l'ion hydrogène ⁺H¹⁵ sur l'atome d'oxygène O¹, les deux atomes O¹ et C² étant voisins de C³. Au niveau de la molécule de bromure d'hydrogène, les charges des atomes H¹⁵ et Br¹⁶ durant le processus ont été conformes à l'électronégativité de chacun de ces deux atomes. La rupture des liaisons H¹⁵Br¹⁶ et C²C³ semble être intervenue pratiquement lorsque la distance O¹H¹⁵ a pris la valeur 1 Å ; aussi l'analyse de population de Mulliken a-t-elle montré que la dissociation est de type hétérolytique puisque l'atome d'oxygène, bien qu'ayant capté un ion positif (H⁺), a connu une augmentation de sa charge négative.

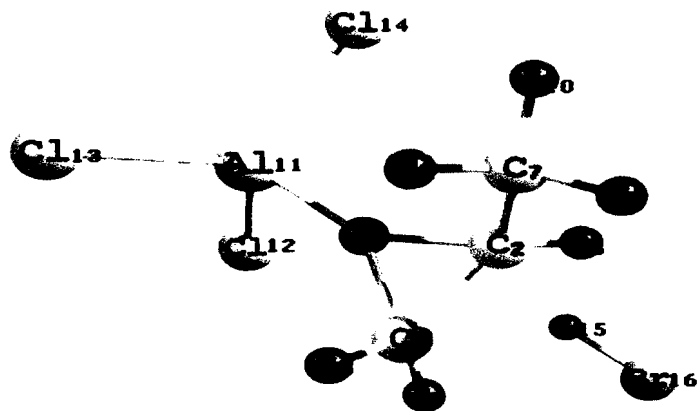
Nous avons comparé les énergies de réaction obtenues par les méthodes HF, MP2 et DFT (tableau 5.10).

Méthode	Energie (ua)			ΔE (ua)	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
	AlCl ₃ +C ₃ H ₅ O	HBr	AlCl ₃ +C ₃ H ₅ O + HBr		
HF	-238.13348	-13.49788	-251.69431	-0.06295	-165.27585
MP2	-238.67795	-13.53047	-252.22462	-0.0162	-42.53326
DFT	-240.14626	-13.75685	-253.96632	0.0632	165.95849

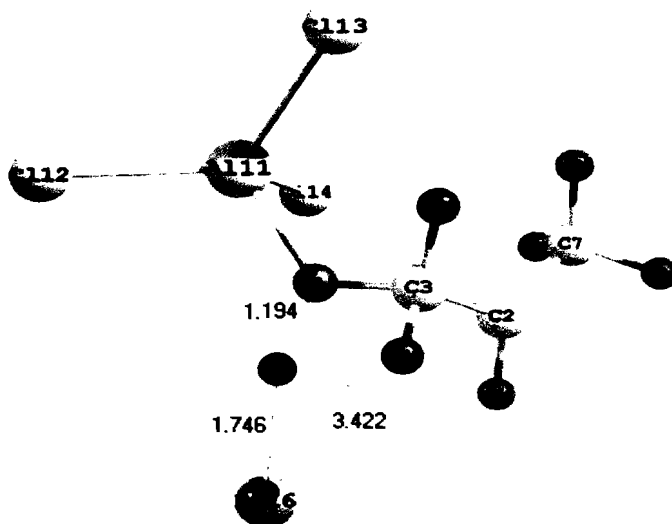
Tableau 5.10 : Energie de l'hydrobromuration de l'époxypropane en présence de AlCl₃

$$(\Delta E = E_{(\text{AlCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{HBr})} - E_{(\text{AlCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O})} - E_{\text{HBr}})$$

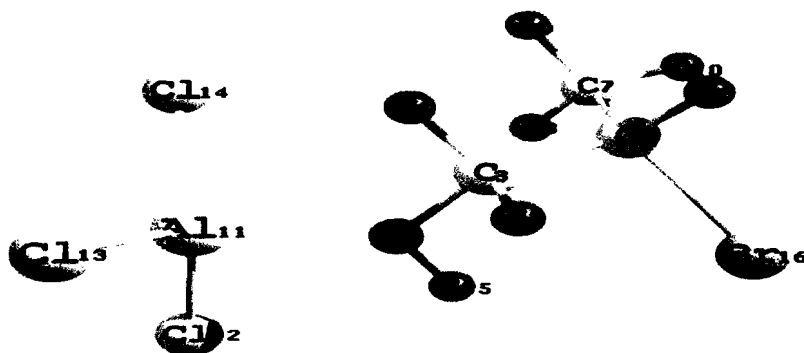
En vue de confirmer les différents types de liaisons qui se sont formées au cours du processus, nous avons eu recours à l'analyse des structures optimisées dans le logiciel Chemcraft (Fig.5.37) ; nous notons la présence d'une fréquence imaginaire (-774.8405 cm⁻¹) dans le spectre de vibration de l'état de transition.



a) Début de l'hydrobromuration



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 5.37 : Réaction d'hydrobromuration de l'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium.

Sur la base de ces différentes observations un mécanisme probable de la réaction d'hydrobromuration de l'époxypropane en présence du chlorure d'aluminium a été proposé (fig.5.38).

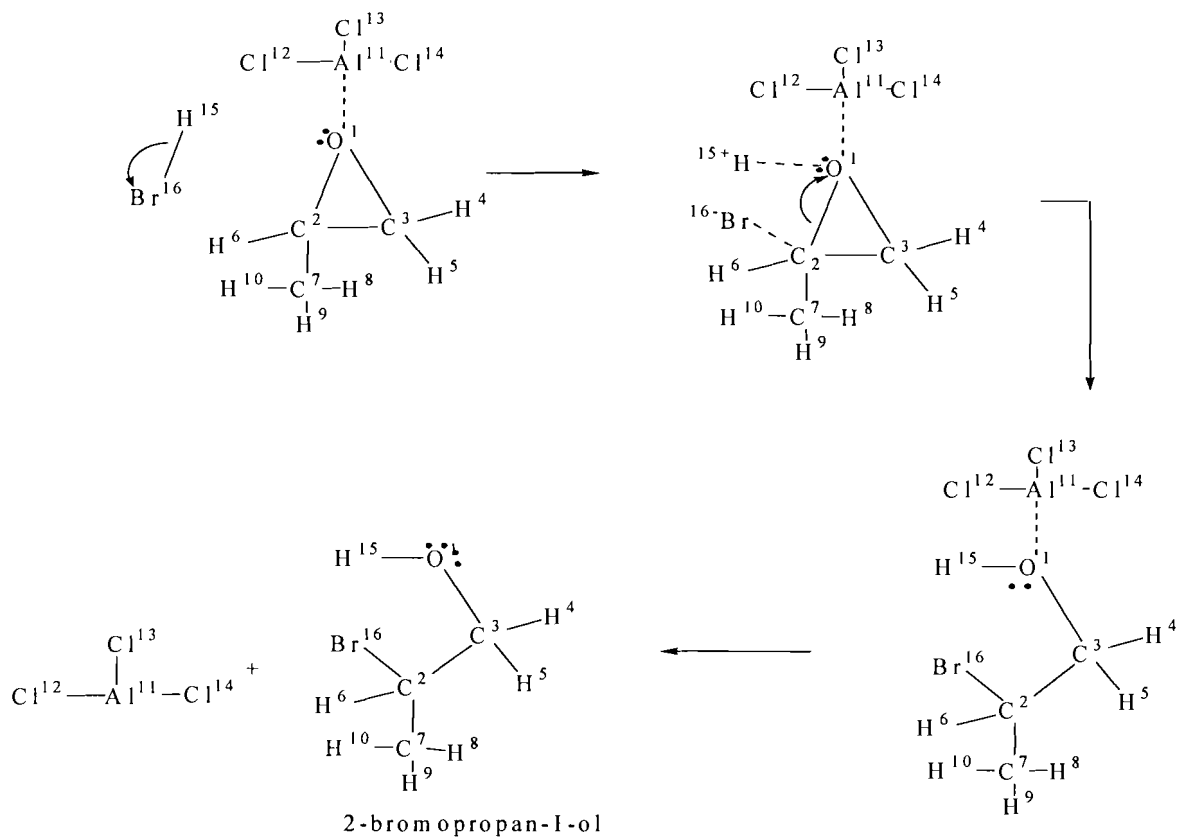


Fig.5.38 : Mécanisme de la réaction d'hydrobromuration de l'époxy propane en présence de AlCl_3 .

5.6 Conclusion

Les réactions entre la molécule du 1H-azirène et les halogénures d'hydrogène en présence du chlorure d'aluminium (AlCl_3) varient selon l'halogène utilisé. Ainsi le produit de réaction dans le cas du chlorure d'hydrogène, du bromure d'hydrogène et de l'iodure d'hydrogène est le 2-chloroéthanamine, le 2-bromo-2-aziridine ou le 2H-azirène, respectivement. Cette différence est due à deux facteurs principaux qui sont l'électronégativité et le rayon atomique des halogènes [62,67].

Lorsqu'on remplace AlCl_3 par ZnCl_2 dans la réaction du dihydrogène avec la molécule du 1H-azirène, on constate que le résultat n'est pas le même. Cette différence peut trouver son explication dans le fait que l'effet inducteur attractif des atomes de chlore contenus dans le site catalytique (le chlorure de zinc) n'est pas suffisant pour ouvrir le cycle ; ce qu'on remarque facilement est que le nombre d'atomes de chlore dans ZnCl_2 est inférieur à celui contenu dans AlCl_3 .

L'action du chlorure d'hydrogène sur le 2-méthyl-1H-azirène conduit à une ouverture du cycle et l'on obtient le 1-chloropropan-2-imine, ce que le mécanisme réactionnel proposé a bien mis en exergue.

Enfin l'époxypropane réagit avec le chlorure d'hydrogène en présence du chlorure d'aluminium ; il réagit aussi avec le bromure d'hydrogène en présence du chlorure d'aluminium. Ces deux réactions sont régies par le même mécanisme : on obtient respectivement le 2-chloropropan-1-ol et le 2-bromopropan-1-ol. Les mécanismes appropriés de ces deux réactions ont été proposés.

Chapitre 6

Réactions de coupure Carbone-Hétéroatome dans le 1H-Azirène, l'Oxirène et leur dérivé saturé

6.1 Introduction

Le processus de désoxygénation ou de dénitrification consiste à tirer sur l'une des deux liaisons carbone-hétéroatome à partir de la géométrie d'adsorption optimisée du complexe site-réactif, le reste du système étant relaxé et ce, jusqu'à l'extrusion de l'hétéroatome et sa fixation sur le site catalytique[68]. Les deux sites catalytiques utilisés sont les sites MoS_3H_3^+ et WS_3H_3^+ .

6.2 Réactions de désoxygénation de l'oxirène et de l'oxirane

6.2.1 La molécule d'oxirène

L'étirement de la liaison carbone-oxygène fait accroître l'énergie du système jusqu'à un maximum à partir duquel elle décroît de nouveau puis se stabilise. Les paramètres dont nous avons étudié les variations au cours de ce processus sont :

- les longueurs de liaison $\text{C}^{10}\text{-O}^8$, $\text{C}^{11}\text{-O}^8$, $\text{C}_{10}\text{-C}^{11}$,
- les angles $\text{H}^{12}\text{C}^{10}\text{C}^{11}$ et $\text{H}^{13}\text{C}^{11}\text{C}^{10}$
- et les charges de Mulliken sur les atomes Mo, O, C^{10} et C^{11} .

Comme on l'observe (fig.6.1), dans la géométrie d'adsorption optimisée, la liaison C^{10}O^8 de l'oxirène s'est déjà rompue tandis que la seconde liaison carbone-oxygène (C^{11}O^8) s'est légèrement raccourcie. A la fin du processus, la deuxième et dernière liaison carbone-oxygène s'est également rompue. Durant ce processus, la longueur de la liaison carbone-carbone ($\text{C}^{10}\text{C}^{11}$) a décroît progressivement. A la fin de ce processus, la valeur de cette liaison est de 1.204 Å, longueur

correspondant à la triple liaison carbone-carbone publiée dans la littérature [40].

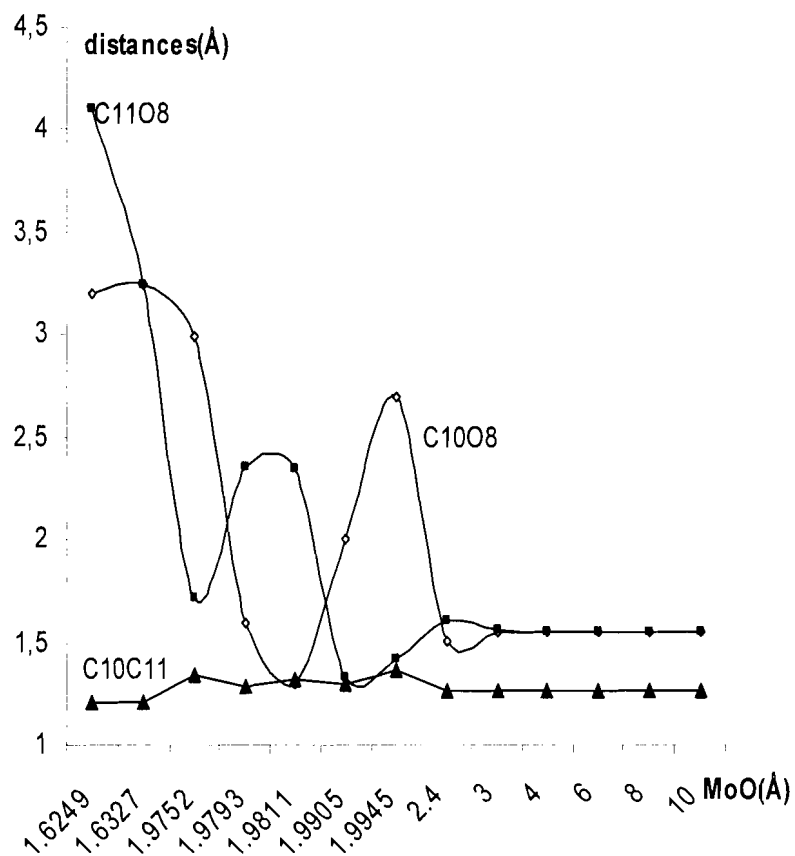


Figure 6.1 : Variation de longueurs de liaison au cours de la désoxygénation de l'oxirène sur le disulfure de molybdène.

En ce qui concerne les angles $H^{12}C^{10}C^{11}$ et $H^{13}C^{11}C^{10}$ (fig.6.2), leur valeur initiale est 162.4° et la valeur finale 176.2° environ. Cette dernière valeur est proche de 180° , ce qui montre que l'hydrocarbure qui s'est formé est linéaire. Cet l'hydrocarbure isolé et optimisé présente deux angles CCH égales à 180° .

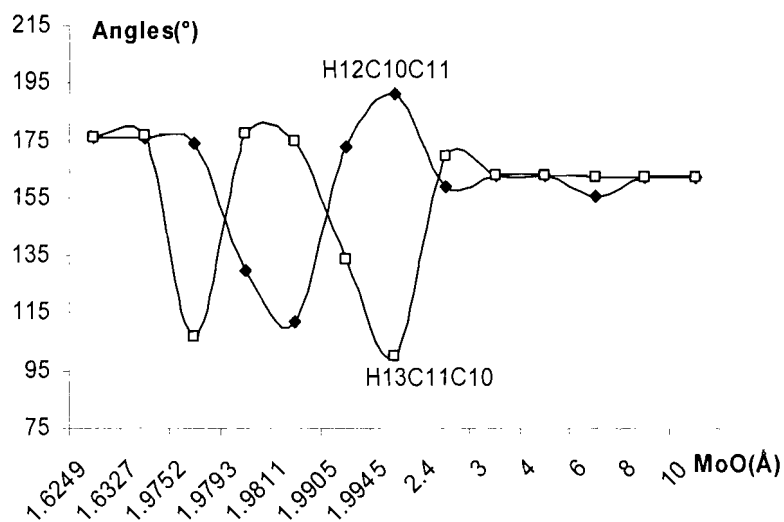


Figure 6.2 : Variation d'angles au cours de la désoxygénation de l'oxirène

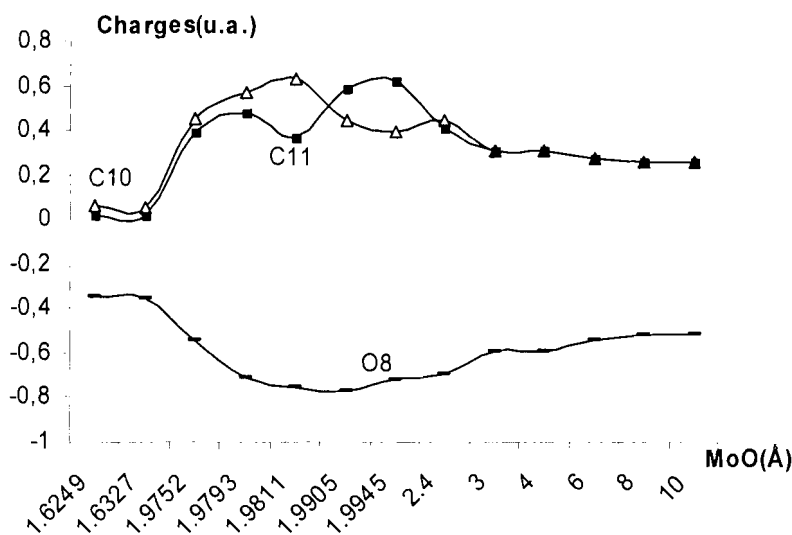
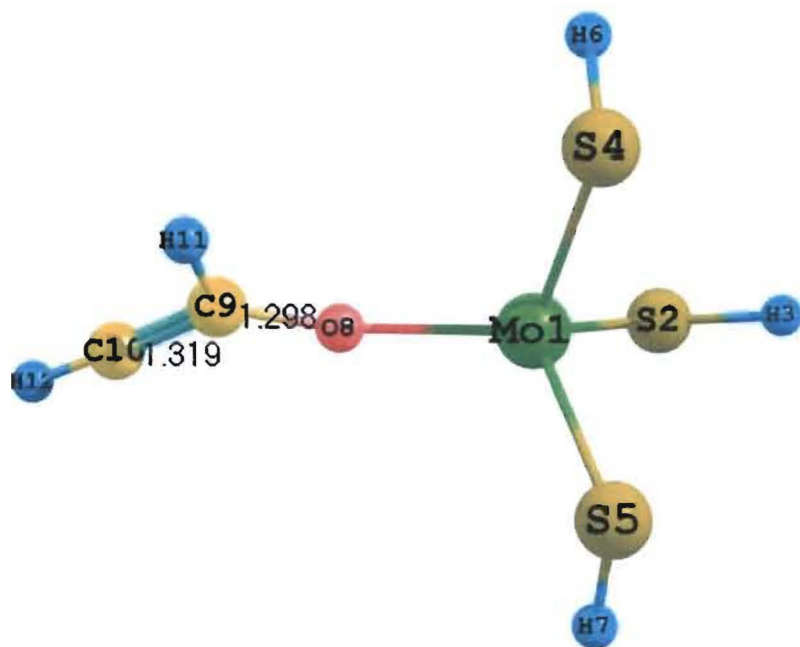


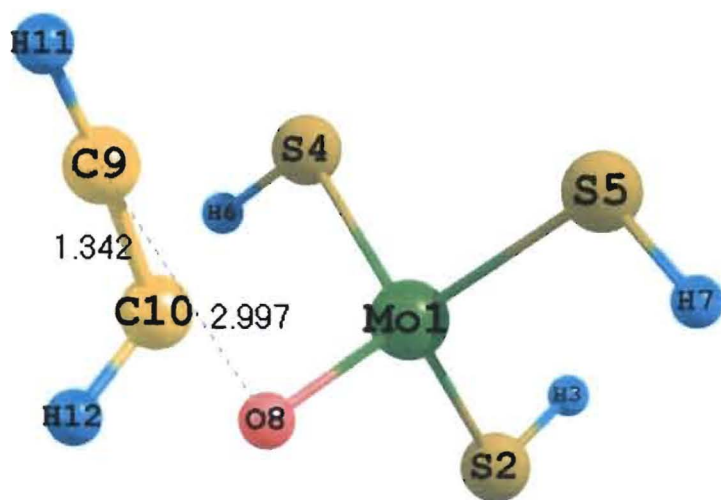
Figure 6.3 : Distribution des charges au cours de la désoxygénation de l'oxirène

En analysant les charges de Mulliken sur des atomes (fig.6.3) on constate que, lorsque la liaison carbone-oxygène ($C^{10}-O^8$) s'est rompue entièrement ($1.9752 \text{ \AA} < MoO < 1.9793 \text{ \AA}$) l'atome de carbone porte une charge positive et l'atome d'oxygène, une charge négative. La seconde liaison carbone-oxygène est entièrement rompue lorsque MoO est compris entre 1.6327 \AA et 1.9752 \AA ; le signe de la charge de chaque atome de cette liaison est le même que dans le cas de la liaison $C^{10}-O^8$. Dans le domaine

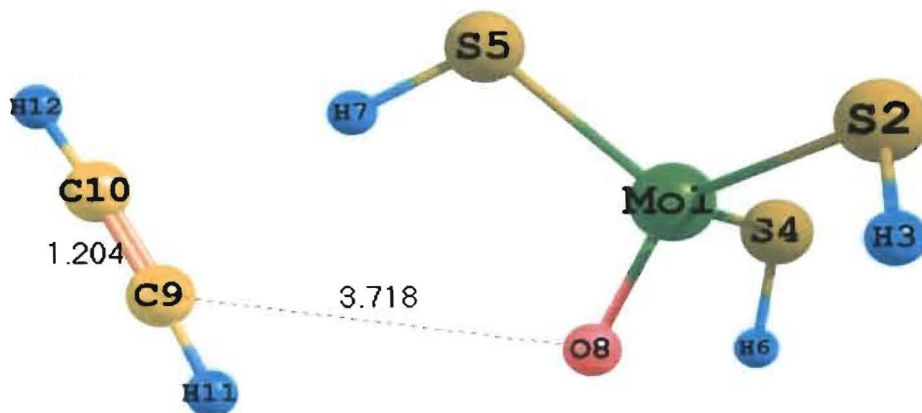
$1.6327 \text{ \AA} < MoO < 1.9793 \text{ \AA}$ les deux atomes de carbone maintiennent une charge positive durant le processus de rupture des deux liaisons C-O, ce qui peut témoigner d'un processus homolytique. Sur la base de la longueur des deux liaisons carbone-hydrogène (1.08 \AA), de la liaison carbone-carbone et des valeurs des deux angles CCH, on peut conclure que le produit de la réaction est l'acétylène; Ceci se confirme par l'étude de la structure du système à diverses étapes de la réaction (fig. 6.4).



a) Géométrie d'adsorption



a) Etat de transition



d) Fin de la réaction

Figure 6.4 : Réaction de désoxygénation de l'oxirène en présence de MoS_3H_3^+

Le mécanisme probable de la réaction est proposé figure 6.8.

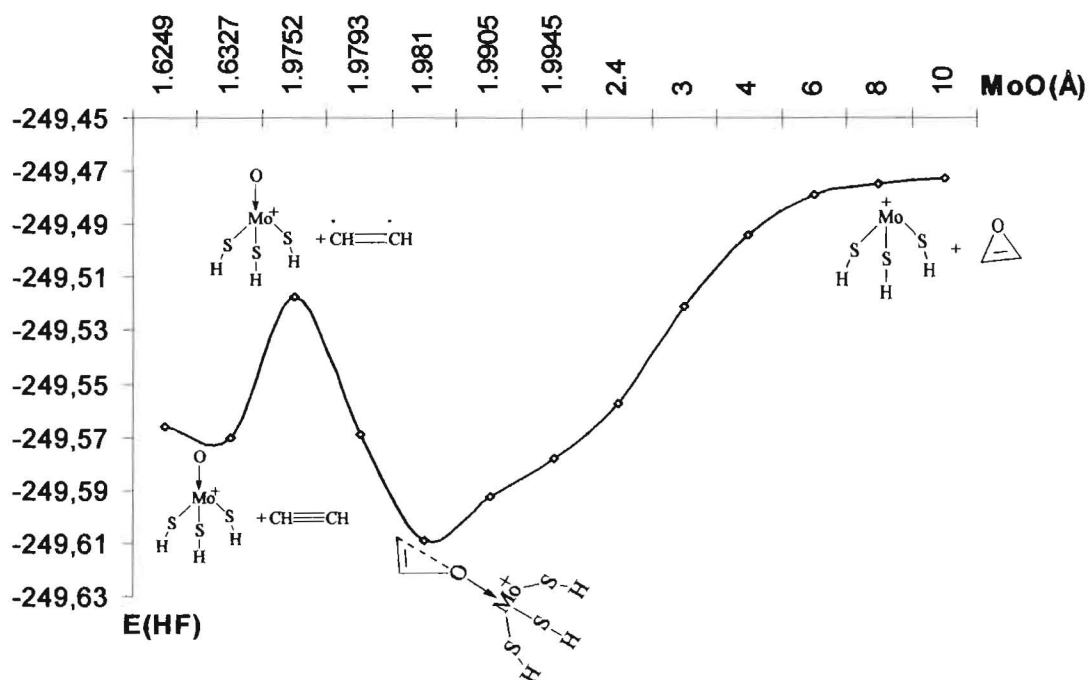


Figure 6.5 : Profil énergétique de la désoxygénation de l' oxirène sur le site catalytique MoS_3H_3^+ .

Sur le chemin réactionnel, on distingue l'adsorption de l'oxirène sur le site au minimum de la courbe ($\text{MoO} \sim 1.9810 \text{ \AA}$; ceci est suivi de l'état de transition ($\text{MoO} \sim 1.9752 \text{ \AA}$, fréquence négative = $-430.7522 \text{ cm}^{-1}$) où chaque atome de carbone porte une charge presque nulle. Ceci signifie que chaque atome de carbone a donné son électron célibataire pour former une deuxième liaison π entre les atomes de carbone. Ce phénomène est illustré par la chute et la stabilisation de l'énergie du système à la fin du processus chimique.

6.2.2 La molécule d'oxirane

Le même processus a eu lieu avec l'oxirane sur le site catalytique WS_3H_3^+ . La destabilisation due à l'étirement de la liaison carbone - oxygène a fait croître l'énergie du système qui est passée par un maximum avant de décroître pour se stabiliser à la fin du processus. Les paramètres que nous avons retenus pour l'étude du processus sont les longueurs de liaison, les angles et les charges de Mulliken.

En ce qui concerne les longueurs de liaison (fig.6.6), les deux liaisons carbone-oxygène (C^{10}O^8 et C^{11}O^8) se sont allongées progressivement et leur rupture est intervenue à un moment où la longueur de W-O est passée en dessous de 1.904 \AA . Les résultats obtenus ont montré que les deux liaisons ne se sont pas rompues simultanément et la première à se rompre est la liaison C^{10}O^8 .

Lorsqu'on observe la liaison carbone-carbone ($C^{10}C^{11}$) on note une diminution de longueur de 1.475 Å à 1.342 Å. Cette dernière longueur correspond à celle de la double liaison carbone-carbone publiée dans la littérature. [40].

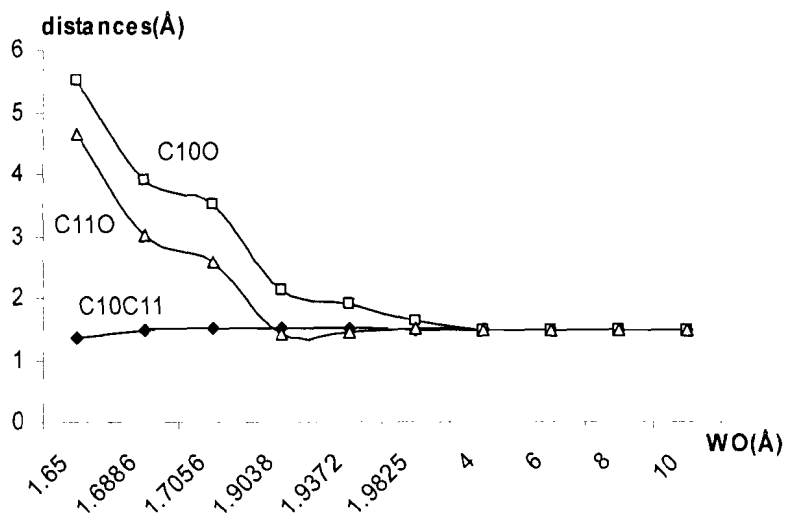


Figure 6.6 : Variation de longueurs de liaisons au cours de la désoxygénation de l'oxirane

Pour ce qui concerne les angles (fig.6.7), les six angles $C^{11}C^{12}H^{15}$, $C^{11}C^{12}H^{16}$, $C^{12}C^{11}H^{13}$, $C^{12}C^{11}H^{14}$, $H^{13}C^{11}C^{14}$ et $H^{15}C^{12}H^{16}$ mesurent chacun 120° ce qui prouve que le produit de la réaction est en toute probabilité une molécule symétrique. La valeur des angles de torsion $H^{14}C^{11}C^{12}H^{15}$ (180°) confirme l'hypothèse précédente et permet de dire que les six atomes de la molécule sont dans un même plan.

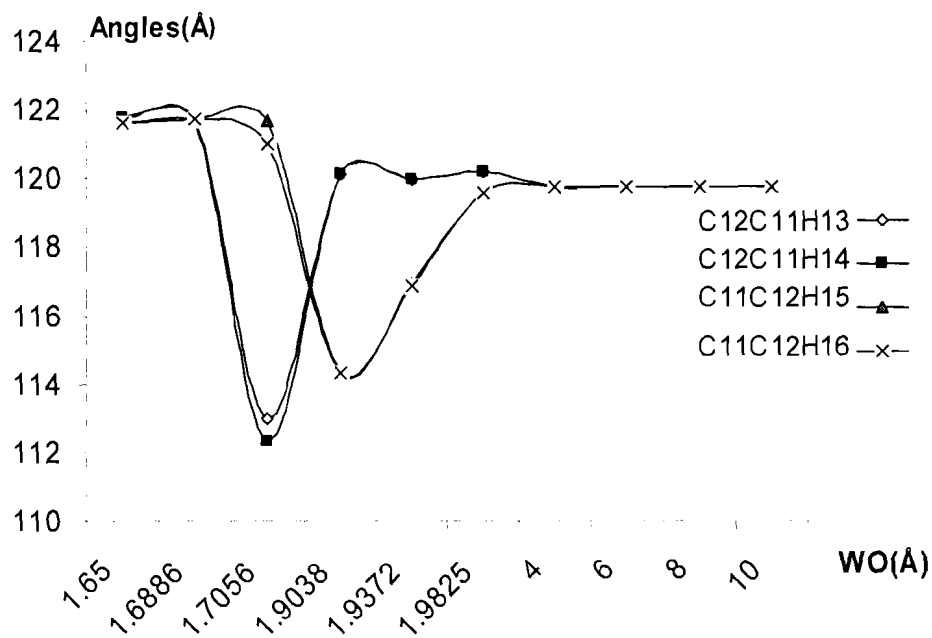


Figure 6.7 : Variation d'angles au cours de la désoxygénation de l'oxirane

Par rapport aux charges portées par les atomes de carbone C^{10} , C^{11} (fig.6.8), nous pouvons dire que l'atome C^{11} présente un déficit électronique considérable quand on le compare au carbone C^{10} . Ce genre de distribution ne peut s'opérer si au niveau du système des ruptures de type hétérolytique n'interviennent.

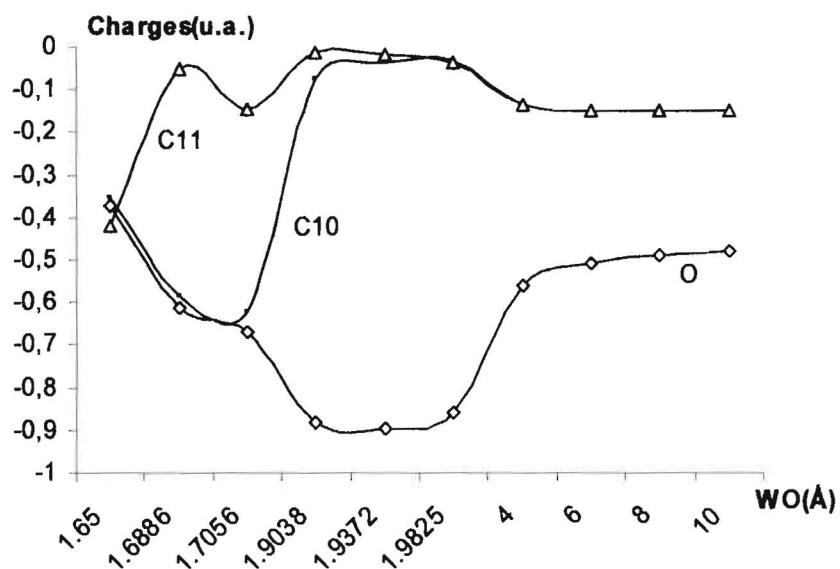
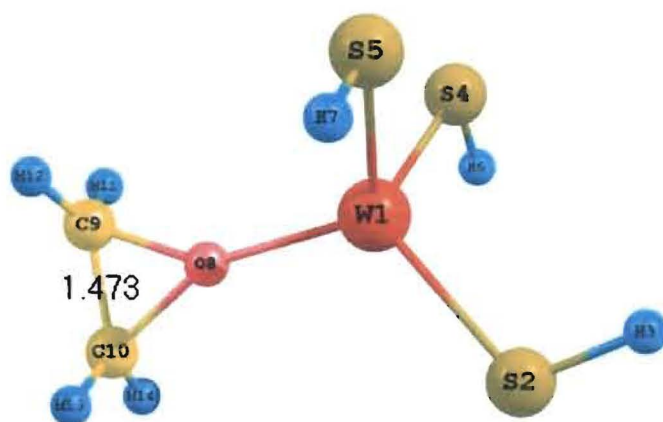
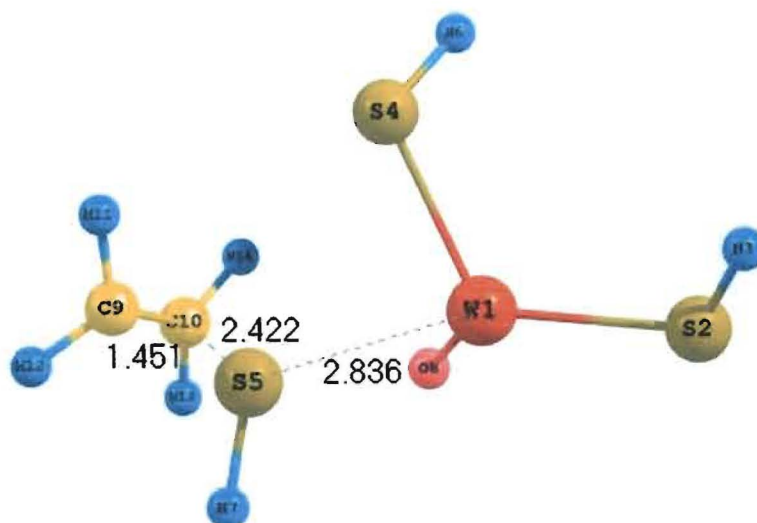


Figure 6.8: Distribution de charges au cours de la désoxygénation de l'oxirane.

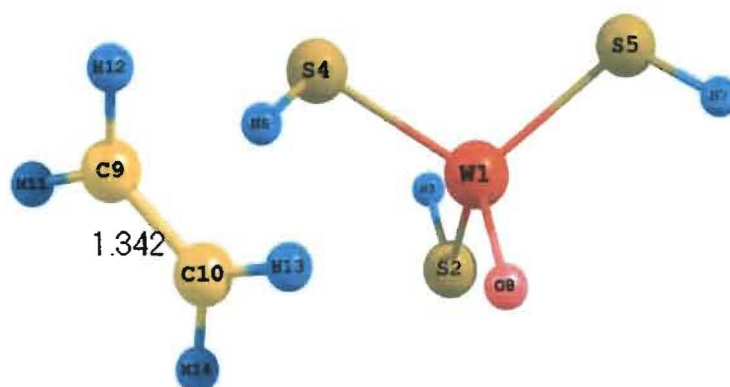
En vue de confirmer les différents types de liaisons qui se sont formées au cours du processus, nous avons eu recours à l'observation des structures par le logiciel Chemcraft (fig. 6.9).



a) Géométrie d'adsorption



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 6.9 : Réaction de désoxygénation de l'oxirane sur le site catalytique $WS_3H_3^+$

La figure 6.10 présente le chemin réactionnel de la désoxygénation de l'oxirane sur le site catalytique $WS_3H_3^+$. Son maximum ($WO \sim 1.6886 \text{ \AA}$) correspond à l'état de transition à partir duquel le dipôle s'est transformé en un hydrocarbure à double liaison carbone-carbone; à cet état de

transition correspond une fréquence imaginaire de valeur $-132.5532 \text{ cm}^{-1}$.
 La phase suivante est illustrée par une chute et une stabilisation de l'énergie du système

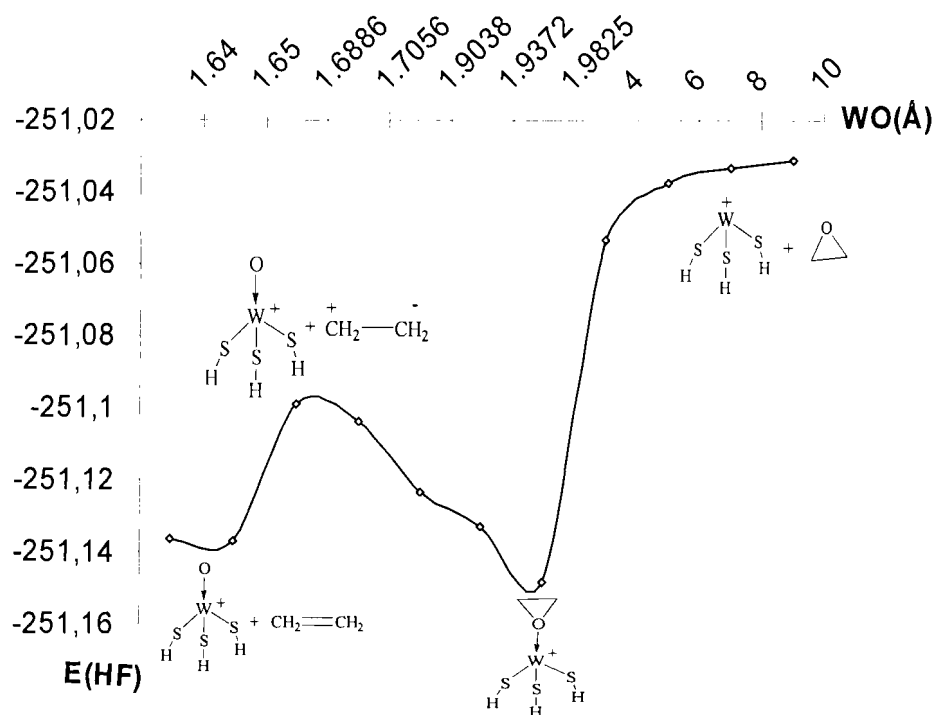


Figure 6.10 : Profil énergétique de la désoxygénation de l' oxirane sur le site catalytique WS_3H_3^+ .

6.3 Réactions de dénitrogénéation du 1H-azirène et de l'aziridine

6.3.1 Molécule du 1H-azirène

Dans la géométrie d'adsorption optimisée, la distance Mo-N est de 2.083 Å, distance proche de celles publiées dans la littérature [67, 69]. Le profil énergétique correspondant à ce processus est donné figure 6.11. 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 6.1.

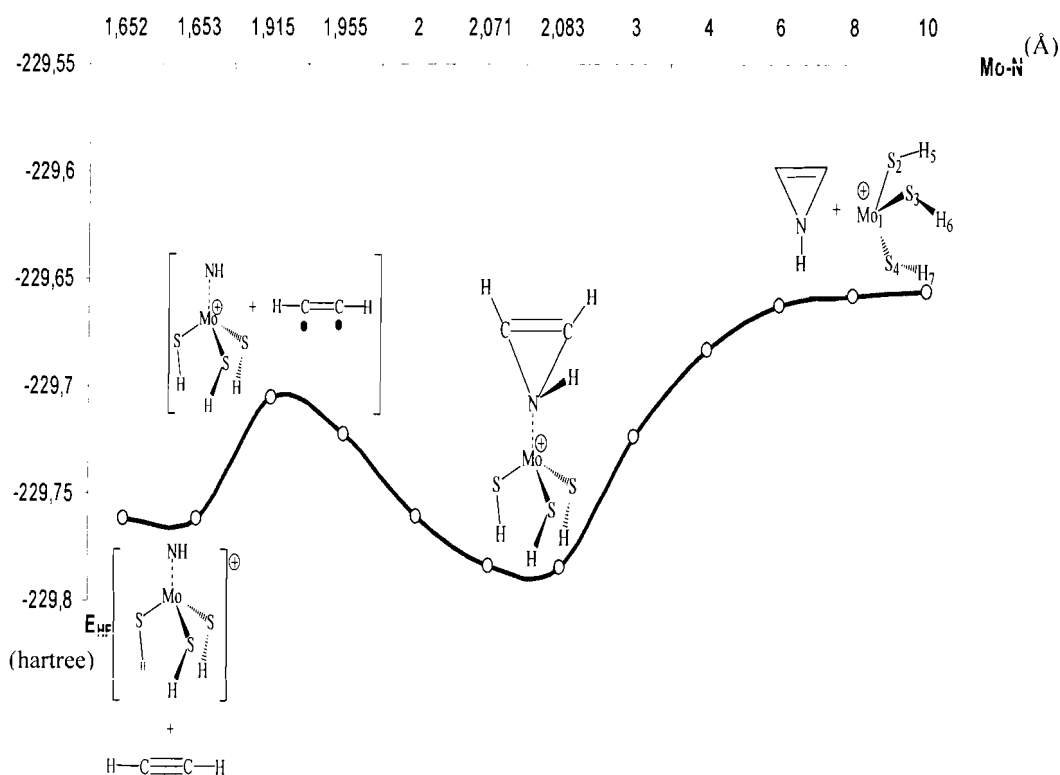


Figure 6.11 : Chemin réactionnel de la dénitrogénéation du 1H-azirène sur MoS₃H₃⁺.

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

Tableau : 6.1 : Géométrie optimisée en HF/lanl2dz du complexe MoS₃H₃⁺ -(1H-Azirène)

En ce qui concerne le processus de la dénitrogénation, la partie du chemin réactionnel qui l'illustre passe par un maximum qui correspond au point de rupture de la liaison C-N (fig. 6.11) ; ceci correspond à l'état de transition, état caractérisé par une fréquence imaginaire de valeur -513.9253cm⁻¹. Les paramètres géométriques ayant subi une variation sensible sont ceux du 1H-azirène. Il s'agit en l'occurrence des longueurs

des liaisons C-N et C-C (fig. 6.12). 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. Ceci indique une extrusion totale de l'azote de la molécule d'azirène. Pour ce qui concerne 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 $C \equiv C$, sont du même ordre de grandeur que ceux connus expérimentalement [70, 71].

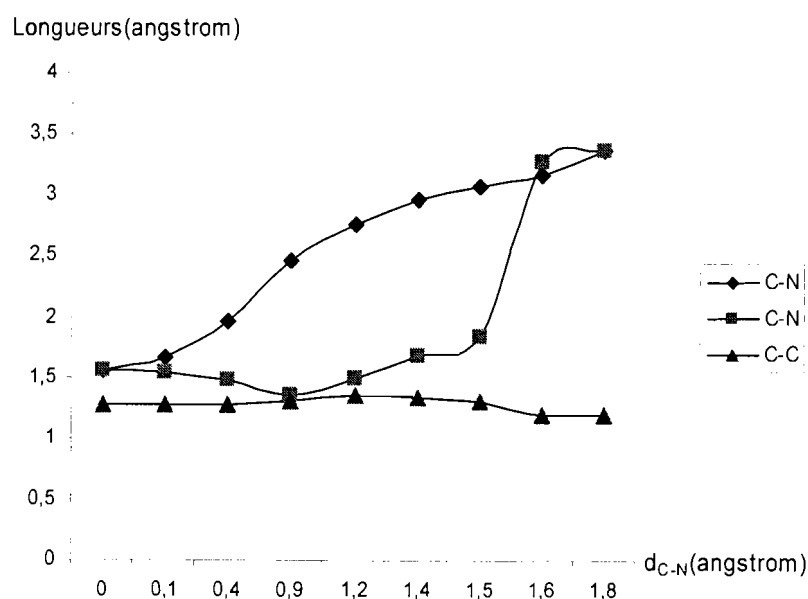


Figure 6.12 : Variations des longueurs des liaisons de l'azirène au cours de l'étirement d'une liaison C-N

Dans l'optique de déterminer le mécanisme de la réaction une 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 (fig. 6.13) ; aussi avons-nous analysé la structure du système étudié à différentes étapes de la réaction (fig.6.14).

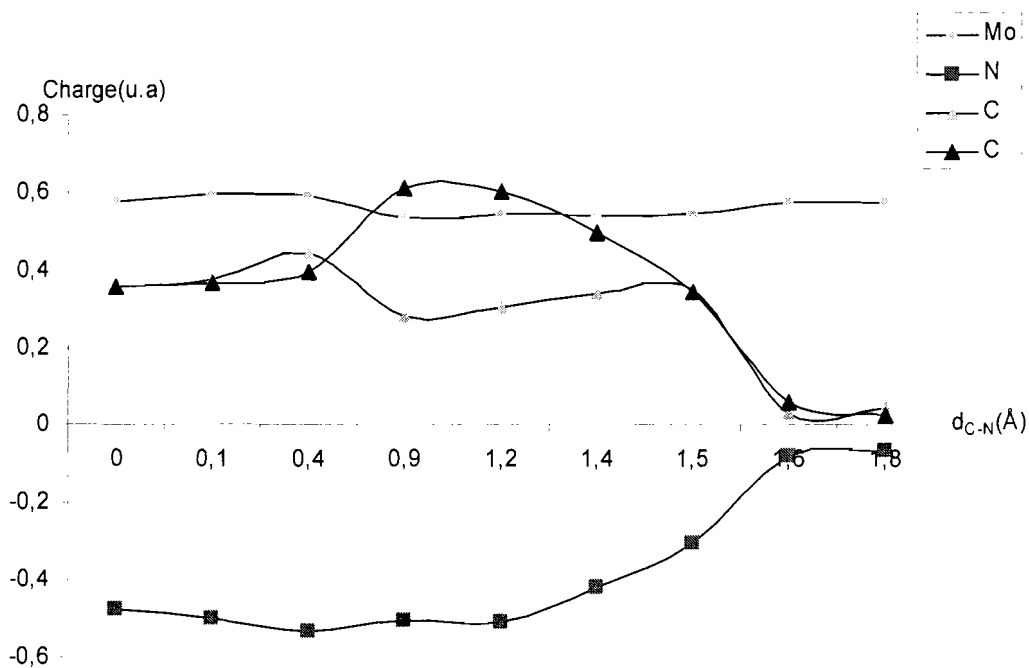
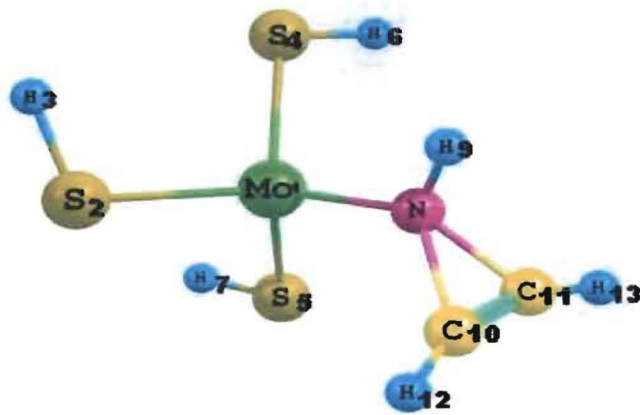
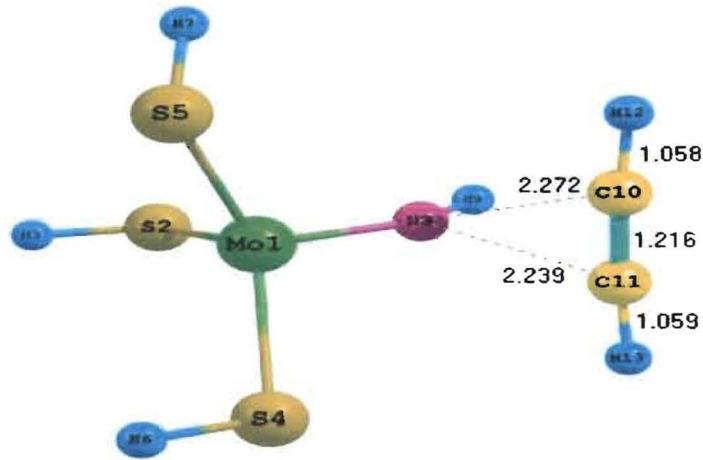


Figure 6.13 : Variations des charges de Mulliken sur Mo_{site}, C_{azirène} et N_{azirène} au cours de la dénitrification

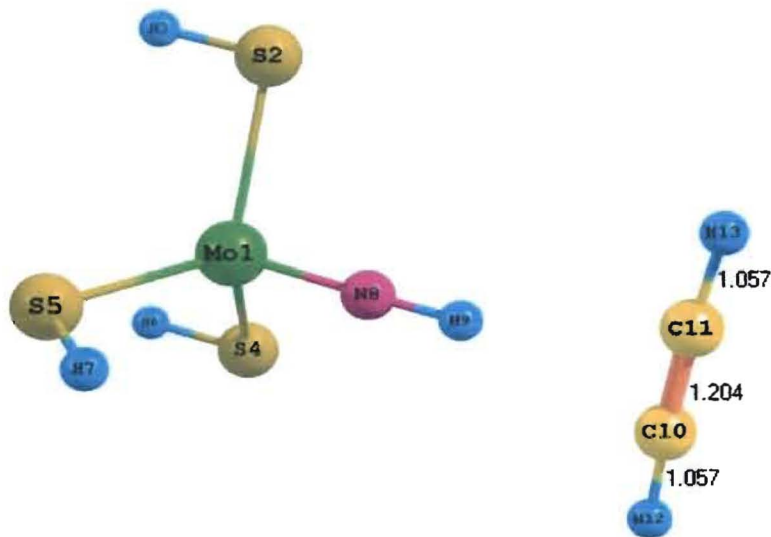
Les structures du système à diverses étapes du processus données par le logiciel Chemcraft ont apporté un éclairage supplémentaire quant aux transformations intervenues au niveau dudit système.



a) Début de la dénitrogénéation



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 6.14 : Réaction de dénitrogénéation du 1H-azirène en présence de MoS_3H_3^+

Nous constatons qu'à l'état de transition, les deux atomes de carbone du 1H-azirène portent des charges très proches de signe positif. Dans ce cas nous avons affaire à une rupture homolytique, d'où la proposition de schéma réactionnel de la figure 6.15.

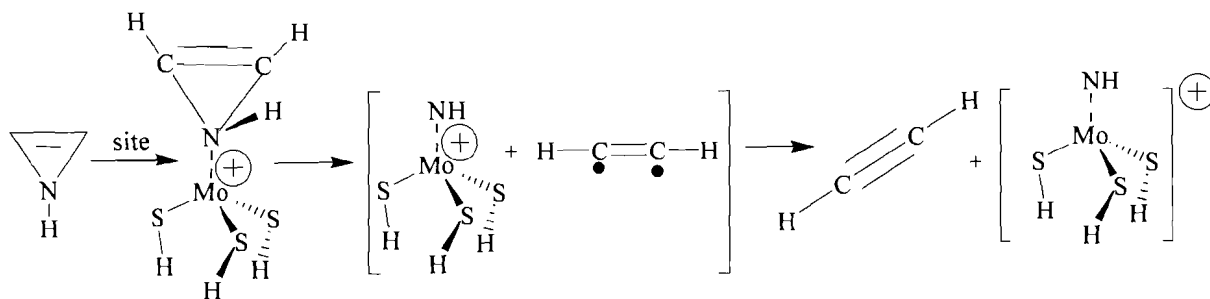


Figure 6.15 : Schéma réactionnel probable de la dénitrogénéation du 1H-azirène sur MoS_3H_3^+ .

Les espèces chimiques, stables ou non, portées sur la courbe de variation de la surface d'énergie potentielle de la réaction (fig.6.11), l'ont été après toutes les analyses qui ont été faites jusqu'à la proposition du mécanisme de ladite réaction. Les résultats obtenus en HF ont montré que ce processus est endothermique avec une énergie d'activation de 0.0878 u.a. soit $55.095 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

6.3.2 Molécule de l'aziridine

Dans la géométrie d'adsorption optimisée du système la distance Mo-N est de 2.106 \AA , distance conforme à celles publiées dans la littérature [68, 69]. L'énergie minimum correspondante est de -231.047 hartrees.

Les paramètres géométriques relatifs au complexe site-molécule optimisé sont donnés tableau 6.2.

Paramètres	Valeurs
<i>Distances (Å)</i>	
Mo ¹ S ²	2.306
Mo ¹ S ⁴	2.320
Mo ¹ S ⁵	2.320
Mo ¹ N ⁸	2.106
N ⁸ H ⁹	1.005
C ¹⁰ C ¹¹	1.468
C ¹⁰ N ⁸	1.537
C ¹¹ N ⁸	1.537
<i>Angles (°)</i>	
S ² Mo ¹ S ⁴	109.86
S ² Mo ¹ S ⁵	109.91
S ⁴ Mo ¹ S ⁵	115.21
S ² Mo ¹ N ⁸	93.34
S ⁵ Mo ¹ N ⁸	113.09
Mo ¹ S ² H ³	108.43
Mo ¹ N ⁸ C ¹⁰	125.23
S ⁴ Mo ¹ N ⁸	113.33
N ⁸ C ¹⁰ C ¹¹	61.48
H ⁹ N ⁸ C ¹⁰	112.66
Mo ¹ N ⁸ H ⁹	112.98
<i>Dièdres (°)</i>	
S ⁴ Mo ¹ S ² H ³	163.86
S ⁵ Mo ¹ S ² H ³	-63.92
C ¹¹ C ¹⁰ N ⁸ H ⁹	-103.11
C ¹⁰ N ⁸ H ⁹ S ²	211.14
N ⁸ Mo ¹ S ² H ³	180.04
Energie (hartrees)	-231.047

Tableau 6.2 : Géométrie optimisée en HF/lanl2dz du complexe MoS₃H₃⁺ - Aziridine

Au cours du processus d'adsorption de l'aziridine, les paramètres géométriques de la molécule ont très peu varié. Lors de la phase de dénitrogénéation certains paramètres relatifs à l'aziridine ont sensiblement varié. Il s'agit, en l'occurrence, des longueurs de liaison (fig.6.16) et des charges de Mulliken (fig.6.17).

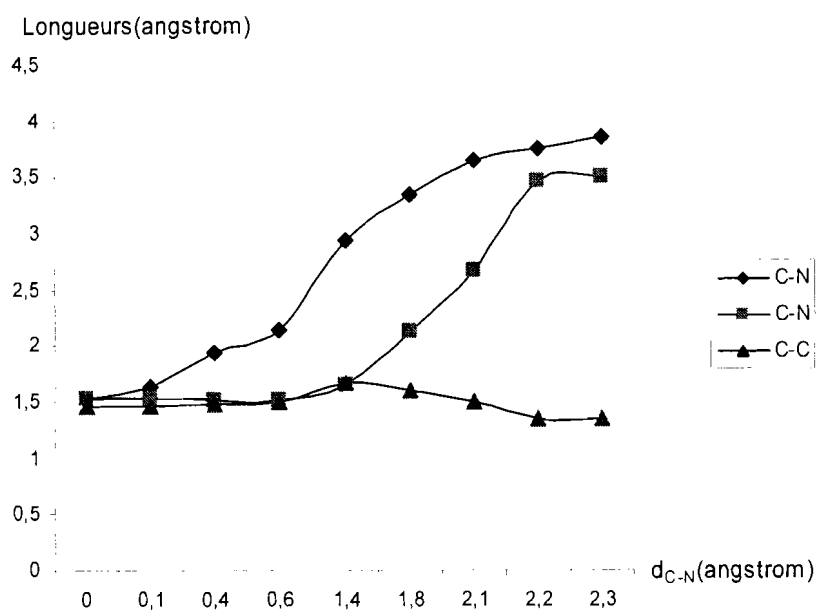


Figure 6.16 : Variations des longueurs des liaisons de l'aziridine au cours de l'étirement d'une liaison C-N

En ce qui concerne les longueurs de liaisons (fig.6.16), 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 sont du même ordre de grandeur que celles connues de la molécule d'éthylène [71].

Concernant l'analyse de populations de Mulliken, elle a été effectuée au niveau de l'atome de molybdène du site, des deux atomes de carbone et de l'atome d'azote (fig. 6.17).

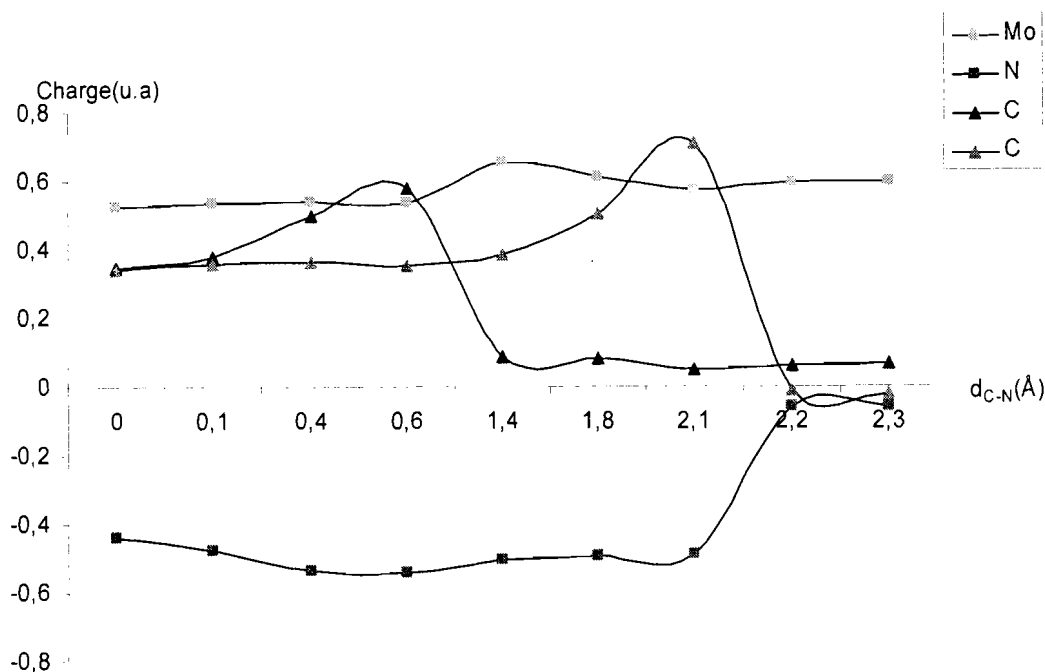
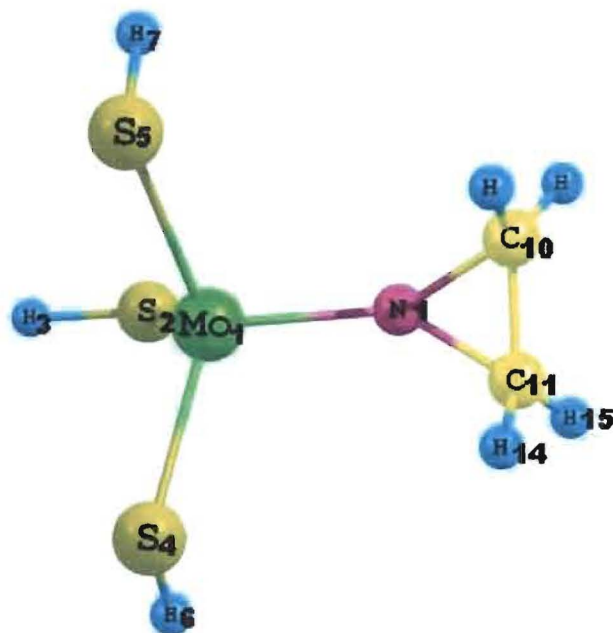


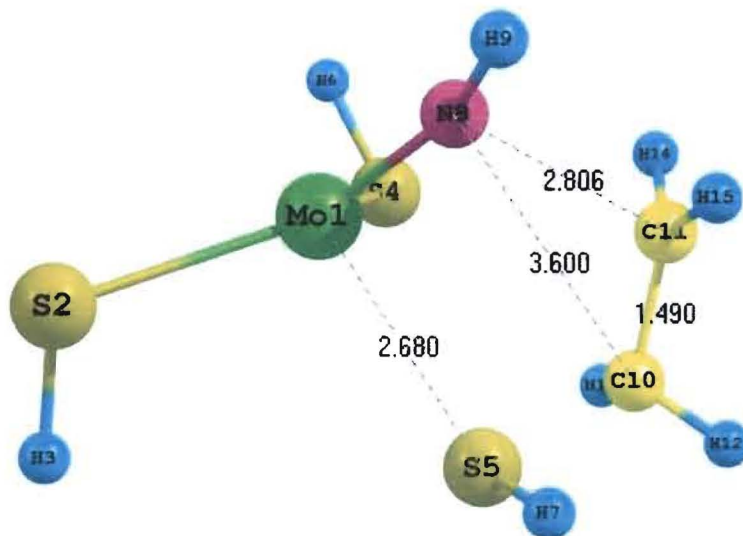
Figure 6.17 : Variations des charges de Mulliken sur Mo_{site}, C_{aziridine} et N_{aziridine} au cours de la dénitrogénéation

Au niveau de l'atome métallique, la charge positive n'a pratiquement pas varié. Par contre, du côté de l'atome d'azote, aux environs de C-N égal à 2.2 Å, la charge négative s'est progressivement accrue pour se stabiliser autour de -0.4 u.a. En ce qui concerne le carbone lié directement à l'atome d'azote, à partir de la même zone, sa charge positive a commencé à augmenter jusqu'à se stabiliser autour de +0.4 u.a. Quant au second atome de carbone, sa charge a également varié pour finalement atteindre la même valeur que l'autre. L'égalité des charges au niveau de ces deux atomes de carbone qui, au début du processus d'étirement, portaient des charges de signes contraires est passée par une phase de neutralisation des charges. Cette phase doit correspondre à l'état de transition de la réaction.

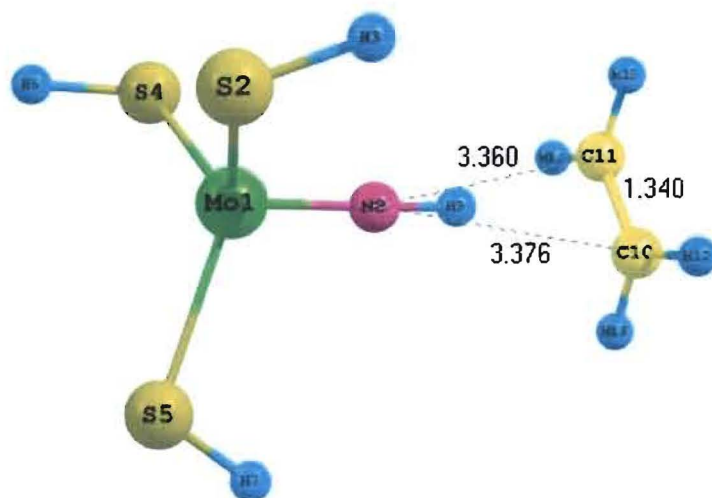
Il est donc probable que la rupture intervenue soit de type hétérolytique.
Nous avons, de même, étudié la structure du système à différentes étapes de la réaction (fig.6.19).



a) Début de la dénitrégénéation



b) Etat de transition



c) Fin de la réaction

Figure 6.18 : Réaction de dénitrégation de l'aziridine en présence de MoS_3H_3^+ .

La variation de la surface d'énergie potentielle de la réaction de dénitrégation de l'aziridine en présence du site MoS_3H_3^+ est donnée figure 6.19.

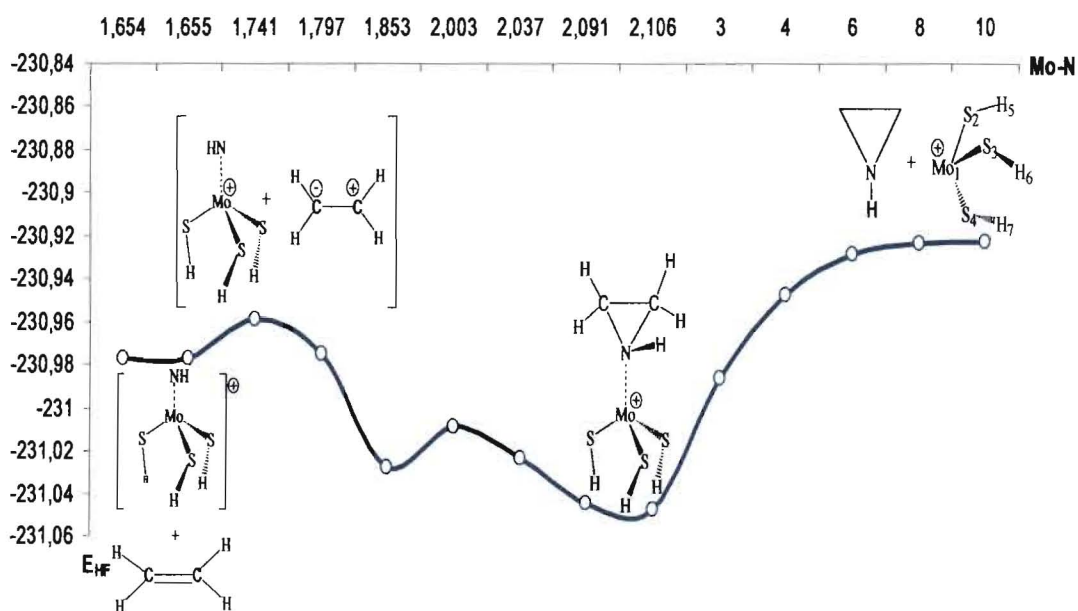


Figure 6.19: Chemin réactionnel de la dénitrégation de l'aziridine sur MoS_3H_3^+ .

Le premier maximum de la courbe n'est qu'un artefact. C'est au niveau du second, le plus élevé, que l'état de transition se situe ; son spectre infrarouge présente une fréquence négative de valeur $-296.5516 \text{ cm}^{-1}$. On constate par rapport au minimum de la courbe à la fin de la réaction, que le processus est endothermique. Son énergie d'activation est 0.079 u.a. , soit $49.573 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Sur la base des diverses analyses précédentes, un mécanisme de la dénitrégation de l'aziridine sur MoS_3H_3^+ est proposé figure 6.20.

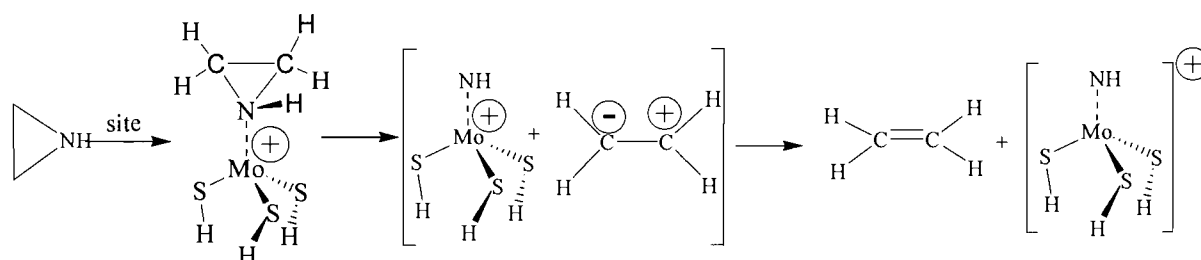


Figure 6.20 : Mécanisme réactionnel probable de la dénitrégation de l'aziridine sur MoS_3H_3^+

6.4 Conclusion

L'étude théorique de la désoxygénation de l'oxirène et de l'oxirane a montré que la réaction est possible respectivement sur MoS_3H_3^+ et WS_3H_3^+ . Les produits de réaction sont l'acétylène et l'éthylène respectivement avec l'oxirène et l'oxirane. Les mécanismes des réactions qui conduisent à ces produits ne semblent pas être identiques compte tenu de l'analyse de certains paramètres à savoir les longueurs de liaisons, les angles ainsi que les charges de Mulliken.

Les résultats issus de la dénitrégation ont montré que :

- la dénitrogénéation du 1H-azirène et de l'aziridine sont possibles en présence du disulfure de molybdène. Les valeurs des "énergies d'activation" sont $55.095 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le 1H-azirène et $49.573 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour l'aziridine, ce qui traduit la difficulté de rupture de la liaison C-N dans l'aziridine par rapport au 1H-azirène.

- 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 le 1H-azirène et de type hétérolytique pour l'aziridine.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les travaux de la présente thèse sont une étude quanto-chimique de réactions d'hydrotraitement et d'hydrohalogénéation catalytiques de l'oxirène, du 1H-azirène et de leurs dérivés. Dans le cadre de la recherche des mécanismes réactionnels d'hydrogénation, de coupure carbone-hétéroatome d'hétérocycles à trois atomes lourds contenant de l'oxygène et de l'azote, de même que l'hydrohalogénéation de ces composés, plusieurs catalyseurs ont été utilisés. Il s'agit du disulfure de molybdène (MoS_2), du disulfure de tungstène (WS_2), du chlorure de palladium (PdCl_2), du chlorure d'aluminium (AlCl_3) et du chlorure de zinc (ZnCl_2). Les sites catalytiques basés sur les disulfures de molybdène et de tungstène sont de type MoS_3H_3^+ et WS_3H_3^+ , respectivement. Notre approche étant théorique, les méthodes de calculs mises en œuvre sont la méthode SCF de Hartree-Fock, la méthode de perturbations de Moller-Plesset à l'ordre 2 (MP2), et la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT), la fonctionnelle utilisée étant le b3lyp. La base utilisée pour nos calculs est lanl2dz. Le programme de calculs utilisé est le Gaussian 98.

Les résultats obtenus en hydrogénation sont intéressants en ce qui concerne la tautomérisation du 1H-azirène qui se réalise par échange de protons entre la molécule d'hydrogène et la molécule réactive adsorbée. Les mécanismes réactionnels proposés dans ce processus où des composés azotés et oxygénés sont impliqués ont tenu grand compte de la variation de certains paramètres suivis tout au long de chaque processus. Pour ce qui concerne l'hydrohalogénéation, les résultats auxquels nous avons abouti avec les trois halogénures d'hydrogène (HX , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) ont

mis en exergue l'effet dû, à la fois, à l'électronégativité des halogènes et de leurs rayons atomiques dans le domaine de la réaction chimique.

Concernant les réactions de coupures Carbone-azote et carbone-oxygène, l'élimination de l'hétéroatome sans hydrogène est possible lorsque la structure des composés le permet.

Nous envisageons essayer encore d'autres catalyseurs pour effectuer les réactions qui se sont montrées réfractaires aux catalyseurs que nous avons utilisés dans le cadre des présents travaux.

Nous avons l'intention d'étudier les conditions de polymérisation des molécules insaturées utilisées dans nos travaux.

Des molécules de plus grandes tailles bénéficieront de notre attention au cours de nos prochains travaux.

Aussi pensons-nous soumettre les résultats des présents travaux à des vérifications expérimentales pour ceux d'entre eux qui ne l'ont pas encore été.

Bibliographie

- [1] Proskouryakov V. et Dravkine A., *La chimie du pétrole et des gaz*, Ed. Mir, Moscou 1983, P. 354, 356, 357
- [2] Atohou Y.G.S., Thèse de Doctorat, *Etude par des méthodes de chimie quantique des mécanismes des réaction d'hydrotraitement catalytique des molécules hétérocycliques*, Univ.d'Abomey- Calavi, Abomey- Calavi, 2006.
- [3] Belenskii L.I., Bjezovskii V.M., Vlasova N.N., Voronkov M.G., Déryaguina E.N., Dolenko G.N., Ibraguimov M.A., Kalabin G.A., Kandor I.I., Kopilova B.V., Machkina A.V., Nanobachvili E.M., Pétrova P.G., Polyankova A.A., Smit V.A., Stoyanovitch F.M., Oussov B.A., Fédosséev B.M., Fréidlina R.H., Frolov You.L., Tchourkina T.D., *Himiya Organitcheskikh Soedinenii siéri*, Ed.Himiya, Moscou 1988, p.51, 172- 176, 191.
- [4] Mitchell P.C.H., Trifiro F., *J. Catal.*, 1974, 33, 350.
- [5] Lipsch J. M. J. G., Schuit G. C. A., *J. Catal.*, 1969, 15, 179.
- [4] Portefaix J.L., Breys M., Cattenot M., Fretty R., Lacroix M., Vrinat M., *Polyhedron*, 1986, 5, 229-232.
- [5] Eltzner W, Breys M., Lacroix M., Vrinat M., *Polyhedron*, 1986, 5, 203-210
- [6] Van Parus I.A., Froment G.F., *Ind. Eng .Chem .Prod. Res. Dev.* 1986, 25, 431-436
- [7] De Beer V.H.J., Van Sin Fiet T.H.M., Van Der Steen G.H.A.M., Zwaga A.C., Schuit G.C.A., *J. Catal.*, 1974, 35, 297-306
- [8] Konings A.J.A., Brentjens W.I.J., Koningsberger D.C., De Beer V.H.J., *J. Catal.*, 1981, 67, 145-158

- [9] Nikishenko S.B., Slinkin A.A., Antoshin G.V., Minachev Kh. M., Nevedov B.K., *Kinet. Katal.*, 1982, 23(4), 829-832
- [10] Massot F.E., *adv.Catal.*, 1978, 27, 265
- [11] Massot F.E., Muralydhar G., 'Proceedings, Climax Fourth International Conference on the Chemistry and uses of molybdenum', (Barry H.F., Mitchell P. C. H. Eds.), 1982.
- [12] Dufaux M., Che M., Naccache C., *J. Chem. Phys.*, 1970, 67, 527.
- [13] Shuit G.C.A., Gates B.C., *Aihe*, 1973, 19, 417.
- [14] Massot F.E., *J. Catal.*, 1975, 36, 164.
- [15] De Beer V.H.J., Schuit G. C. A., Preparation of catalists (Delmon B., Jacobs P.A., Poncelet G., Eds) Elsevier, Amsterdam 19776, p. 343.
- [16] Grange P., *J. Catal. Rev., Sci.Eng.*, 1980, 21, 135.
- [17] Farragher A.L., Cossee P., In Proceedings of the 5th International Congress on catalisis (Edited by Hightower J.W.). Elsevier, Amsterdam (1973).
- [18] Voorhoever R.J.H., Stuiver J.C.M., *J. Catal.*, 1971, 23, 243.
- [19] Topsoe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Morup S., *J. Catal.*, 1981, 68, 433.
- [20] Topsoe H., Clausen B.S., *Catal. Rev., Sci. Eng.*, 1984, 26, 395.
- [21] Clausen B.S., Topsoe H., Candia R., Viladsen J., Lengeler B., Als-Nielsen J., Chriensen F.J., *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 3868.
- [22] Arrieta J.S., Ph. D. Dissertation, Standford University, 1974.
- [23] Kochubei D.J., Kozlov M.A., Zamarev K.I., Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Y.I., *Appl.Catal.*, 1985, 14, 23.

- [24] Burch B., Collins A., Appl.Catal.,1985,17, 273.
- [25]] Burch B., Collins A., Appl.Catal.,1985, 18, 373
- [26] Boudart M., Arrieta J.S., Dalla Betta R., J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 6501.
- [27] Yermakov Y.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A., Appl.Catal., 1984, 11,1.
- [28] Kazelan S.,Toulhoat H.,Grimblot J., Bonnele J.P., C.R. Acad. Sc., Paris, Sérir II,1984,299,289.
- [29] Sorensen O., Clausen B.S., Candia R., Topsoe H., Appl.Catal., 1985, 13, 363.
- [30] Topsoe H., Sorensen O., Clausen B.S., Candia R., Bull. Soc. Chem. Belg., 1984, 93, 727.
- [31] Delmon B., Chemistry and Uses of Molybdenum, (Barry H.F., Mitchell P.C.H.), Climax Molybdenum, Co., Ann Arbor, Michigan, 1979, p. 73.
- [32] Griffith R.H., Marsh J.D.F., Newling X.B.S., Proc. Roy. Soc., 1949,A197,194.
- [33] Desikan P., Amber C.H., Canad. J. Chem., 1963, 41, 1966.
- [34] Kieran P., Kembal C., J.Catal., 1965,4, 394.
- [35] Black M.R., Eyre M., Moyes R.B.,Wells PB, 'Proc. Int. Congr. Catalysis, 7th (Tokyo 1980)', (Seiyama T., Tanab K., Eds), p.591, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [36] Zdrzil M., Appl. Catal.,1982,4,107.
- [37] Cawley C.M.,Hall C.C., J. Soc. Chem. Ind., 1943, 62, 116.

- [38] Landa S., Mrnkova A., Collect Czech. Chem. Commun., 1966, 31, 2202.
- [39] Zdrasil M., Collect Czech. Chem. Commun., 1975, 40, 3491.
- [40] Potapov V.P., Tataritchik S., *Chimie Organique*, Edition Mir, Moscou, 1988, P.34, 37, 65, 66, 74, 161, 212.
- [41] Freenentle M., Himiya v diéistvié, **2**, Ed. Mir, Moscou, 1991, p.440.
- [42] Koulièznev V.N., Cherchniev V.A., *Himiya I Physica Polymièrov*, Vichaya Chkola, Moscou 1988, P. 57.
- [43] http://www.ec.gc.ca/toxcics/docs/eo/fr/eoDeg_Product.cfm
- [44] <http://e-phys.agriculture.gouv.fr/mata/5848.htm>
- [45] Allinger N.L., Cavo N.P., De Jongh D.C., Johnson C.R., Lebel N.A.,Stevens C.L., *Chimie Organique*, Vol. II. Ed. Groupe McGraw-Hill, Paris 1982, p.480.
- [46] KlarK I., *Kompioutrnaya Himiya*, Ed. Mir,Moscou,1990, p. 6, 10, 270.
- [47] Canet D., *Précis de Mécanique quantique*. Dunot, Paris, 1999.
- [48] Aberenkov I.V., Bratsev V.F.B., Touloub A.V., Natchala Kbantovoi Himii, Ed. Vichaya Chkola, Moscou, 1989,p. 50.
- [49] Chaquin T., *Pratique de la chimie Théorique*, InterEditions, 1995
- [50] McWeeny R., Sutcliffe B., *Method of Molecular quantum mechanics*, AcademicPress, London 1969.
- [51] Rivail JL, *Elements de Chimie quantique à l'usage des chimistes* . InterEditions/Editions du CNRS, Paris, 1994.
- [52] Melius C.F. and Goddard WA, *Phys. Rev.*, 1974, A10, 1528.

- [53] Kahn L.R., Baybut P. and Truhlatd D.G.J. *Chem. Phys.*, 1976, 65, 3826
- [54] Becke A.D., *J. Chem. Phys.*, 98(1993) 5648.
- [55] Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys. Rev.*, B. 37,(1980) 785.
- [56] Gaussian 98 (Revision A.1), Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzweski 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., 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., 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.
- [57] Hay P .J. and Wadt W.R., *J. Chem. Phys.*, 82,(1985) 470.
- [58] MENSAH J.-B. et KUEVI U.A., *J.Rech. Sci. Univ. Lomé (Togo)*, **2005**, 7(2),23-31.
- [59] Bader R.F.W., *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [60] Knouants, I.L., Zephyrov N.S., Koulov N.N., Javaronkov I.M., Zolotov You.A, Kabanov V.A., Kalentchits I.V., Kolotorin Ya.M., Koptyoug V.A., Koutepov A.M., Malyousov V.A., Nefedov O.M., Talroze V.L., Spirin A.C., Stepanov N.F., Chollé V.D., Emanouel N.M., Yagodin G.A., Himitceskaya

entsyklopédyá, Sovietskaya entsyklopédyá, Tome1, Moscou, 1988, 76, 129-139.

[61] Thornton H.K.K., Pett M., Jutand A., Tooze P.P., 1999, *Organometallics*, 18, 1987.

[62] Jutand A., Thornton H.K.K., Pett M., Brown J.M., 1999, *Organometallics*, 18, 5367.

[63] J.B. MENSAH and U. KUEVI, *Bull.Chem. Soc. Ethiop.*2008,22(1),1-9.

[64]. Rubin, Y.; Kahr, M.; Knobler, C. B.; Diederich F.; Wilkins, C. L., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 495-500.

[65]. Li, G., Chang, H. T.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 451.

[66]. Hill, W.; Miessner, H. ; Öhlmann, G., *J.Chem. Soc., Faraday Trans.* 1989, 1, 85, 691.

[67]. Pestman, R.; Koster, R. M.; Pieterse, J. A. Z.; Ponec, V., *J. Catal.* 1997, 168, 255.

[68] J.B. MENSAH, U.KUEVI, G.Y.S.ATOHOON, *J. Soc., Ouest-Afr.Chim.***2007**, 024, 3544.

[69] Bart J.C.J., Ragaini V., *Proceedings, Climax third International Conference on the the Chemistry and Uses of Molybdenum (Barry H.F. and Mithell P.C.H. Eds), Climax Molybdenum Co Ann Arbor, Michigan, 19, 1979.*

[70] SIERRAALTA A. and RUETTE F., *J. Mol. Catal. A. Chem.* 109, 227-238, 1996.

[71] BADER R. F. W., *Atoms in molecules: a Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.

Résumé de la thèse

Les réactions d'hydrotraitement dans lesquelles interviennent les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse consistent à améliorer la qualité et la stabilité des combustibles et des lubrifiants. Les réactions d'hydrohalogénéation sont également très importantes dans l'industrie.

Dans le cadre de la recherche fondamentale, la chimie quantique joue un rôle très important dans la détermination des mécanismes de réactions. Les présents travaux s'inscrivent dans cette logique et s'intéressent à la modélisation des réactions d'hydrotraitement et d'hydrohalogénéation catalytiques de l'oxirène, du 1H-azirène et de leurs dérivés.

Les méthodes de calculs utilisées sont les méthodes SCF-HF, MP2 et DFT dans la base lan1d2z et le logiciel utilisé est le Gaussian98W.

Les réactions d'hydrogénation ont été simulées sur l'oxirène, l'oxirane, l'époxy-1,2-propane, le 1H-azirène, le 2H-azirène et le méthyl-1H-azirène ; les réactions d'hydrohalogénéation ont porté sur trois de ces molécules et celles de coupure carbone-oxygène et carbone-azote sur le 1H-azirène, l'oxirène et leur dérivé méthylé.

* Des résultats des réactions d'hydrogénation, il ressort que le 1H-azirène réagit avec le dihydrogène en subissant une tautomérie en présence de PdCl_2 , de AlCl_3 ou de ZnCl_2 ; le produit de réaction est le 2H-azirène.

. Sur le palladium métallique, la molécule du 2H-azirène peut être hydrogénée par LiAlH_4 et le produit de réaction est l'aziridine.

. Le 2-méthyl-1H-azirène, en réagissant avec le dihydrogène en présence de ZnCl_2 , donne le propan-1-imine.

. La réaction entre l'oxirène et le dihydrogène en présence de MoS_3H_3^+ a conduit à la formation de la molécule d'éthanal.

. L'hydrogénation de l'oxirane n'est possible que sur WS_3H_3^+ . Le produit de réaction est l'éthanol. Le même type de réaction s'observe lorsque l'oxirane est remplacé par l'époxypropane ; il s'est formé le propan-1-ol.

* Pour ce qui concerne les réactions d'hydrohalogénéation, il s'est révélé que les réactions entre la molécule du 1H-azirène et les halogénures d'hydrogène en présence de AlCl_3 produisent le 2-chloroéthanimine, le 2-bromoaziridine ou le 2H-azirène, respectivement avec HCl , HBr ou HI .

. L'action de HCl sur le 2-méthyl-1H-azirène conduit à la formation de 1-chloropropan-2-imine.

. L'époxypropane réagit avec HCl en présence de AlCl_3 ; il réagit aussi avec HBr en présence de AlCl_3 : on obtient, respectivement, le 2-chloropropan-1-ol et le 2-bromopropan-1-ol.

. Dans les présents travaux nous avons montré que la désoxygénation de l'oxirène et de l'oxirane est possible respectivement sur MoS_3H_3^+ et WS_3H_3^+ . Les produits de réaction sont l'acétylène et l'éthylène, respectivement avec l'oxirène et l'oxirane.

. Les résultats issus de la dénitrogénéation ont montré que la dénitrogénéation du 1H-azirène et de l'aziridine sont possibles en présence du disulfure de molybdène. Nous avons respectivement obtenu l'acétylène et l'éthylène.

* Pour chacun des processus objets de la présente thèse, un mécanisme réactionnel qui tient compte de l'état de transition a été proposé.

Mots clés : hydrotraitement, adsorption, hydrogénation, désoxygénation, dénitrogénéation, hydrohalogénéation, modélisation, énergie d'activation, énergie de réaction, état de transition, QST2, QST3, sites catalytiques, disulfure de molybdène, AlCl_3 , PdCl_2 , ZnCl_2 , Pd, LiAlH_4 , 1H-azirène, 2H-azirène, aziridine, oxirène, oxirane, 2-méthyl-1H-azirène, époxypropane, chlorure d'hydrogène (HCl), bromure d'hydrogène (HBr), iodure d'hydrogène (HI), hydrochoruration, hydrobromuration, hydroioduration, tautomérisation, éthylène, acétylène, propan-1-imine, éthanal, éthanol, propan-1-ol, 2-chloroéthanimine, 2-chloroaziridine, 2-bromoaziridine, 1-chloropropyl-2-imine, 2-chloropropan-1-ol, 2-bromopropan-1-ol, Hartree-Fock, perturbation de Möller Plesset de deuxième ordre, fonctionnelle de densité, B3LYP, base lan1d2z, Gaussian98W.