

# UNIVERSITE D'ABOMEY – CALAVI

FACULTE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES



FORMATION DOCTORALE  
CHIMIE ET APPLICATIONS

N° d'ordre 002 – 06 / FDCA / FAST / UAC

## THESE

Présentée à l'Université d'Abomey – Calavi

Pour obtenir le Diplôme de Doctorat  
de l'Université d'Abomey – Calavi

Spécialité

## CHIMIE THEORIQUE

**Etude par des méthodes de Chimie Quantique des mécanismes des réactions  
d'hydrotraitement catalytique des molécules hétérocycliques**

Par

**Yacolé Guy Sylvain ATOHOUN**

Soutenue le 28 Janvier 2006 devant le Jury composé de

Président : Professeur N'GUESSAN Yao Thomas  
Membres : Professeur MENSAH Jean Baptiste  
Professeur AMINOU Taofiki  
Professeur AZANDEGBE ENI Coffi  
Directeur de Thèse : Professeur MENSAH Jean Baptiste  
Rapporteurs : Professeur N'GUESSAN Yao Thomas  
Professeur MERAWA Mohammadou

*Je dédie ce travail :*

*A la mémoire de mes chers parents disparus.*

*A mon épouse, mes enfants, mes frères et sœurs et mes amis.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé, au Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire (LACTHESMO) du Département de Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université d'Abomey-Calavi, dans le cadre de la Formation Doctorale Chimie et Applications.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur MENSAH Jean Baptiste, Maître de Conférences en Chimie-Physique, qui a assuré avec compétence et dynamisme la direction des travaux depuis le DEA jusqu'à la thèse de doctorat. Je lui réaffirme toute ma reconnaissance pour m'avoir enseigné, par ses grandes qualités de responsable, à garder le moral toujours haut et ne jamais ménager aucun effort pour atteindre les objectifs fixés quelles que soient les difficultés et la durée du parcours.

Je remercie tout particulièrement :

- Monsieur N'GUESSAN Yao Thomas, Professeur Titulaire en Chimie Théorique et Directeur du Laboratoire de Chimie Organique Structurale de l'Université de Cocody en Côte d'Ivoire, qui m'a fait l'honneur de porter un intérêt à ce travail en acceptant d'en faire un rapport et présider le jury de soutenance,

- Monsieur MERAWA Mohammadou, Professeur des Universités ( France ), dont la spécialité est la Chimie Théorique et qui a également fait un rapport sur ce travail,
- et Messieurs AMINOU Taofiki et AZANDEGBE ENI Coffi, Maîtres de Conférences en Chimie–Physique, qui ont accepté de participer au jury de soutenance.

J'exprime également ma reconnaissance a Monsieur MOUDACHIROU Mansourou, Professeur Titulaire en Chimie Organique et Directeur de la Formation Doctorale Chimie et Applications et Monsieur OLATUNJI Latifou, Maître de Conférences en Physique Théorique et Directeur de la Formation Doctorale Sciences des Matériaux, qui ont accepté mon inscription dans leurs formations doctorales au sein desquelles j'ai eu la chance de poursuivre mes études depuis le DEA jusqu'à la Thèse.

Enfin, que tous ceux qui m'ont aidé et soutenu de diverses manières, tout au long de la réalisation de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je voudrais particulièrement citer :

- Monsieur ATOHOUN Honoré et ceux qu'il représente ;
- Monsieur QUENUM Kombert ;
- Monsieur ASSOGBA Innocent et son épouse Albertine;
- Madame MENSAH Apolline ;
- Monsieur MEDJA Ange et son épouse Nadine ;
- Monsieur AIKOU Nicolas

- Monsieur AGBADOGBE Lambert ;
- Madame DODE Henriette GNONLONFON ;
- Messieurs BALOGOUN Clément et ZOGO Dieudonné ;
- Messieurs FANDOHAN Magloire et Mesmin ... etc.

A toutes ces personnes je dis un grand merci.

## AVANT-PROPOS

Une partie du travail exposé ci-dessous a fait l'objet de quatre publications :

- J. B. MENSAH, Y. G. S. ATOHOUN, L. O. OLATUNJI, J. Soc. Ouest – Afr. Chim. **2001**, 012, 11-20
- J. B. MENSAH, Y. G. S. ATOHOUN, M. MOUDACHIROU, J. Rech. Sci. Univ. Lomé(Togo), **2002**, 6(2), 167-171
- J. B. MENSAH, Y. G. ATOHOUN, L. O. OLATUNJI, Bull. Chem. Soc. Ethiop. **2003**, 17(1), 75-84
- J. B. MENSAH, Y. G. ATOHOUN, L. O. OLATUNJI, J. Soc. Ouest – Afr. Chim. **2003**, 015, 67-78

## **Table des matières**

<b>Introduction générale</b> .....	11
<b>Première Partie : Méthodes d'investigation des réactions d'hydrotraitement</b> .....	15
<b>Chapitre 1 : Etudes expérimentale et théorique des mécanismes des réactions d'hydrotraitement</b> .....	16
1.1 Introduction .....	16
1.2 La voie expérimentale .....	17
1.2.1 Les catalyseurs d'hydrodésulfuration .....	20
1.2.2 Modèles de catalyseurs .....	22
1.3 La voie théorique .....	26
1.3.1 L'Hamiltonien moléculaire et l'approximation de Born – Oppenheimer .....	29
1.3.2 Construction des fonctions d'onde .....	30
1.3.3 Méthode Hartree – Fock .....	33
1.3.4 Méthode DFT : la fonctionnelle B3LYP .....	43
1.3.5 Méthode de Hückel Etendue (EHT) .....	47
1.3.6 Programmes de calcul .....	50
1.3.6.1 Le programme ICON 8 .....	50
1.3.6.2 Le programme PSI / 77 .....	51
1.3.6.3 Le programme Gaussian 98W .....	52

1.3.7	Principes de l'adsorption et de la désulfuration des molécules ...	53
1.4	Conclusion .....	55
	Bibliographie .....	57
	<b>Deuxième Partie : Etude par la méthode EHT de mécanismes d'élimination d'hétéroatome de molécules soufrées et azotées .....</b>	<b>65</b>
	<b>Chapitre 2 : Applications aux molécules du pyrrole et du parahydrazine ..</b>	<b>66</b>
	Etude théorique de l'adsorption et de la désazotation du pyrrole et du parahydrazine sur un site à trois vacances à base de molybdène de type $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ .....	66
2.1	Introduction .....	68
2.2	Paramètres géométriques des molécules .....	68
2.3	Résultats des calculs sur le pyrrole et le parahydrazine .....	69
2.3.1	Influence du facteur géométrique sur l'adsorption du pyrrole et du parahydrazine .....	70
2.3.2	Désazotation du pyrrole et du parahydrazine .....	75
2.4	Conclusion .....	77
	Bibliographie.....	78
	<b>Chapitre 3 : Application à la molécules du 1,4-dithin .....</b>	<b>79</b>
	Étude de l'adsorption et de la désulfuration du 1,4-dithin sur des sites théoriques à base de disulfure de molybdène de type $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ et $\text{MoS}_5\text{H}_4^{2+}$ .....	79

3.1	Introduction .....	81
3.2	Paramètres géométriques de la molécule .....	81
3.3	Modélisation du site .....	82
3.4	Adsorption et désulfuration du 1,4-dithin sur les sites I et II .....	85
3.4.1	Adsorption du 1,4-dithin : résultats et discussion .....	85
3.4.2	Désulfuration du 1,4-dithin : résultats et discussion .....	89
3.5	Conclusion .....	91
	Bibliographie .....	93
	<b>Chapitre 4 : Application à la molécule du thiirène .....</b>	<b>95</b>
4.1	Theoretical study of the catalytical desulphurization mechanism of thiirene and its methyl derivative .....	95
4.1.1	Introduction .....	97
4.1.2	Geometric parameters of molecules .....	98
4.1.3	Results and discussion .....	98
4.1.3.1	Adsorption of molecules .....	98
4.1.3.2	Desulfurization of molecules .....	106
4.1.4	Conclusion .....	108
	References .....	110
4.2	Tentative de modélisation du mécanisme de la réaction d'hydrogénation du thiirène sur des sites théoriques à base de disulfure de molybdène de type $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ et $\text{MoS}_4\text{H}_4$ .....	111

4.2.1	Introduction .....	114
4.2.2	Paramètres géométriques des molécules .....	115
4.2.3	Résultats et discussion .....	115
4.2.3.1	Hydrogénation du thiirène .....	115
4.2.3.2	Désorption du thiirane ou thiirane formé .....	118
4.2.4	Conclusion .....	119
	Bibliographie .....	120
	<b>Troisième Partie : Étude du mécanisme de désulfuration catalytique de molécules soufrées par une approche HF et par la méthode B3LYP .....</b>	<b>122</b>
	<b>Chapitre 5 : Adsorption et rupture des liaisons C – S du thiirène et du thiirane sur le site <math>\text{MoS}_3\text{H}_3^+</math> .....</b>	<b>123</b>
5.1	Introduction .....	123
5.2	Géométries optimisées des systèmes .....	124
5.3	Résultats des calculs et commentaires .....	126
5.3.1	Molécule du thiirène .....	126
5.3.1.1	Phase de l'adsorption .....	126
5.3.1.2	Phase de la rupture de la liaison C-S .....	130
5.3.2	Molécule du thiirane .....	134
5.3.1.3	Phase de l'adsorption .....	134
5.3.1.4	Phase de la rupture de la liaison C-S .....	137
5.3.3	Analyse des résultats .....	141

<b>5.4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>144</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>146</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>148</b>
	<b>Annexe .....</b>	<b>151</b>

# Introduction générale

Dans l'histoire des civilisations humaines, la découverte et la maîtrise des techniques de production de l'énergie ont joué un rôle très important dans le développement des sociétés. En effet, depuis le paléolithique jusqu'à nos jours, l'homme a découvert de nombreuses sources d'énergie au nombre desquelles on peut citer le pétrole brut sur lequel l'industrie moderne a pris son essor fulgurant dès le XIX<sup>e</sup> siècle. Très tôt, il a été établi que les gisements pétrolifères, qui sont d'origine biologique, renferment des hydrocarbures oxygénés, azotés et surtout soufrés dont la combustion génère des produits toxiques, sources de pollution et donc de dégradation de l'environnement. Pour minimiser le taux de pollution de l'atmosphère par les gaz d'échappement des véhicules utilisant des produits dérivés du pétrole, il est nécessaire d'améliorer les conditions de traitement du pétrole brut dans le but d'obtenir des produits de qualité satisfaisante. Pour ce faire, une fois que la partie solide du pétrole brut et le gaz naturel sont séparés de la partie liquide, on soumet cette dernière à un traitement en présence de catalyseurs généralement à base de métaux comme le molybdène ou le tungstène, sous pression d'hydrogène : c'est l'hydrotraitement.

Jusqu'à ce jour, aucun des catalyseurs étudiés dans les laboratoires spécialisés et fabriqués par les industriels du secteur pétrolier, n'est encore en mesure d'éliminer efficacement les déchets (composés azotés, oxygénés et soufrés) contenus dans le pétrole. Ainsi, dans le cadre de la mise au point de catalyseurs de plus en plus performants, des travaux ont été effectués et

continuent de l'être, partout dans le monde, dans des laboratoires utilisant, entre autres, des méthodes quanto-chimiques 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.

Une telle approche de la question est hautement fondamentale d'autant plus qu'elle permet de mieux cerner ses contours et donc d'élaborer des théories à mettre en application par les industriels du secteur pétrolier pour optimiser le rendement et la qualité de leurs productions. C'est donc pour participer à cette dynamique, qu'on peut qualifier d'écologiste, que le Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire a entrepris des travaux de recherche fondamentale sur un sujet d'une grande importance dans le cadre d'un mémoire de thèse intitulé :

**Etude par des méthodes de Chimie Quantique des mécanismes des réactions d'hydrotraitement catalytique de molécules hétérocycliques.**

Les travaux ont consisté à étudier, par des méthodes quanto – chimiques, l'hydrotraitement catalytique (adsorption et élimination d'hétéroatome ou adsorption et hydrogénation) de quelques molécules représentatives des composés soufrés et azotés présents dans le pétrole. Les modèles de catalyseurs

utilisés à cet effet sont tous à base de disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ). Il s'agit essentiellement :

- des sites à un atome de molybdène et à deux et trois vacances anioniques de types  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  et  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  publiés dans la littérature,
- et du site à deux atomes de molybdène et à cinq vacances anioniques de type  $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$  modélisé au Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire dans le souci de prendre en compte l'effet des autres atomes de molybdène du catalyseur.

Ce mémoire comporte trois parties. La première partie est relative aux différentes théories et méthodes quanto-chimiques d'étude des réactions intervenant dans le processus d'hydrotraitement. La deuxième porte sur une étude théorique qualitative basée sur la méthode EHT (Extended Hückel Theory) relative à l'hydrogénation et à l'élimination des hétéroatomes (soufre ou azote) de quelques molécules soufrées et azotées et dans la dernière partie, une étude théorique quantitative des réactions de désulfuration du thiirène et de son dérivé hydrogéné, basée sur les méthodes HF (Hartree-Fock) et DFT (Density Functional Theory), a été effectuée.

Le principal objectif poursuivi dans nos travaux est de proposer pour chacun des composés étudiés un schéma réactionnel de son hydrotraitement et déterminer, en outre, le type de site catalytique le plus approprié au processus.

# Première partie

## Méthodes d'investigation des réactions d'hydrotraitement catalytique

# Chapitre 1 : Etudes expérimentale et théorique des mécanismes de réactions d'hydrotraitement.

## 1.1 Introduction

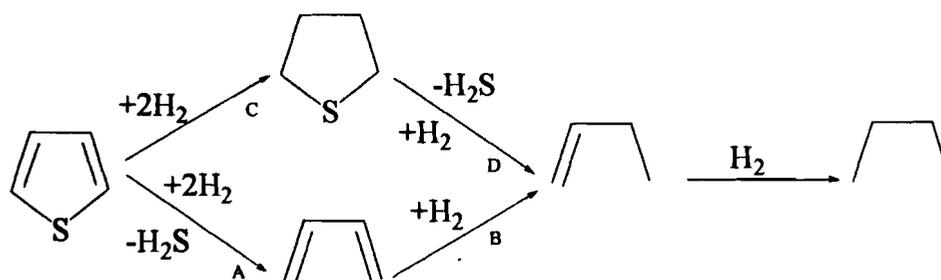
L'hydrotraitement est la méthode de traitement catalytique des produits pétroliers en présence du dihydrogène. C'est un processus chimique à l'issue duquel les molécules des résidus soufrés, azotés et oxygénés du pétrole sont transformées en hydrocarbures sous haute pression de dihydrogène. Ce processus se décompose essentiellement en trois phases :

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

Mais, en raison de la mauvaise connaissance des structures effectives des catalyseurs et de leurs phases actives, les mécanismes réels de ces 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. Dans tous les cas, en matière d'étude des mécanismes des réactions d'hydrotraitement, il existe deux grandes voies d'investigations : la voie expérimentale et la voie théorique.

## 1.2 La voie expérimentale

Elle consiste à étudier expérimentalement l'hydrodésoxygénation, l'hydrodénitrogénéation ou l'hydrodésulfuration de molécules modèles, représentatives des résidus du pétrole brut, en présence de catalyseurs préparés par différents procédés. Une telle étude met souvent à contribution des considérations cinétiques, spectroscopiques et thermodynamiques pour interpréter des résultats expérimentaux et des mécanismes réactionnels. Par exemple, l'analyse des résultats d'un grand nombre d'études menées suivant cette voie, sur l'hydrodésulfuration du thiophène, permet de constater que, dans ce cas, deux types de chemins réactionnels sont proposés : l'un met l'accent sur la formation du tétrahydrothiophène comme intermédiaire réactionnel tandis que l'autre propose la formation du butadiène comme intermédiaire réactionnel (schéma 1.1).



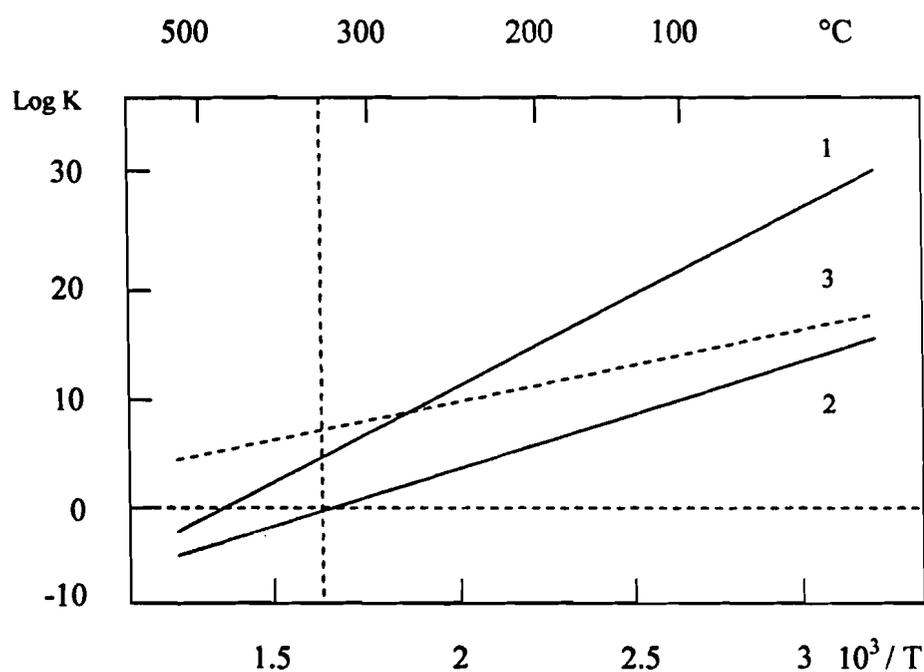
**Schéma 1.1 :** Schémas réactionnels proposés pour l'hydrodésulfuration du thiophène

Les chercheurs qui envisagent l'hydrogénolyse directe du thiophène et la formation du butadiène comme intermédiaire réactionnel (chemin A-B du schéma 1.1), opèrent généralement sous une pression d'hydrogène inférieure ou égale à un bar [1-5]. Par contre, ceux qui proposent l'hydrogénation du cycle aromatique avant l'hydrogénolyse (chemin C-D du schéma 1.1), utilisent des pressions beaucoup plus élevées [6-9] et leur hypothèse est d'ailleurs renforcée par des données thermodynamiques disponibles dans la littérature (tableau 1.1) [6, 10-12], données qui montrent que dans les conditions de l'hydrodésulfuration des composés soufrés, il n'existe pas de limitation thermodynamique pour la formation des hydrocarbures et plus particulièrement pour la formation des alcanes. Ces données permettent d'expliquer les raisons de l'utilisation de l'hydrogène dans les installations industrielles de désulfuration.

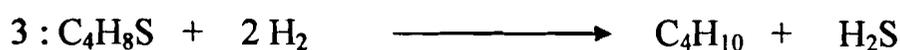
Molécule	Réaction	$\Delta H_{300K}$ (Kcal / mol)
Méthane thiol	$\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	-19
Diméthyl sulfure	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	-32
Tétrahydrothiophène	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	-27
Thiophène	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	-62
Dibenzothiophène	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	-19

**Tableau 1.1 :** Enthalpies des réactions impliquées dans l'hydrodésulfuration

Toutefois, pour une bonne utilisation des données de ce tableau, il est nécessaire de prendre en considération les conditions expérimentales réelles de température et de pression dans lesquelles les réactions se déroulent. Par contre on observe (figure 1.1) que la constante d'équilibre entre le thiophène et le tétrahydrothiophène est voisine de 1 à 350 °C et donc que la formation du tétrahydrothiophène n'est pas favorisée à des températures supérieures à 350°C sous une faible pression d'hydrogène [12]. Ceci pourrait expliquer la polémique sur l'existence du tétrahydrothiophène comme intermédiaire.



**Figure 1.1 :** Constantes d'équilibre K des réactions dans l'hydrodésulfuration du thiophène

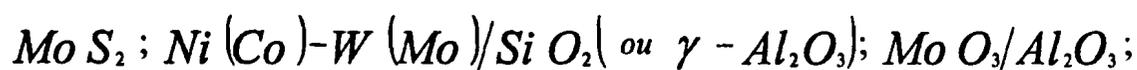


Beaucoup de chercheurs s'accordent aujourd'hui pour affirmer que la diversité des hypothèses et des conclusions dans le domaine de l'hydrotraitement catalytique restent étroitement liée aux méthodes de préparation des catalyseurs [13–15].

### 1.2.1 Les catalyseurs d'hydrodésulfuration

Un catalyseur est une espèce chimique dont la présence fait croître la vitesse de réalisation d'un équilibre chimique. Il peut en cours de réaction subir des modifications plus ou moins grandes, mais son état final est en principe tout à fait le même que son état initial et sa quantité finale est égale à sa quantité initiale.

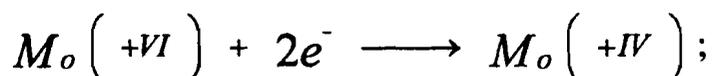
Les catalyseurs d'hydrotraitement sont essentiellement des oxydes et surtout des sulfures métalliques. En particulier les oxydes de molybdène (Mo) et de tungstène (W) sont généralement supportés ou non sur de l'alumine gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ou de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et promu ou non par du nickel (Ni) ou du cobalt (Co) [16–20]. Les catalyseurs industriels les plus utilisés sont le Cobalt Molybdène (CoMo) et le Nickel Molybdène (NiMo) supporté sur l'alumine. Ils contiennent environ 8 à 11% en masse de molybdène et 2 à 3.5% en masse de cobalt ou de nickel. Mais, il existe également d'autres catalyseurs tels que :



$Ni Mo - Mo O_3 / Al_2 O_3$  ;  $Ni O - Mo O_3 / Al_2 O_3$  ; ...etc.

Divers procédés permettent de préparer ces catalyseurs. On peut les obtenir par :

- a- imprégnation de l'alumine dans un mélange de nitrate de cobalt (Co) ou de nickel (Ni) et d'heptamolybdate d'ammonium. Ensuite on les passe au séchage et à la calcination pour obtenir un précurseur oxyde dont la formule généralement admise est  $MoO_3$  [21–28] ;
- b- réduction et sulfuration partielle du précurseur oxyde conduisant à la formation d'une monocouche de sulfure oxyde de molybdène dont la formule moléculaire serait de la forme  $Mo_x S_y O_z$  [29]. Au cours d'un tel traitement il se produit la transformation suivante :

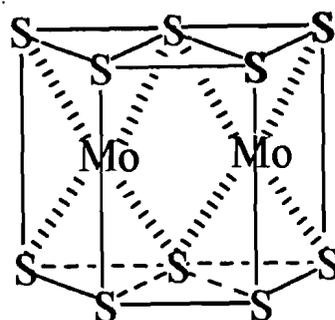


- c- décomposition thermique par la méthode de comacération d'Hagenbach ou par précipitation homogène des sels de tétraméthylammonium des complexes  $\left[ M \left( MS_4 \right) \right]_2^{n-}$  (où  $n=2, 3$  ;  $M' = Co, Ni$  et  $M=Mo, W$ ) sous pression de  $H_2-H_2S$  à  $400^\circ C$  [30–35] ;
- d- décomposition thermique du tétrathiomolybdate d'ammonium sous pression d'hélium [36–38] ;

e- précipitation homogène de sulfure de molybdène suivant la méthode de Candia. [31].

## 1.2.2 Modèles de catalyseurs

Bien que les structures des catalyseurs d'hydrotraitement ne soient pas encore très bien connues, il est généralement admis que la phase active des catalyseurs à base de molybdène est constituée de couches de disulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$  dans lesquelles des atomes promoteurs tels que le nickel (Ni) et le cobalt (Co) peuvent s'incorporer [14, 15, 39–42]. En réalité, le disulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$  existe sous deux formes spatiales : la forme octaédrique et la forme hexagonale. Dans sa structure hexagonale, par exemple, chaque couche de molybdène est prise en sandwich entre deux couches d'atomes de soufre (figure 1.2).

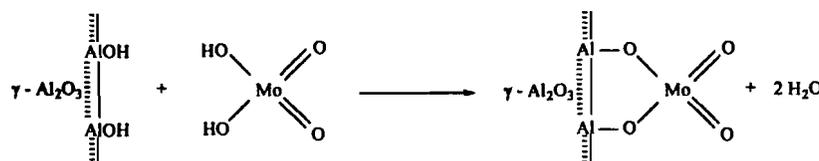


**Figure 1.2** : Structure de la forme hexagonale du disulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$

[41, 43]

D'une manière générale, pour décrire et expliquer les propriétés développées par ces catalyseurs au cours des différentes étapes du processus d'hydrotraitement, on fait appel à plusieurs modèles. 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 qui est la première étape du processus d'hydrotraitement. Quelques uns de ces modèles sont :

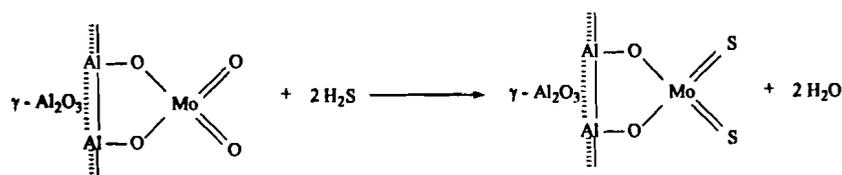
- a- le modèle de Massoth [44, 45], relatif à un catalyseur supporté et non promu, qui décrit le catalyseur comme une monocouche d'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) se formant sur le support (alumine) par échange de groupes hydroxyles OH présents à la surface de l'alumine par des anions  $\text{MoO}_4^{2-}$  [1, 46] (schéma 1.2).



**Schéma 1.2 :** Fixation de la phase active du catalyseur sur l'alumine

Les mêmes auteurs ont 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  $\text{Mo}_x\text{S}_y\text{O}_z$  [22, 27, 28] (schéma 1.3) qui constituerait la véritable phase active du catalyseur. Pendant la sulfuration le nombre d'oxydation du molybdène passerait de (+VI) à (+IV).



**Schéma 1.3 :** Formation d'une monocouche de sulfoxyde de type  $\text{Mo}_x\text{S}_y\text{O}_z$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$

- b- le modèle de Schuit et Lipsch [1] qui rejoint pratiquement celui de Massoth et qui décrit le catalyseur comme une monocouche bidimensionnelle d'oxyde de molybdène dont le site actif  $\text{Mo}(+\text{IV})$  se formerait indépendamment de l'étape de la sulfuration au cours de laquelle Massoth suppose que la réduction du molybdène a lieu.
- c- le modèle de Beer [47] selon lequel la phase active du catalyseur serait constituée de cristaux libres de molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ). Ce modèle considère que, après la phase de sulfuration, la monocouche de sulfoxyde se divise en cristaux libres de molybdénite  $\text{MoS}_2$ .

- d- le modèle monocristallin [48] selon lequel 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 qui se ramène en réalité au modèle monocristallin avec la particularité que des ions des métaux du groupe VIII (Co et Ni) occupent les interstices octaédriques situés entre deux feuillets [32, 49]. Ce modèle permet à ses auteurs d'expliquer l'effet de promotion des catalyseurs à base de molybdène supporté et promu par du cobalt ou du nickel.
- f- le modèle de Topsoe [32, 34, 49–60] où les auteurs expliquent l'effet de promotion des catalyseurs en supposant plutôt l'existence d'une phase Co-Mo-S apparaissant entre des 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 [61] où les auteurs, en faisant l'hypothèse de 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  $\text{Co}_9\text{S}_8$  ou de nickel  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  qui serait le siège d'un échange électronique avec la surface du catalyseur  $\text{MoS}_2$  (ou  $\text{WS}_2$ ). Selon les auteurs, la confirmation d'une telle hypothèse serait donnée par le fait que les cristaux  $\text{Co}_9\text{S}_8$  qui ont été identifiés par microscopie électronique dans le système  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  semblent provenir de la sulfuration d'agrégats de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présents dans les précurseurs.

La grande diversité des modèles proposés par les différents auteurs est la preuve tangible que le problème des sites catalytiques est l'un des sujets à controverses en hydrotraitement.

### 1.3 La voie théorique

Ce sont des techniques basées sur la chimie quantique et qui se résument à des calculs d'énergies, d'orbitales moléculaires, de densités de population ... etc, des systèmes chimiques constitués par les différentes molécules qui interviennent dans le processus de l'hydrotraitement et ceci dans le but de résoudre les problèmes de chimisorption et de réactivité des catalyseurs d'hydrotraitement. Pour ce faire, on assimile le catalyseur à un motif élémentaire (ou modèle), représentatif, dont la structure est centrée sur un site particulier (site actif) qui favoriserait le déclenchement du processus réactionnel. Ensuite, selon les conditions expérimentales réelles prises en considération, on choisit une méthode appropriée de résolution de l'équation de Schrödinger associée au système chimique que représente le modèle ainsi défini.

De nombreuses études ont été réalisées et publiées suivant cette voie, notamment sur l'hydrodésulfuration du thiophène [45, 62, 63].

En effet, Zdrazil et Sedlacek [64] ont utilisé la Méthode de Hückel Simple (SHMO) pour étudier l'adsorption du thiophène pendant l'hydrodésulfuration.

Le site catalytique, supposé être une lacune anionique, a été modélisé par un proton sur lequel le thiophène s'adsorbe par son soufre qui est donneur. La méthode SHMO ne faisant pas intervenir les électrons  $\sigma$ , ce modèle paraît peu approprié à l'étude de l'hydrodésulfuration qui est un processus impliquant la rupture de liaisons  $\sigma$ . Pourtant cette technique également utilisée par Duben [65] pour examiner le mécanisme de Lipsch et Schuit a abouti à la conclusion que  $\text{Mo}^{3+}$  est l'espèce active du site.

Par la méthode CNDO (Complet Neglect of Differential Overlap), Ruetten et Ludena [66] ont étudié l'ensemble du processus d'hydrodésulfuration (hydrogénation, sulfuration, formation de lacune, réaction du thiophène et effet du cobalt) sur un catalyseur commercial modélisé par un agrégat  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ . Selon les conclusions de cette étude, il est possible, au cours du processus, que le thiophène s'hydrogénése avant de se désulfurer c'est-à-dire avant la rupture de la liaison C-S.

A l'aide de la méthode EHMO (Extended Hückel Molecular Orbital) ou méthode EHT, Nikishenko et coll. [67] ont étudié l'adsorption du thiophène et celle de l'hydrogène sur des agrégats basés sur  $\text{MoS}_2$  et contenant des proportions variables de molybdène et de cobalt. Ces auteurs ont montré que la désulfuration du thiophène par une  $\beta$ -élimination intermoléculaire est possible. Il faut cependant noter que ce mécanisme semble actuellement peu crédible [6, 68]

De même, à l'aide de la méthode EHT, Neshev et coll. [69] ont considéré un site monométallique  $\text{Mo}^{4+}$  et un site double ( $\text{Mo}^{4+} / \text{Mo}^{6+}$ ). Sur ces sites,

l'hydrogénation et l'hydrogénolyse sont effectivement possibles, mais la modélisation de l'environnement du métal paraît peu raisonnable d'autant plus qu'elle conduit à des valeurs de chaleur d'adsorption non réalistes.

Par la même méthode EHT, Joffre a modélisé des sites catalytiques à base de disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) dont les plus intéressants sont le site à deux vacances anioniques ( $\text{MoS}_4\text{H}_4$ ) et le site à trois vacances anioniques ( $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ ). Sur ces sites, il a simulé l'adsorption et la désulfuration du thiophène et a montré que la molécule s'adsorbe bien sur les deux types de sites et préférentiellement suivant une géométrie verticale [70, 71].

Dans tous les cas, l'originalité de chacune des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger associée à un système chimique donné réside dans le choix des paramètres pris en compte et des approximations faites dans l'évaluation des différents termes de l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  intervenant dans l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1.1)$$

### 1.3.1 L'Hamiltonien moléculaire et l'approximation de

#### Born - Oppenheimer

L'Hamiltonien  $\hat{H}$  d'un système moléculaire est l'opérateur d'énergie totale de ce système [72]. Il s'écrit comme la somme des énergies cinétiques des différentes composantes du système et de son énergie potentielle interne qui traduit les interactions coulombiennes présentes dans le système. Ainsi, pour un système contenant M noyaux et N électrons, l'Hamiltonien est constitué des termes suivants :

- l'énergie cinétique des noyaux 
$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 \quad (1.2)$$

- l'énergie cinétique des électrons 
$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 \quad (1.3)$$

- l'interaction coulombienne noyau-noyau 
$$\hat{V}_{nn} = \sum_{k<l}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (1.4)$$

l'interaction coulombienne électron-électron 
$$\hat{V}_{ee} = \sum_{\mu<\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.5)$$

- l'interaction coulombienne noyau-électron 
$$\hat{V}_{en} = -\sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{\mu k}} \quad (1.6)$$

d'où 
$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k<l}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.7)$$

Dans le cadre de l'approximation de Born–Oppenheimer les noyaux sont considérés comme fixes et les électrons, très mobiles, tournent autour d'eux ( $M_p/M_e \approx 1840$ ). De plus les mouvements nucléaire et électronique sont considérés comme étant indépendants. Dans ces conditions les termes  $\hat{V}_n$  et  $\hat{T}_n$  peuvent être retirés de l'Hamiltonien  $\hat{H}$  total du système pour donner l'Hamiltonien électronique  $\hat{H}_e$ .

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu(\nu)}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.8)$$

La résolution de l'équation électronique de Shrödinger obtenue avec l'Hamiltonien  $\hat{H}_e$  donne la structure électronique du système moléculaire étudié pour une géométrie donnée.

Le mouvement nucléaire étant traité en terme d'analyse de rotation / vibration, les investigations sur la structure moléculaire se font dans le cadre de l'approximation Born–Oppenheimer.

### 1.3.2 Construction des fonctions d'onde

Pour un système constitué d'un seul électron ( $N = 1$ ), la fonction d'onde monoélectronique  $\phi(1)$  se ramène à une fonction d'onde spin-orbitale  $u_1$  qui

comporte à la fois une fonction d'onde spatiale  $\phi_1(1)$  et une fonction de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ).

$$\phi(1) = u_1(1) = \begin{cases} \phi_1(1)\alpha(1) \\ \phi_1(1)\beta(1) \end{cases} \quad (1.9)$$

Le produit de  $\phi_1$  et de  $\alpha$  ou de  $\beta$  laisse supposer la probabilité simultanée de l'orbitale d'espace  $\phi_1$  et du spin  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Pour un système de N électrons, les fonctions d'onde multiélectroniques  $\phi(1, 2, \dots, n)$  qui décrivent les distributions (ou configurations) des N électrons dans les différents états du système sont généralement les produits des fonctions d'onde spin-orbitales individuelles  $u_i$  de ces électrons :

$$\phi(1, 2, \dots, n) = u_1(1) u_2(2) \dots u_N(n) \quad (1.10)$$

Puisque les électrons sont indiscernables n'importe quelle permutation d'indice dans (1.11) donnerait également une fonction d'onde satisfaisante. Au total N! permutations sont possibles et cela donne en définitive N! termes acceptables.

$$\begin{aligned} \phi(1, 2, \dots, N) &= \hat{A}\{u_1(1)u_2(2)\dots u_N(N)\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu=1}^{N!} (-1)^\nu \hat{P}_\nu u_1(1)u_2(2)\dots u_N(N) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Cette dernière expression correspond à la formule d'un déterminant :

$$\phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & . & . & . & u_N(1) \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ u_1(N) & . & . & . & u_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.12)$$

Chaque fonction d'onde spin-orbitale  $u_i$  pouvant être remplacée par un produit de la fonction d'onde spatiale  $\phi_i$  et d'une fonction de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), il est permis qu'une orbitale  $\phi$  apparaisse seulement deux fois dans une fonction monodéterminantale : une fois avec le spin  $\alpha$  et une fois avec le spin  $\beta$ .

$$\phi(1, 2, \dots, 2M) = \frac{1}{\sqrt{2M!}} \begin{vmatrix} \phi(1)\alpha(1) & \phi(1)\beta(1) & . & . & . & \phi_{M-1}(1)\alpha(1) & \phi_{M-1}(1)\beta(1) \\ . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . \\ \phi(2M)\alpha(2M) & \phi(2M)\beta(2M) & . & . & . & \phi_{M-1}(2M)\alpha(2M) & \phi_{M-1}(2M)\beta(2M) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

Cette forme monodéterminantale d'une fonction d'onde correspond à un déterminant de Slater.

Dans le cadre de nos travaux, la simulation de l'adsorption des molécules réactives sur les sites catalytiques et celle de l'élimination de leur hétéroatome ont été réalisées suivant trois méthodes : la méthode de Hückel Étendue (EH ou

encore EHT), la méthode d'Hartree – Fock (HF) ou Self Consistent Field (SCF) et la méthode B3LYP mise au point par Lee, Becke, Yang et Parr. Toutes ces méthodes sont basées sur la théorie des orbitales moléculaires où chaque électron est décrit par une fonction monoélectronique ou orbitale conformément à l'approximation de Born–Oppenheimer.

### 1.3.3 Méthode Hartree–Fock

La théorie Hartree–Fock est fondamentale dans le cadre de la théorie de la structure électronique [73–75]. Cette théorie est basée sur les concepts suivants :

- 1- La fonction d'onde  $\Phi_0$  qui décrit l'état électronique fondamental d'un système de  $2M$  électrons a la forme d'un déterminant de Slater

$$\Phi_0 \equiv \Phi_0 ( 1, 2, \dots, 2M ) \quad (1.14)$$

- 2- L'Hamiltonien électronique du système à  $2M$  électrons peut être exprimé sous la forme :

$$\hat{H} \equiv \hat{H} ( 1, 2, \dots, 2M ) = \sum_{\mu=1}^{2M} \hat{h}_{\mu} + \sum_{\mu>\nu}^{M(2M-1)} \hat{g}_{\mu\nu} \quad (1.15)$$

3- La valeur moyenne de l'énergie du système est :

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (1.16)$$

En intégrant sur les variables d'espace, E prend la forme suivante :

$$E = 2 \sum_p^M \langle \Phi_p(1) | \hat{h}_1 | \Phi_p(1) \rangle + 2 \sum_p^M \sum_q^M \langle \Phi_p(1) \Phi_q(2) | \hat{g}_{12} | \Phi_p(1) \Phi_q(2) \rangle - \sum_p^M \sum_q^M \langle \Phi_p(1) \Phi_p(2) | \hat{g}_{12} | \Phi_q(1) \Phi_q(2) \rangle \quad (1.17)$$

où les deux intégrales biélectroniques représentent les intégrales de Coulomb et d'échange, respectivement. Dans les intégrales de Coulomb, l'électron n°1 est associé à l'orbitale  $\Phi_p$  et l'électron n°2 à l'orbitale  $\Phi_q$ .

On peut écrire E sans l'opérateur biélectronique  $\hat{g}_{12}$  :

$$E = 2 \sum_p^M \langle \Phi_p(1) | \hat{h}_1 | \Phi_p(1) \rangle + 2 \sum_p^M \sum_q^M \langle \Phi_p(1) \Phi_p(1) | \Phi_q(2) \Phi_q(2) \rangle - \sum_p^M \sum_q^M \langle \Phi_p(1) \Phi_q(1) | \Phi_p(2) \Phi_q(2) \rangle \quad (1.18)$$

L'expression 1.18 peut être simplifiée sous la forme suivante:

$$E = 2 \sum_p^M K_{pp}^{\Phi} + \sum_p^M \sum_q^M (2J_{pq}^{\Phi} - K_{pq}^{\Phi}) \quad (1.19)$$

où  $J_{pq}$  et  $K_{pq}$  représentent les intégrales de Coulomb et d'échange, respectivement.  $\Phi$  indique que ces matrices représentatives sont obtenues sur la base des orbitales moléculaires.

Les intégrales  $J$  et  $K$  peuvent être exprimées, de façon convenable, comme des pseudo-intégrales monoélectroniques en définissant des pseudo-opérateurs monoélectroniques hermitiens  $J_p$  et  $K_q$  tels que :

$$J_{pq}^{\Phi} = \langle \Phi_p | \hat{j}_q | \Phi_p \rangle = \langle \Phi_q | \hat{j}_p | \Phi_q \rangle \quad (1.20)$$

$$K_{pq}^{\Phi} = \langle \Phi_p | \hat{k}_q | \Phi_p \rangle = \langle \Phi_q | \hat{k}_p | \Phi_q \rangle \quad (1.21)$$

L'expression de l'énergie peut se mettre sous la forme :

$$E = 2 \sum_p^M \left\langle \Phi_p \left| \left( \hat{h} + \sum_p^M (2 \hat{j}_p - \hat{k}_p) \right) \right| \Phi_p \right\rangle = 2 \sum_p^M \int \Phi_p \left( \hat{h} + \sum_p^M (2 \hat{j}_p - \hat{k}_p) \right) \Phi_p d\tau \quad (1.22)$$

En appliquant le Théorème de variation à (1.22), on peut optimiser l'énergie par variation  $\delta\Phi$  de  $\Phi$  et en introduisant la condition d'orthonormalité dans la base des OM :  $\{\Phi\}$

On détermine l'équation aux valeurs propres ci-après :

$$\left( \hat{h} + \sum_p^M (2\hat{j}_p - \hat{k}_p) \right) \Phi_p = \Phi_p \varepsilon_{pp} \quad (1.23)$$

dans laquelle l'opérateur impliquant l'opérateur monoélectronique  $\hat{h}$  et les opérateurs biélectroniques  $\hat{j}_p$  et  $\hat{k}_p$  est couramment appelé opérateur de Fock, noté  $\hat{F}$ . L'équation peut alors s'écrire sous la forme simple suivante :

$$\hat{F} \Phi_p = \Phi_p \varepsilon_{pp} \quad (1.24)$$

Les éléments de la matrice diagonale  $\varepsilon$  correspondent aux énergies des orbitales moléculaires. Cette expression représente l'équation intégrodifférentielle d'Hartree-Fock dans la notation matricielle. Pour effectuer habituellement ce calcul la matrice représentative de l'opérateur Fock doit être traduite sur la base des OM. Les éléments de la matrice de Fock sur la base des OM ( $\underline{F}^{\phi}$ ) peuvent s'écrire :

$$F^{\phi}_{st} \equiv \langle \phi_s | \hat{F} | \phi_t \rangle \quad (1.25)$$

et en passant de l'équation de l'opérateur Hartree–Fock à l'équation matricielle

$$F^{\Phi} = \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (1.26)$$

Comme  $\phi$  est inconnu, on effectue la substitution

$$\Phi = \eta \underline{\underline{C}} \quad (1.27)$$

et

$$\Phi^+ = \underline{\underline{C}}^+ \eta^+ \quad (1.28)$$

pour obtenir l'équation matricielle d'Hartree–Fock sur la base des OA :

$$\underline{\underline{C}} \underline{\underline{F}}^{\eta} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{S}}^{\eta} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (1.29)$$

où

$$\underline{\underline{F}}^{\eta} = \underline{\underline{h}}^{\eta} + 2 \underline{\underline{J}}^{\eta} - \underline{\underline{K}}^{\eta} \quad (1.30)$$

et

$$S_{ij}^{\eta} = \langle \eta_i | \eta_j \rangle \quad (1.31)$$

Ces intégrales moléculaires (sous la forme pseudo–monoélectronique) ont la forme habituelle :

$$h_{ij}^{\eta}(1) = \langle \eta_i(1) | h | \eta_j(1) \rangle \quad (1.32)$$

$$J_{ij}^{\eta}(1) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (\eta_i(1) \eta_j(1) \eta_k(2) \eta_l(2)) \rho_{kl} \quad (1.33)$$

$$K_{ij}^{\eta}(1) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (\eta_i(1) \eta_k(1) \eta_j(2) \eta_l(2)) \rho_{kl} \quad (1.34)$$

où  $\rho_{kl}$  est le  $k, l$  ème élément de la matrice densité

$$\underline{\underline{\rho}} = \underline{\underline{C}}_M \underline{\underline{C}}_M^+ \quad (1.35)$$

$$\underline{\underline{\rho}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{1M} \\ C_{21} & C_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{2M} \\ \cdot & \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & & \cdot \\ C_{N1} & C_{N2} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{NM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & C_{21} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{M1} \\ C_{12} & C_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{M2} \\ \cdot & \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & & \cdot \\ C_{1M} & C_{2M} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{MM} \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

N×N

N×M

M×N

Ainsi

$$F_{ij}^{\eta} = h_{ij}^{\eta} + \sum_k \sum_l [2 \{ \eta_i \eta_j | \eta_k \eta_l \} - \{ \eta_i \eta_k | \eta_j \eta_l \}] \rho_{kl} \quad (1.37)$$

ou simplement :

$$F_{ij}^{\eta} = h_{ij}^{\eta} + 2J_{ij}^{\eta} - K_{ij}^{\eta} \quad (1.38)$$

Si nous souhaitons écrire E en terme d'intégrale d'OA, nous obtenons l'expression suivante

$$E = 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} h_{ji}^{\eta} + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} J_{ji}^{\eta} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} K_{ji}^{\eta} \quad (1.39)$$

Devant le premier terme il y a un facteur 2 et en le mettant sous forme de deux termes séparés et en incluant l'un d'entre eux dans le groupe des deux derniers termes de manière à ce que la matrice de Fock  $F_{ji}$  apparaisse explicitement dans l'expression ci-dessus :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} h_{ji}^{\eta} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} (h_{ji}^{\eta} + 2J_{ji}^{\eta} - K_{ji}^{\eta}) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} h_{ji}^{\eta} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} F_{ji}^{\eta} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} (h_{ji}^{\eta} + F_{ji}^{\eta}) \end{aligned} \quad (1.40)$$

Si nous notons que la sommation sur j à l'intérieur de la somme élimine l'indice j il ne restera donc que la sommation externe sur i. Il apparaît donc que E

représente la somme des éléments diagonaux d'une matrice diagonale ou en d'autres termes il s'agit de la trace de matrice

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_j^N \rho_{ij} (h_{ji}^\eta + F_{ji}^\eta) \right\} \\
 &= \text{trace} \left\{ \sum_j^N \rho_{ij} (h_{ji}^\eta + F_{ji}^\eta) \right\} \\
 &= \text{trace} \left\{ \underline{\underline{\rho}} (\underline{\underline{h}}^\eta + \underline{\underline{F}}^\eta) \right\}
 \end{aligned} \tag{1.41}$$

Un autre point d'intérêt consiste à relier les énergies des orbitales à l'énergie totale. L'équation (1.26) montre que la matrice représentative de l'opérateur Fock sur la base des OM est simplement la matrice d'énergie des OM. Il apparaît clair à partir de la discussion entre les équations (1.26) et (1.41) que lorsque la quantité  $F_{pp}^\phi$  est transformée sur la base des OM on a l'équivalence suivante :

$$\varepsilon_p \equiv F_{pp}^\phi \equiv \langle \phi_p | \hat{F} | \phi_p \rangle = \sum_i^N \sum_j^N C_{ip} \langle \eta_i | \hat{F} | \eta_j \rangle C_{jp} \tag{1.42}$$

si on additionne les énergies de toutes les OM occupées alors on a le résultat ci-après.

$$\sum_{p=1}^M \varepsilon_p = \sum_i^N \sum_j^N \rho_{ij} \langle \eta_j | \hat{F} | \eta_i \rangle = \sum_i^N \sum_j^N \rho_{ij} F_{ji}^\eta \tag{1.43}$$

En combinant maintenant les équations (1.42) et (1.40) la dernière expression contient  $h_{ji}^n$  de sorte qu'en exprimant cet élément à partir de l'équation

$$h_{ji}^n = F_{ji}^n - (2J_{ji}^n - K_{ji}^n) \quad (1.44)$$

et en le substituant dans (1.40) on obtient l'expression suivante

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} (h_{ji}^n + F_{ji}^n) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} (2F_{ji}^n - (2J_{ji}^n - K_{ji}^n)) \\ &= 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} F_{ji}^n - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} (2J_{ji}^n - K_{ji}^n) \end{aligned} \quad (1.45)$$

Maintenant, à partir des équations (1.42) et (1.43) nous pouvons établir la relation entre  $E$  et  $\sum \varepsilon_p$ . L'énergie  $E$  du système se met alors sous la forme

$$E = 2 \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} (2J_{ji} - K_{ji}) \quad (1.46)$$

entre que l'énergie totale est égale à deux fois la somme des énergies des orbitales  $\varepsilon_i$  moins l'énergie de répulsion  $\sum \rho_{ij} (2J_{ji} - K_{ji})$ . Ce doublement est dû au fait que les orbitales sont doublement occupées. Il est intéressant de noter que pour évaluer la nature de l'approximation des orbitales moléculaires, il faut résoudre un problème d'orthogonalité. La matrice  $\underline{C}$  qui diagonalise  $\underline{F}$  ne

peut être obtenue par une transformation orthogonale. Par conséquent il est nécessaire de transformer la base non orthogonale  $\{\eta\}$  en une base orthogonale  $\{\chi\}$ , et parallèlement,  $\underline{\underline{F}}^\eta$  en  $\underline{\underline{F}}^\chi$ . C'est cette dernière matrice qui peut alors être diagonalisée par une transformation orthogonale (la méthode de Jacobi par exemple).

L'orthogonalisation étant une transformation de type spéciale, on sépare la matrice  $\underline{\underline{C}}$  en deux matrices  $\underline{\underline{V}}$  et  $\underline{\underline{U}}$ .

$$\Phi = \underline{\underline{\eta}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{\eta}} \underline{\underline{V}} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{\chi}} \underline{\underline{U}} \quad (1.47)$$

Les notations relatives aux colonnes sont :

$$\Phi^+ = \underline{\underline{U}}^+ \underline{\underline{V}}^+ \underline{\underline{\eta}}^+ = \underline{\underline{U}}^+ \underline{\underline{\chi}}^+ \quad (1.48)$$

La substitution dans l'équation d'Hartree-Fock donne :

$$\underline{\underline{C}}^+ \underline{\underline{F}}^\eta \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}}^+ \underline{\underline{S}}^\eta \underline{\underline{C}} \underline{\underline{\epsilon}} \quad (1.49)$$

$$\underline{\underline{U}}^+ \underline{\underline{V}}^+ \underline{\underline{F}}^\eta \underline{\underline{V}} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{U}}^+ \underline{\underline{V}}^+ \underline{\underline{S}}^\eta \underline{\underline{V}} \underline{\underline{U}} \underline{\underline{\epsilon}} \quad (1.50)$$

$$\underline{\underline{U}}^+ \underline{\underline{F}}^\lambda \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{U}}^+ \underline{\underline{U}} \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (1.51)$$

$$\underline{\underline{U}}^+ \underline{\underline{F}}^\lambda \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (1.52)$$

La matrice diagonale choisie dans cette opération est de la forme  $S^{-1/2}$  c'est-à-dire  $\underline{\underline{V}} = S^{-1/2}$  conduisant à une orthogonalisation symétrique basée sur un processus itératif SCF appelé encore orthogonalisation de Löwdin. L'organigramme de ce processus SCF est donné en annexe.

### 1.3.4 Méthode DFT : la fonctionnelle B3LYP

La fonctionnelle B3LYP fait partie de la méthode générale dite de la fonctionnelle de densité (DFT) [76–80]. L'énergie DFT d'une fonction d'onde  $\psi$  normalisée s'exprime par

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1.53)$$

D'après des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg il est établi que :

- à l'état fondamental, toutes les propriétés d'un système chimique sont entièrement déterminées par sa densité électronique totale  $\rho(x,y,z)$ . En

particulier, l'énergie du système chimique est une fonctionnelle de cette densité électronique :  $E=F(\rho)$ .

- l'état fondamental est tel que la densité électronique totale  $\rho(x,y,z)$  minimise l'énergie. C'est l'équivalent, pour la densité, du théorème des variations, pour les fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie du système consiste donc à passer d'une fonction  $\psi$  à  $3n$  variables d'espace à une fonction  $\rho$  à trois variables.

D'après la méthode de Kohn-Sham l'énergie se décompose en une somme d'énergie cinétique  $T$ , d'énergie potentielle Noyau-Electron et Electron-Electron toutes fonctionnelles de  $\rho$ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.54)$$

En considérant la charge d'un volume élémentaire de coordonnée  $r_1$ ,  $\rho(r_1)dv_1$  on

a :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_1) dv_1}{R_{iK}} \quad (1.55)$$

les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électron-électron peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges de même signe  $\rho(r) dv$  placées en deux points soit

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2 \quad (1.56)$$

Ce terme n'est pas corrélé parce que le produit des densités de probabilité devait être modulé en fonction de  $r_{12}$  sans oublier également que l'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse.

Dans le cadre de la méthode de Kohn–Sham la densité est le plus souvent exprimée en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitale moléculaire. Ces orbitales de Kohn–Sham  $\varphi_i$  ne sont pas identiques aux orbitales SCF. Ce sont celles d'un système fictif d'électrons sans interaction mais possédant la même intensité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes  $V_{Ne}$  et  $J$ . L'opérateur associé au système étant monoélectronique, son énergie cinétique est :

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \quad (1.57)$$

Cette énergie  $T_0$  n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. En regroupant tout le reste de l'énergie dans un terme  $E_{xc}$  d'échange corrélation et en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn–Sham (KS) on a finalement

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int \sum_{i,K} \frac{Z_K |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\nu_1}{R_{iK}} + \sum_{i,j>i} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\nu_1 d\nu_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.58)$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de  $r_1$  et  $r_2$ . Sa détermination représente la principale difficulté de la méthode. L'énergie, exprimée en fonction des orbitales KS, est à minimiser. Une méthode itérative, assez semblable à celle des calculs SCF, est utilisée, et fournit directement l'énergie corrélée à partir des fonctions d'essai.

Les approximations effectuées en ce qui concerne la fonctionnelle d'échange-corrélation sont nombreuses. Dans Gaussian elles sont désignées par un groupe de lettre correspondant le plus aux initiaux de leurs auteurs. La première partie des initiaux correspond à la méthode de calcul du terme d'échange et la deuxième à celle du terme de corrélation : on distingue l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans le cadre de l'approximation LDA, la densité électronique est supposée localement uniforme tandis que dans l'approximation GGA on considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant à la fois de la densité en chaque point et de leur gradient.

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B) et la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW).

Aucune méthode d'étude de structure moléculaire aussi élaborée soit elle ne peut permettre de recueillir des informations sur tous les aspects d'un système quantique donné. C'est la raison pour laquelle des méthodes hybrides ont été élaborés. Une de ces méthodes est la fonctionnelle B3LYP qui utilise la

fonctionnelle B à trois paramètres (B3), pour la partie LDA, et la fonctionnelle LYP, pour la partie GGA.

### 1.3.5 Méthode de Hückel Étendue (EHT)

C'est une méthode semi-empirique dérivant de la méthode non empirique HF. L'opérateur d'énergie  $\hat{F}$  contenant un terme monoélectronique  $\hat{H}$  et des termes biélectroniques  $\hat{J}$  et  $\hat{K}$  se ramène dans le cadre de la théorie EHT à  $\hat{H}$  puisque  $\hat{J} = \hat{K} = 0$ . Cette méthode proposée par R. Hoffman [81] est une extension de la méthode Hückel simple permettant de calculer simultanément les OM  $\sigma$ ,  $\pi$  et des doublets libres. La base initiale comprend les OA suivantes :

1S pour H

2S, 2P(X, Y, Z) pour C, N, O, F

3S, 3P(X, Y, Z) et éventuellement 3d pour Si, P, S, Cl

5S, 5P(X, Y, Z) et 4d pour Mo

Dans l'approximation EH la base initiale des OA  $\phi_i$  n'est pas supposée orthonormale. L'intégrale de recouvrement entre deux orbitales atomiques  $\phi_i$  et  $\phi_j$  est :

$$S_{ij} = \langle \phi_i / \phi_j \rangle \neq \delta_{ij} \quad (1.59)$$

Le développement des orbitales moléculaires se présentant sous forme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)

$$\psi_i = \sum_j^n C_{ij} \phi_j \quad (1.60)$$

fournit, en minimisant l'énergie totale

$$E = \frac{\sum_i^n \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\sum_i^n \langle \psi_i | \psi_i \rangle} \quad (1.61)$$

le système d'équations séculaires de Hückel

$$\sum_{j=1}^n [ H_{ij} - ES_{ij} ] C_{ij} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (1.62)$$

Les éléments diagonaux  $H_{ii}$  égaux aux potentiels d'ionisation des électrons de valence :  $H_{ii} = -IP$

Les éléments non diagonaux sont donnés par :

$$H_{ij} = K \left[ \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right] S_{ij} \quad (1.63)$$

où  $K$  est une constante de proportionnalité telle que  $1,5 < K < 2,0$  et habituellement prise égale à 1,75. L'évaluation des intégrales de recouvrement  $S_{ij}$  entre les OA  $i$  et  $j$ , qui sont des fonctions atomiques de type Slater, exige la connaissance explicite de la géométrie de la molécule. La diagonalisation de la matrice Hamiltonienne  $\underline{H}$  permet de déterminer les valeurs propres et vecteurs propres du système et par conséquent les éléments  $\rho_{jk}$ ,  $p_{ij}$  et  $q_{ji}$  des matrices densité  $\underline{\rho}$ , de population  $\underline{p}$  et de charge  $\underline{q}$  [ 82 ]:

$$\rho_{jk} = \sum_i n_i C_{ji} S_{ki} \quad (1.64)$$

$$p_{jj} = \sum_i n_i C_{ji}^2 \quad (1.65)$$

$$p_{jk} = 2 \sum_i n_i C_{ji} C_{ki} S_{jk} \quad (1.66)$$

$$q_{ji} = 2 C_{ji} \sum_k C_{ki} S_{jk} \quad (1.67)$$

$n_i$  est le nombre d'occupation dans l'état  $i$ .

### 1.3.6 Programmes de Calcul

Les calculs EHT ont été effectués à l'aide du programme ICON 8 de R. HOFFMAN [81, 83] et du programme PSI/77 de Jorgensen [84 - 85] tandis que les calculs HF ont été effectués avec le programme Gaussian 98W [86] qui fait également des calculs de type DFT.

#### 1.3.6.1 Le programme ICON 8

ICON8 effectue des calculs itératifs EHT sur des molécules contenant, au plus, vingt (20) atomes portant des électrons (s), (s et p) et (s, p et d). Les données utiles au fonctionnement du programme sont le nombre total d'atomes d'hydrogène, le nombre total d'atomes lourds ainsi que la charge et la géométrie du système chimique considéré.

Les différents paramètres de la méthode EH, relatifs aux atomes Mo, S, C et H sont tirés de la littérature [81-83, 87-88] et sont :

- les éléments diagonaux  $H_{ii}$  de la matrice  $\underline{H}$  relatifs aux électrons des orbitales s, p et d de la base d'OA considérée notés COUL(s), COUL(p) et COUL(d) respectivement ;
- les exposants relatifs aux OA s et p intervenant dans la base d'OA considérée notés EXP(s) et EXP(p) respectivement ;

- les exposants relatifs aux OA d développées en "double zéta" pour les métaux de transition (éq. 1.11) notés EXPD1 et EXPD2 respectivement.

$$\Phi = R(Zd_1) \times C_1 \times e^{(-Zd_1 r)} + R(Zd_2) \times C_2 \times e^{(-Zd_2 r)} \quad (1.68)$$

Les différents paramètres utilisés relatifs aux atomes Mo, S, C, N et H sont consignés dans le tableau 1.2.

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

Tableau 1.2 : Paramètres de la méthode EHT [81-83]

### 1.3.6.2 Le programme PSI/77

Le programme PSI/77 de Jorgensen calcule les contours des OM déterminées par ICON8, dans le plan (2-D) ou même dans l'espace (3-D). Les contours 2-D représentent les points du plan où la fonction d'onde prend une certaine valeur. Les courbes d'isovaleur k sont obtenues en calculant la valeur de

la fonction d'onde aux nœuds d'une grille de points, puis en joignant les points pour lesquels  $\phi = k$ . Les contours 3-D sont visualisés comme des superpositions de contours 2-D (correspondant généralement à  $k = 0,1$  unité atomique) dans des plans espacés généralement de  $0,2\text{\AA}$ . Deux séries de plans perpendiculaires sont sélectionnées, ce qui fait apparaître des courbes de niveaux en "latitude" et en "longitude". Dans sa phase finale d'exécution, PSI/77 stocke dans des fichiers les points à tracer qui sont ensuite traités par des sous-programmes graphiques tels que VISU3D qui dessine les contours des OM.

### 1.3.6.3 Le programme Gaussian 98W

Le programme Gaussian 98W effectue entre autres des calculs HF et des calculs de type DFT. La base lanl2dz choisie prend en compte les électrons de cœur du système et traite des éléments tels que le molybdène, le soufre, le carbone et l'hydrogène dont les orbitales atomiques (OA) sont indiquées ci-dessous :

Mo : 1S 2S 3S 4P(X, Y, Z) 5P(X, Y, Z) 6P(X, Y, Z) 7D(0, +1,-1,+2,-2)  
8D(0,+1,-1,+2,-2)

S : 1S 2S 3P(X,Y,Z) 4P(X, Y, Z)

C : 1S 2S 3S 4P(X,Y,Z) 5P(X,Y,Z)

H : 1S 2S

Les calculs effectués dans ce cadre prennent en compte le potentiel effectif des électrons de cœur (Effective Core Potentials : ECP) ce qui permet d'éviter l'utilisation des fonctions de base relative aux électrons de cœur ; fonctions de base dont l'utilisation nécessite une base élargie de Gaussian. Les données à introduire sont la base, le nombre maximum de cycles d'itérations SCF suivie du nombre maximum de cycles pour l'optimisation de la géométrie du système étudié, la multiplicité et la charge du système de même que ses coordonnées internes ou cartésiennes.

### 1.3.7 Principe de l'adsorption et de la désulfuration des molécules

Les calculs EHT effectués dans le cadre de la simulation de l'adsorption et de l'élimination des hétéroatomes des molécules réactives sur les sites catalytiques ont été réalisés suivant le modèle de Joffre. Selon ce modèle, la simulation de l'adsorption consiste à faire varier, progressivement, la distance site-hétéroatome ( de la molécule ) suivant une géométrie verticale ou horizontale tout en calculant pour chacune de ces positions relatives l'énergie d'interaction E.

$$E = E_{\text{complexe}} - (E_{\text{molécule}} + E_{\text{site}}) \quad (1.69)$$

Pour ce qui concerne la réaction d'élimination de l'hétéroatome, sa modélisation consiste à étirer simultanément les liaisons  $C_{\alpha}-X$  de la molécule adsorbée sur le site catalytique dans le but de les affaiblir progressivement et aboutir en fin de compte à leur rupture totale. Cette rupture est considérée comme réelle lorsque le profil énergétique de ce processus se présente sous une forme gaussienne en cloche. Dans ce cas, on peut même évaluer la facilité relative de réalisation de la réaction en calculant son énergie d'activation.

Les profils énergétiques d'adsorption des différentes molécules sur les sites catalytiques (agrégats) ainsi que ceux d'élimination de l'hétéroatome sur les mêmes sites sont en réalité des courbes de variations de l'énergie d'interaction  $E$  entre la molécule réactive et le site catalytique en fonction de la distance site-hétéroatome (de la molécule) ou en fonction de l'accroissement de la longueur des liaisons  $C_{\alpha}-X$  de la molécule adsorbée sur le site catalytique [70].

Pour ce qui concerne les calculs HF et DFT, la simulation de l'adsorption des molécules réactives sur un site catalytique a consisté à disposer le site dans une position fixe par rapport à la molécule. La molécule réactive est disposée de son côté dans un plan perpendiculaire au plan contenant les atomes Mo, S et H du site. Un atome fictif X est placé au dessus du soufre de la molécule du thiirène dans le plan de cette molécule tel que l'angle  $X-S^*-Mo$  reste constant et égal à  $90^\circ$ , de sorte que l'angle dièdre  $X-S^*-Mo-S$  et la distance  $X-S^*$  restent égaux à  $0^\circ$  et à  $1 \text{ \AA}$  respectivement, au cours de l'approche. C'est à partir de  $11 \text{ \AA}$ ,

distance jugée suffisamment grande pour être considérée comme infinie que l'approche suivant l'axe Mo-S\* a commencé.

Le processus de désulfuration a consisté, à partir de la géométrie optimisée du complexe site-molécule, à étirer l'une des deux liaisons C-S\* de la molécule jusqu'à l'extraction de l'atome de soufre de la molécule et sa fixation sur le site. Au cours de ce processus d'étirement de la liaison C-S, la distance site-molécule réactive (Mo-S\*) relaxée après le processus d'adsorption varie. Pour raison d'homogénéité dans l'approche, la variable prise en compte dans cette phase de désulfuration est la distance Mo-S\*.

## 1.4 Conclusion

La multiplicité et la diversité des conclusions auxquelles sont parvenus différents chercheurs sur la nature des sites actifs des catalyseurs d'hydrotraitement montrent que l'hydrotraitement catalytique des résidus du pétrole est un processus dont l'étude est complexe quelle que soit la voie (expérimentale ou théorique) par laquelle elle est abordée. La plupart de ces chercheurs se sont surtout intéressés aux deux premières phases du processus à savoir : l'adsorption de la molécule réactive à la surface du catalyseur et l'élimination de l'hétéroatome de la molécule réactive adsorbée. Mais il est important de constater que l'étude de la dernière phase du processus

d'hydrotraitement qui est la régénérescence du catalyseur peut se révéler tout aussi intéressante d'autant plus qu'à l'échelle industrielle, les catalyseurs utilisés finissent toujours par perdre plus ou moins leur réactivité : on parle alors d'empoisonnement du catalyseur [89]. Pour récupérer ces catalyseurs aux fins de les réutiliser, on est souvent amené à les « régénérer » autant que faire se peut.

Dans nos travaux, nous nous sommes aussi intéressés, à l'adsorption des molécules modèles étudiées et à l'élimination de leur hétéroatome. Les prochains chapitres de ce mémoire portent essentiellement sur la présentation des résultats relatifs à l'adsorption et à la l'élimination de soufre ou d'azote de quelques molécules représentatives des composés soufrés et azotés présents dans le pétrole brut sur des sites catalytiques modélisés par Joffre et sur un autre modélisé au sein de notre Laboratoire en utilisant les trois méthodes précédemment décrites (EHT, HF et B3LYP).

**Bibliographie**

- [ 1 ] LIPSCH J.M.J.G., SCHUIT G.C.A., J. Catal., 1969, **15**, 179.
- [ 2 ] GRIFFITH R.H. , MARSH J.D.F., NEWLING W.B.S. , Proc. Roy. Soc., 1949, **A197**, 194.
- [ 3 ] DESIKAN P. , AMBERG C.H. , Canad. J. Chem. , 1963, **41**, 1966.
- [ 4 ] KIERAN P. , KEMBALL C. , J. Catal. , 1965, **4**, 394.
- [ 5 ] BLAKE M.R. , EYRE M. , MOYES R.B. , WELLS P.B. , 'Proc. Int. Congr. Catalysis, 7<sup>th</sup> ( Tokyo 1980 )' ( SEIYAMA T. , TANABE K. , Eds. ), p. 591, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [ 6 ] ZDRAZIL M. , Appl. Catal. , 1982, **4**, 107.
- [ 7 ] CAWLEY C.M. , HALL C.C. , J. Soc. Chem. Ind. , 1943, **62**, 116.
- [ 8 ] LANDA S. , MRNKOVA A. , Collect. Czech. Chem. Commun. , 1966, **31**, 2202.
- [ 9 ] ZDRAZIL M. , Collect. Czech. Chem. Commun. , 1975, **40**, 3491.
- [ 10 ] WEISSER O. , LANDA S. , 'Sulfide Catalysts: Their Properties and Applications', Pergamon, Oxford, 1973.
- [ 11 ] McKINLEY J.B. , 'Catalysis', ( Ed. EMMET P.H. ), Vol. 5, p. 405, Reinhold, New York, 1957.
- [ 12 ] VRINAT M.L. , Appl. Catal. , 1983, **6**, 137.
- [ 13 ] LIU Y. , MASSOTH F.E. , SHABTAI J. , Bull. Soc. Chim. Belg. . 1984, **93**, 627.

- [ 14 ] PORTEFAIX J.L. , BREYSSE M. , CATTENOT M. , FRETY R. , LACROIX M. , VRINAT M. , Polyhedron , 1986, 5, 229-232.
- [ 15 ] ELTZNER W. , BREYSSE M. , LACROIX M. , VRINAT M. , Polyhedron , 1986, 5, 203-210.
- [ 16 ] DELANNAY F. , Applied Catalysis , 1985, 16, 135-152
- [ 17 ] DAAGE M. , CHIANELLI R. R. , J. Catal. 1994, 149, 414
- [ 18 ] PENG Y. , MENG Z. , ZHONG C. , LU J. , YU W. , YANG Z. , QIAN Y. , J. Solid State Chem. 2001, 159, 170.
- [ 19 ] MATSUBAYASHI N. , SHIMADA H. , IMAMURA M. , YOSHIMURA Y. , NISHIJIMA A. , CALAIS C. , GEANTET C. , J. Synchrotron Rad. , 1999, 6, 428 – 429
- [ 20 ] LEDENTU V. , DONG W. , SAUTET P. , J. Amer. Chem. Soc. , 2000, 122, 1796 – 1801
- [ 21 ] GAJARDO P. , GRANGE P. , DELMON B. , J. Catal. , 1980, 66, 469.
- [ 22 ] SCHUIT G.C.A. , GATES B.C. , AIChE , 1973, 19, 417.
- [ 23 ] LOJACONO M. , CIMINO A. , SCHUIT G.C.A. , Gaz Chim. Ital. , 1973, 103, 1281.
- [ 24 ] DELANNAY F. , GAJARDO P. , GRANGE P. , J. de Microscopie et de Spectroscopie Electronique, 1978, 3, 411.
- [ 25 ] DELANNAY F. , GAJARDO P. , GRANGE P. , DELMON B. , J. Chem. Soc. , Faraday Trans. I, 1980, 76, 988.

- [ 26 ] DELANNAY F. , Catal. Rev. , Sci. Eng. , 1980, **22**, 141.
- [ 27 ] MASSOTH F.E. , J. Catal. , 1975, **36**, 164.
- [ 28 ] MITCHELL P.C.H. , TRIFIRO F. , J. Catal. , 1974, **33**, 350.
- [ 29 ] CARVER J.C. , GOETSCH D.A. , 186 th A.C.S. Nat; Meet. , Abstract Coll. , 92.
- [ 30 ] HAGENBACH C. , COURTY P. , DELMON B. , J. Catal. , 1971, **23**, 259.
- [ 31 ] CANDIA R. , CLAUSEN B.S. , TOPSOE H. , Bull. Soc. Chim. Belg. , 1981, **90**, 1225.
- [ 32 ] FARRAGHER A.L. , COSSEE P. , In Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Congress on Catalysis ( Edited by HIGHTOWER J.W. ). Elsevier, Amsterdam (1973).
- [ 33 ] DELMON B. , Am. Chem. Soc. , Div. Pet. Chem. , 1977, 503.
- [ 34 ] TOPSOE H. , CLAUSEN B.S. , CANDIA R. , WIVEL C. , MORUP S. , J. Catal. , 1981, **68**, 433.
- [ 35 ] TOPSOE H. , CLAUSEN B.S. , CANDIA R. , WIVEL C. , MORUP S. , J. Catal. , 1981, **68**, 453.
- [ 36 ] KALTHOD D.G. , WELLER S.W. , J. Catal. , 1985, **95**, 455.
- [ 37 ] KRUSS G. , Liebig's Ann. , 1884, **225**, 1.
- [ 38 ] BREYSSE M. , FRETU R. , LACROIX M. , VRINAT M. , React. Kinet. Lett. , 1984, **26**, 97.

- [ 39 ] VAN PARIJS I.A. , FROMENT G.F. , *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* , 1986, **25**, 431-436.
- [ 40 ] 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.
- [ 41 ] KONINGS A.J.A. , BRENTJENS W.L.J. , KONINGSBERGER D.C. , DE BEER V.H.J. , *J. Catal.* , 1981, **67**, 145-158.
- [ 42 ] NIKISHENKO S.B. , SLINKIN A.A. , ANTOSHIN G.V. , MINACHEV Kh. M. , NEVEDOV B.K. , *Kinet. Katal.* , 1982, **23**(4), 829-832.
- [ 43 ] KRAUS J. , ZDRAZIL M. , *React. Kinet. Catal. Lett.* , 1977, **6**, 475.
- [ 44 ] MASSOTH F.E. , *Adv. Catal.* , 1978, **27**, 265.
- [ 45 ] MASSOTH F.E. , MURALIDHAR G. , 'Proceedings, Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum,' ( BARRY H.F. , MITCHELL P.C.H. Eds. ) , p. 343, Ann Arbor, Michigan, 1982.
- [ 46 ] DUFAUX M. , CHE M. , NACCACHE C. , *J. Chim. Phys.* , 1970, **67**, 527.
- [ 47 ] DE BEER V.H.J. , SCHUIT G.C.A. , *Preparation of catalists* ( DELMON B. , JACOBS P.A. , PONCELET G., Eds. ) Elsevier, Amsterdam 1976, p. 343.
- [ 48 ] GRANGE P. , *Catal. Rev. , Sci. Eng.* , 1980, **21**, 135.

- [ 49 ] VOORHOEVE R.J.H. , STUIVER J.C.M. , J. Catal. , 1971 , **23**, 243.
- [ 50 ] TOPSOE H. , CLAUSEN B.S. , Catal. Rev. , Sci. Eng. , 1984, **26**, 395.
- [ 51 ] CLAUSEN B.S. , TOPSOE H. , CANDIA R. , VILLADSEN J., LENGELER B., ALS-NIELSEN J. , CHRISTENSEN F.J. , J. Phys. Chem. , 1981, **85**, 3868.
- [ 52 ] ARRIETA J.S. , Ph. D. Dissertation, Standford University, 1974.
- [ 53 ] KOCHUBEI D.I. , KOZLOV M.A. , ZAMAREV K.I. , BURMISTROV V.A. , STARTSEV A.N. , YERMAKOV Y.I. , Appl. Catal. , 1985, **14**, 23.
- [ 54 ] BURCH B. , COLLINS A. , Appl. Catal. , 1985, **17**, 273.
- [ 55 ] BURCH B. , COLLINS A. , Appl. Catal. , 1985, **18**, 373.
- [ 56 ] BOUDART M. , ARRIETA J.S. , DALLA BETTA R. , J. Am. Chem. Soc. , 1983, **105**, 6501.
- [ 57 ] YERMAKOV Y.I. , STARTSEV A.N. , BURMISTROV V.A. , Appl. Catal. , 1984, **11**, 1.
- [ 58 ] KASZELAN S., TOULHOAT H., GRIMBLOT J., BONNELLE J.P., C. R. Acad. Sc. Paris, Série II, 1984, **299**, 289.
- [ 59 ] SORENSEN O. , CLAUSEN B.S. , CANDIA R. , TOPSOE H. , Appl. Catal. , 1985, **13**, 363.
- [ 60 ] TOPSOE H. , SORENSEN O. , CLAUSEN B.S. , CANDIA R. , Bull. Soc. Chim. Belg. , 1984, **93**, 727.

- [ 61 ] DELMON B. , Chemistry and Uses of Molybdenum, ( BARRY H.F. , MITCHELL P.C.H. Eds. ) , Climax Molybdenum Co. , Ann Arbor, Michigan, 1979, p. 73.
- [ 62 ] SCHUIT G.C.A. , Int. J. Quant. Chem. , 1977 , 24, 43.
- [ 63 ] ZDRAZIL M. , Appl. Catal. , 1982, 4, 107.
- [ 64 ] ZDRAZIL M. , SEDLACEK J. , Collect. Czech. Chem. Commun. , 1977, 42, 3133.
- [ 65 ] DUBEN A.J. , J. Chem. Phys. , 1978, 82, 348.
- [ 66 ] RUETTE F. , LUDENA E.V. , J. Catal. , 1981, 67, 266.
- [ 67 ] NIKISHENKO S.B., SLINKIN A.A., ANTOSHIN G.V., MINACHEV Kh. M., NEFEVEDOV B.K., 'Proceedings, Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum,' ( BARRY H.F. , MITCHELL P.C.H. Eds. ) , p. 51, Ann Arbor, Michigan, 1982.
- [ 68 ] GUDKOV B. , GAYDA N.A. , BERANEK L. , Collect. Czech. Chem. Commun. , 1984, 49, 2400.
- [ 69 ] NESHEV N., VLADOV C. , PETROV L., SHOPOV D., Z. Phys. Chem. Neue Folge, 1983, 136, 231-241.
- [ 70 ] JOFFRE J. , LERNER D. A. , GENESTE P. , Bull. Soc. Chim. Belg. , 1984, 93 , 831.
- [ 71 ] JOFFRE J. , GENESTE P. , LERNER D. A. , J. Catal. , 1986, 97 , 543.
- [ 72 ] CANET D. , Précis de mécanique quantique. Dunod, Paris, 1999

- [ 73 ] DAVID SHERRILL C. , School of Chemistry and Biochemistry,  
Georgia Institute of Technology, June 2000
- [ 74 ] MCWEENY R., SUTCLIFFE B. , Method of molecular quantum  
mechanics. , Academic Press, London 1969
- [ 75 ] RIVAIL J. L. , Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes.  
InterEditions/Editions du CNRS, Paris, 1994
- [ 76 ] CHAQUIN T. , Pratique de la Chimie Théorique, InterEditions, 1995
- [ 77 ] MELIUS C. F. , and GODDARD W. A. , Phys. Rev. 1974, A10,  
1528
- [ 78 ] KAHN L. R., BAYBUTT P. and TRUHLAR D. G. , J. Chem. Phys.  
1976, 65, 3826
- [ 79 ] BECKE A. D., J. Chem. Phys., 98 ( 1993 ) 5648.
- [ 80 ] LEE C., YANG W., PARR R. G., Phys. Rev., B. 37( 1980 ) 785.
- [ 81 ] SUMMERVILLE R. H. , HOFFMANN R. , J. Am. Chem. Soc. 1976,  
98 , 7240.
- [ 82 ] MINKINE V. , SIMKINE B. , MINAEV R. , ' Théorie de la structure  
moléculaire', Mir, Moscou, 1982.
- [ 83 ] KUBACEK P. , HOFFMANN R. , J. Am. Chem. Soc. 1981, 103 ,  
4320.
- [ 84 ] JORGENSEN W. L., SALEM L., " The Organic Chemist's Book of  
Orbitals ", Academic Press, New York and London 1973.

- [ 85 ] WRIGHT C.J. , SAMPSON C. , FRASER D. , MOYES R.B. ,  
WELLS P.B. , RICKEL C. , J. Chem. , Soc. Faraday Trans. , 1980, 1,  
1528.
- [ 86 ] HAY P. J. and WADT W. R., J. Chem. Phys., 82 ( 1985 ) 470.
- [ 87 ] CSIZMADIA I.G. , ' Theory and Practice of MO calculations ' ,  
Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [ 88 ] Richardson J.W. , Nieuwpoort W.C. , Powell R.R. , Edgell W.F. J.  
Chem. Phys. 1962, 36, 1057.
- [ 89 ] DESTRIAU M. , DORTHE G. , BEN-AIN R. , Cinétique et dynamique  
chimiques., Edition Technip, Paris, pp. 127,128, 1981.

## Deuxième Partie

Etude par la méthode EHT de mécanismes  
d'élimination d'hétéroatome de molécules  
soufrées et azotées.

## Chapitre 2 : Applications aux molécules du pyrrole et du parahydrazine

Etude théorique de l'adsorption et de la désazotation du pyrrole et du parahydrazine sur un site à trois vacances à base de molybdène de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ .

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

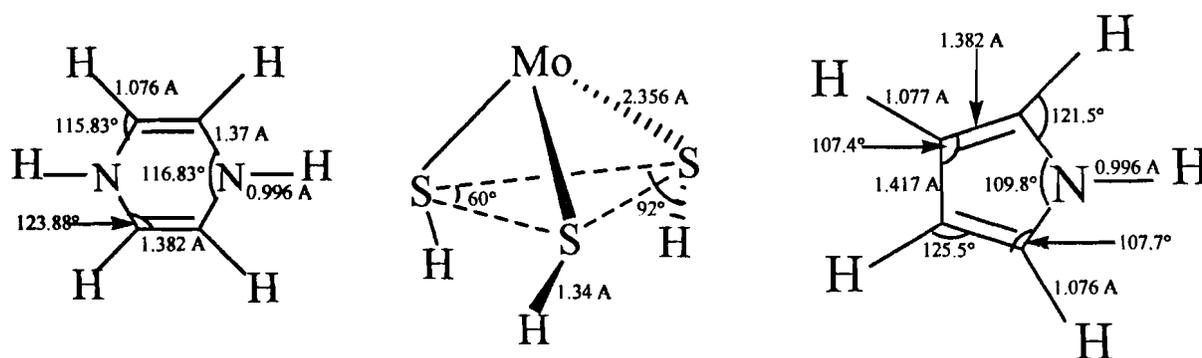
### Summary

The mechanism of catalytic treatment of heteroaromatic molecules such as the pyrrole and the parahydrazine is characterized by two steps. It's a matter of the adsorption followed by the elimination of nitrogen. Taking into account the flat form of those molecules and the presence of one hydrogen atom on their nitrogen atom, their vertical adsorption by the nitrogen is impossible. It's the flat adsorption by the nitrogen atom which has been considered. From that initial geometry, a revolvment of molecules around N-C and N-H bonds of  $10^\circ$  on one hand and of  $20^\circ$  on the other hand, has led to falling or augmentation of the

energy system as far as these studied molecules are considered. Those results have brought the proof that the adsorption of some molecules on real catalytic sites occurs probably by an optimisation of the geometry of the complex formed by the molecule and the catalyst.

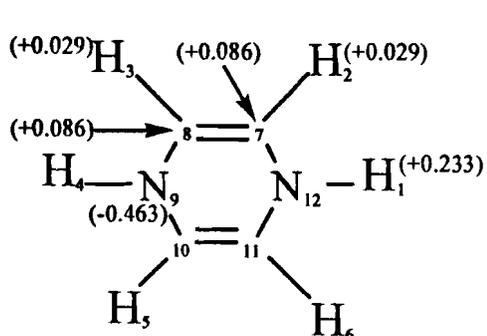
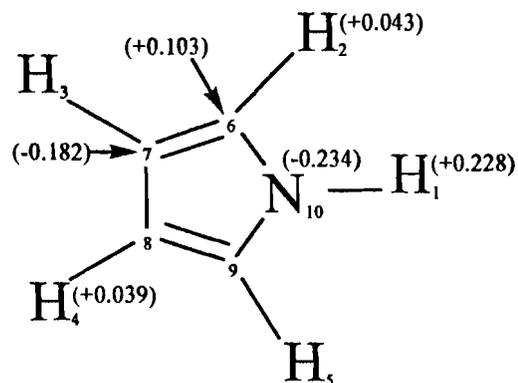
As far as the desazotation is concerned, the results have shown that the breaking of carbon-nitrogen bond is more difficult to carry out in the pyrrole than in the parahydrazine on that kind of catalytic site.

**Key words :** Extended Hückel Theory, Pyrrole, Parahydrazine, Adsorption, Désazotation, Hydrogénolyse.

Parahydrazine [5, 6]Site catalytique [7]Pyrrole [5]Figure 2.1 : géométries des molécules

### 2.3 Résultats des calculs sur le pyrrole et le parahydrazine

Les résultats sont relatifs à la répartition des charges nettes sur les différents atomes. Sur les figures 2.2 et 2.3 est donnée la répartition des charges dans ces deux molécules.

Figure 2.2 : Répartition des charges nettes dans la molécule du pyrroleFigure 2.3 : Répartition des charges nettes dans la molécule du parahydrazine

## 2.1 Introduction

L'adsorption et la désazotation du pyrrole et du parahydrazine ont été effectuées sur le site catalytique à base de molybdène à trois vacances de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  [1, 2]. C'est l'adsorption horizontale par l'azote qui a été réalisée. En maintenant la structure du site fixe nous avons essayé de voir s'il n'est pas possible d'optimiser la géométrie du complexe formé par la molécule réactive et le site en repositionnant les différents atomes de la molécule autres que l'atome d'azote adsorbé. Les résultats des calculs doivent permettre de comprendre quelque peu la différence de comportement entre les molécules aromatiques azotées en ce qui concerne la rupture de la liaison carbone-azote, au vu des résultats d'hydrodénitrogénéation d'un certain nombre de molécules aromatiques azotées publiés dans la littérature [3,4].

## 2.2 Paramètres géométriques des molécules

Les paramètres géométriques des molécules et du site tirés de la littérature, sont donnés figure 2.1

Ces résultats montrent pour ces deux molécules azotées que l'atome d'azote est électroniquement plus dense que les autres atomes et qu'il demeure par conséquent le centre le plus favorable à une attaque électrophile. C'est ce qui a été réalisé avec l'acide de Lewis  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ , site à trois vacances anioniques à base de molybdène, dans le cadre de l'adsorption du pyrrole et du parahydrazine.

### 2.3.1 Influence du facteur géométrique sur l'adsorption du Pyrrole et du parahydrazine

Une attaque verticale sur l'azote, suivant l'axe de symétrie de la molécule, n'est pas possible du fait de la présence de l'atome d'hydrogène qu'il porte. C'est une attaque latérale qui a été réalisée. Dans le but d'optimiser la géométrie du complexe composé de la molécule et du cluster  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ , un réarrangement des atomes de chacun des réactifs, excepté l'atome d'azote sur lequel l'attaque a lieu, a été envisagé. Cela est d'autant plus probable qu'un système déformable a toujours naturellement tendance à se réorganiser de façon interne pour minimiser son énergie et devenir plus stable. L'axe OZ étant l'axe de symétrie des molécules, l'approche a consisté à plier autour de l'atome d'azote, suivant l'axe OX, chaque molécule d'un angle  $+\theta$  du côté du cycle aromatique et  $-\theta$  du côté de l'atome d'hydrogène porté par l'azote. Les valeurs choisies sont 0, 10 et 20°.

Au-delà de  $20^\circ$  le complexe devient instable. La figure 2.4 représente les complexes formés par le pyrrole et la parahydrazine avec le site catalytique.

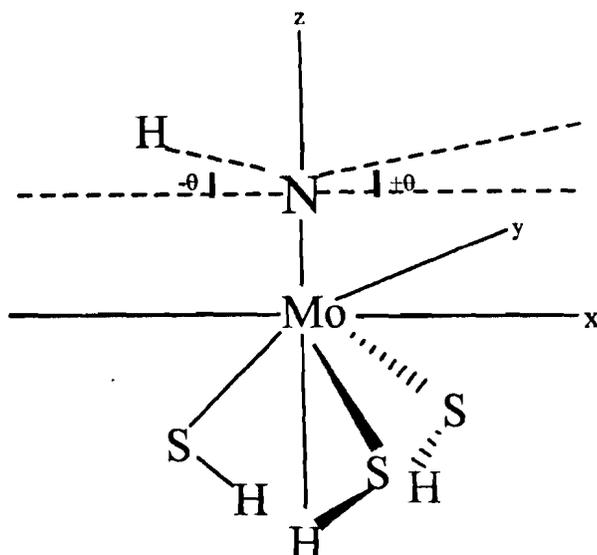


Figure 2.4 : Géométrie d'adsorption du pyrrole et de la parahydrazine sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$

Les résultats obtenus et représentés sur la figure 2.5 montrent qu'entre 1.9 et 2.3Å, domaine de valeurs proches de la longueur de la liaison Mo-N [8], l'énergie du complexe pyrrole-site n'a pas le même signe entre 0 et  $20^\circ$ . On observe, en effet, à 1.9 Å, une bonne stabilité dudit complexe. Cette stabilité diminue de 0 à  $20^\circ$ . A 2.1 et 2.3 Å l'énergie d'interaction entre le réactif et le site étant positive, le complexe formé est instable d'où une faible probabilité de formation dudit complexe dans ces conditions. En ce qui concerne le parahydrazine (figure 2.6), la stabilité du complexe réactif-site est bonne autour

de  $10^\circ$  pour  $1.9 \text{ \AA}$ . A  $0^\circ$  et  $20^\circ$  on observe une légère stabilité dudit complexe pour  $2.1 \text{ \AA}$ .

Au total, sur la base de ces résultats, il apparaît que la géométrie d'adsorption la plus probable du pyrrole est celle pour laquelle  $\theta$  est proche de  $0^\circ$  avec une distance Mo-N de  $1.9 \text{ \AA}$ , tandis que celle du parahydrazine est obtenue toujours à la distance de  $1.9 \text{ \AA}$  avec des valeurs de  $\theta$  proches de  $10^\circ$ .

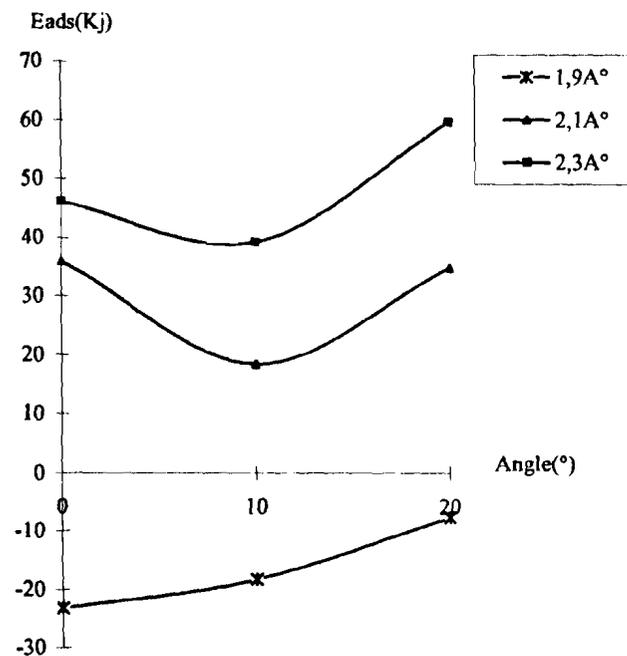


Figure 2.5 : Adsorption du pyrrole sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$

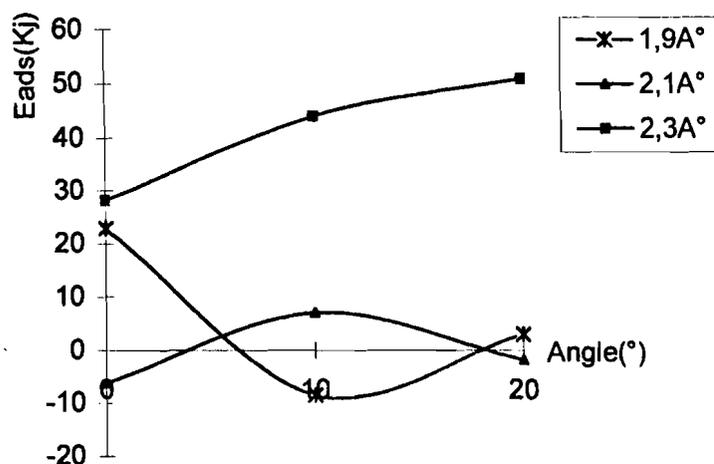


Figure 2.6 : Adsorption du parahydrazine sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$

Pour étudier le mouvement des électrons au cours de l'approche de la molécule du site catalytique au niveau de l'atome de molybdène, de l'atome d'azote sur lequel a lieu l'attaque et du carbone  $\alpha$ , des calculs relatifs à l'occupation des O.A des trois atomes ont été faits pour chacune des deux molécules entre 1.5 et 3Å . Les résultats de ces calculs ont été représentés sur les figures 2.7 et 2.8.

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

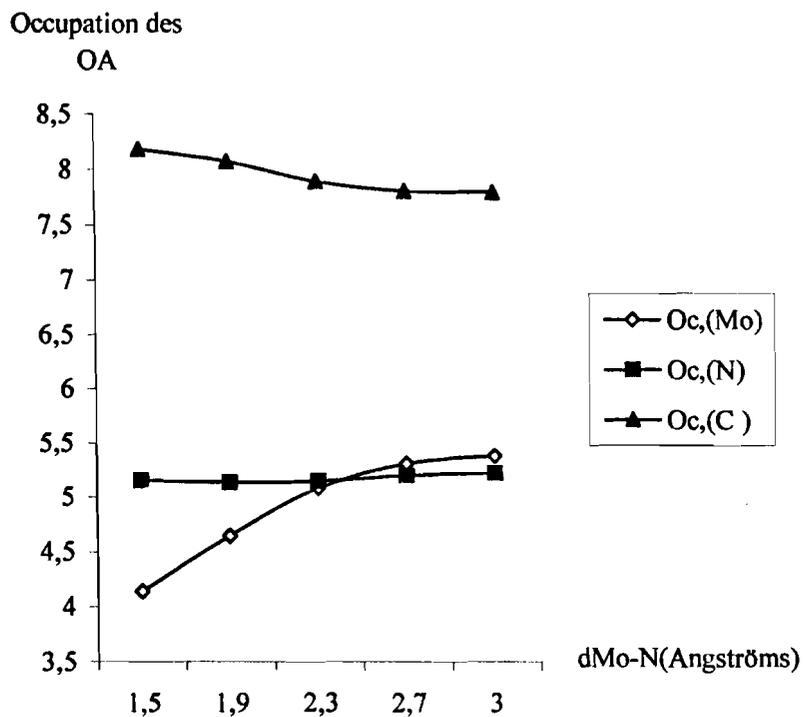


Figure 2.7 : Courbes d'occupation des OA dans le pyrrole

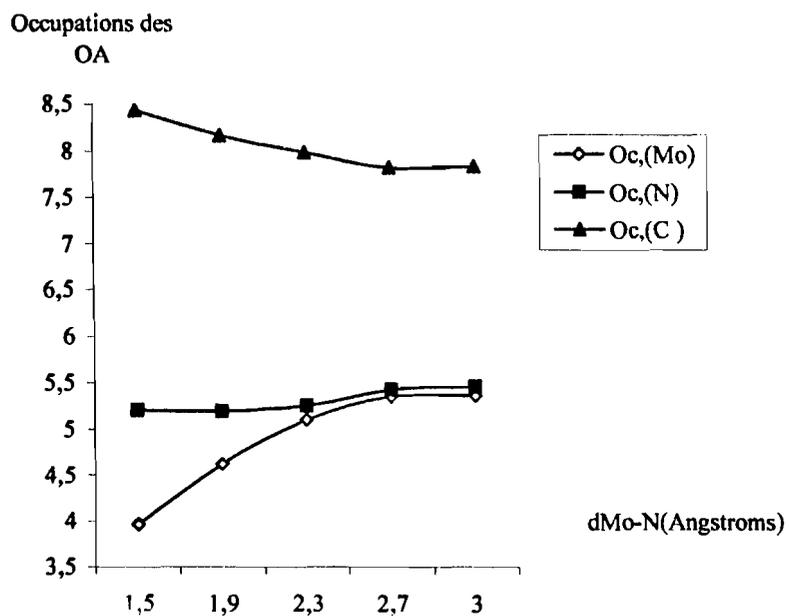


Figure 2.8 : Courbes d'occupation des OA dans le parahydrazine

### 2.3.2 Désazotation du pyrrole et du parahydrazine

La modélisation de l'élimination d'hétéroatomes de molécules aromatiques, c'est à dire la rupture de la liaison carbone-hétéroatome, sans l'intervention d'hydrogène a été proposée par des auteurs tels que Lipsch J. M. J., D. C. Mc Culloch et T. Okuhara et al. [9-12] et Joffre et al. [8]. Les premiers ont notamment étudié la désulfuration du thiophène aboutissant à la formation du butadiène sans l'hydrogénation préalable du cycle. Pour ce qui concerne le modèle de Joffre et al., il consiste à maintenir l'hétéroatome à une distance fixe du molybdène contenu dans le site et à éloigner le reste de la molécule du réactif suivant l'axe OZ jusqu'à la rupture de la liaison carbone-hétéroatome. C'est ce qui a été réalisé avec le pyrrole et le parahydrazine sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ . La distance N-Mo choisie proche de la longueur de la liaison molybdène-azote était de 1.9Å. En ce qui concerne le pyrrole, les résultats montrent qu'à 0°, la rupture de la liaison  $\text{C}_\alpha\text{-N}$  paraît plus difficile à obtenir qu'à 10 et 20°. Pour ce qui est du parahydrazine, la perte du premier atome d'azote met en jeu une énergie d'activation plus faible à 20 et 0° qu'à 10°. D'après les profils énergétiques obtenus (Figures 2.9 et 2.10) les énergies d'activation relatives à l'hydrogénolyse de la liaison  $\text{C}_\alpha\text{-N}$  sont d'environ 185 et 129  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le pyrrole et le parahydrazine, respectivement. Pour la même molécule de pyrrole dans une géométrie horizontale à 0°, l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison

$C_{\alpha}-N$  est d'environ  $232 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ce qui donne par rapport à  $10^{\circ}$  un écart de  $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , quantité qui est loin d'être négligeable. Ceci montre que la rupture de la liaison  $C_{\alpha}-N$  est d'autant plus facile à obtenir que l'énergie d'adsorption sur le site catalytique est plus basse.

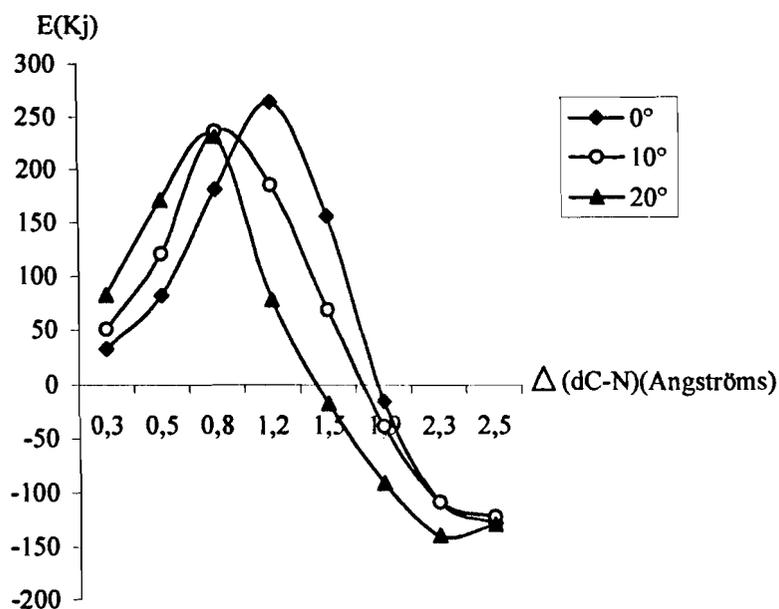


Figure 2.9 : Désazotation du pyrrole sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$

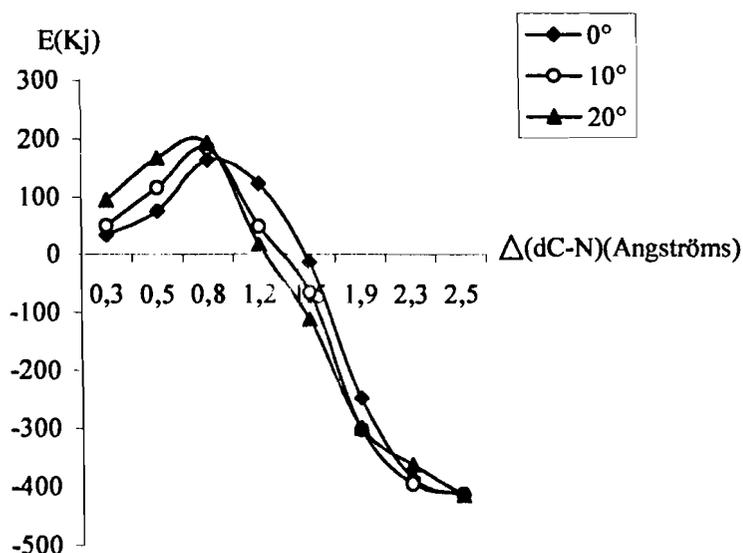


Figure 2.10 : Désazotation du parahydrazine sur site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$

## 2.4 Conclusion

L'étude de l'adsorption et de la désazotation du pyrrole et du parahydrazine sur un site catalytique à base de molybdène à trois vacances de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  de Joffre a permis de comprendre qu'une molécule aromatique azotée, lorsqu'elle est adsorbée horizontalement par l'azote, avant qu'elle ne se sépare de l'azote adsorbé, forme avec le site un complexe stable. L'exemple du pyrrole et celui du parahydrazine ont donné une bonne illustration de la réorganisation interne du complexe réactif-catalyseur suivant des géométries propres à chaque composé impliqué dans la réaction. Ceci vient tout simplement du fait qu'il est plus difficile de détruire un système plus stable qu'un système moins stable. Les résultats obtenus en ce qui concerne la désazotation ont montré que meilleure est l'adsorption, difficile est la rupture de la liaison  $\text{C}_\alpha\text{-N}$ . La différence de comportement entre le pyrrole et le parahydrazine met en évidence un fait bien connu sur le plan expérimental. En effet, en présence d'un même catalyseur, l'hydrogénolyse carbone-hétéroatome dans un cycle aromatique azoté, oxygéné ou soufré ne donne pas des résultats identiques d'une molécule à une autre surtout lorsqu'on étudie la cinétique des réactions d'hydrotraitement catalytique [4].

**BIBLIOGRAPHIE**

- [ 1 ] MENSAH J.B., J. Soc. Ouest Afr. Chim. ( 2000 ) 009, 127-134
- [ 2 ] Communication : 5èmes Journées Annuelles de la SOACHIM, Niamey, 02-09 Août 1999
- [ 3 ] KWART H., KATZER J. et HORGAN J. , J. Phys. Chem. , ( 1982 ), 86, 2641
- [ 4 ] SAINT-ANDRE C., Thèse de Doctorat, Montpellier, 1986
- [ 5 ] CORDELL F. R. and BOGGS J. E . , J. Mol. Struct. ( 1981), 85 , 163-178
- [ 6 ] BAK B. , HANSEN-NYGAAR L. , RASTRUP-ANDERSEN J. , J. Mol. Spect. (1958), 2 , 361
- [ 7 ] YOFFE A . D. Chem. Soc . Rev . , ( 1976), 5 , 51
- [ 8 ] JOFFRE J. , LERNER D. A. et GENESTE P. , Bull. Soc. Chim. Belg. , (1984), 93 , 831
- [ 9 ] GUILLEVIC J., Le MAROUILLE J. Y. et GRANDJEAN D., Acta Crystallographica, ( 1974) 30B, 114
- [ 10 ] LIPSCH J. M. G. et SCHUIT G. C. A. , J. Catal., ( 1969 ), 69, 179
- [ 11 ] McCULLOCH D. C. , Applied Industrial Catalysis, ( 1983 ), 1 , 69
- [ 12 ] OKUHARA T. TANAKA K., J. Catal., ( 1977 ), 48, 229

## Chapitre 3: Application à la molécules du 1,4 – dithin

Etude de l'adsorption et de la désulfuration de la molécule du 1,4–Dithin sur les sites théoriques à base de disulfure de molybdène de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  et  $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$ .

J. B. MENSAH, Y. G. ATOHOUN, L. O. OLATUNJI

### Summary

A comparative study of the adsorption and the desulphurization of 1,4–dithin molecule, supposed aromatic, has been carried out by means of EH calculations on  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  and  $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$  designated by site I and Site II, respectively. The results obtained have shown that the approach of the reactive molecule to the site leads to the more stable complex on the site II than on the site I, on the one hand, and that it's on the site which adsorbs the least that the desulphurization is possible, on the over hand. These results have underlined the complexity of the structure of the catalytic sites involved in the hydrotreating

reactions and have confirmed a well-known experimental fact according to which a too much adsorbed molecule inhibits the reaction on the site.

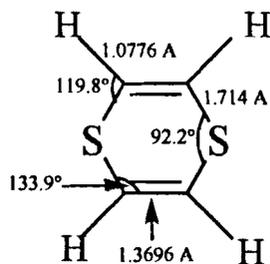
**Key words :** réactions d'hydrotraitement, sites catalytiques, modélisation, adsorption, désulfuration, inhibition, 1,4-dithin, Extended Hückel Theory (EHT), énergie d'interaction, hydrodésazotation, disulfure de molybdène, vacances anioniques, amines aromatiques, contours des OM, HDS, HDN.

### 3.1 Introduction

La structure des catalyseurs d'hydrotraitement a été largement étudiée et il est généralement admis que la phase active de ces catalyseurs à base de molybdène est constituée de couches de disulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$  dans lesquelles des atomes promoteurs comme le nickel (Ni), le cobalt (Co) sont incorporés [1–6]. Les sites  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ , à trois vacances (site I) [7, 8], ainsi que  $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$ , à cinq vacances (site II), ont été donc élaborés à partir de  $\text{MoS}_2$ . Sur ces deux types de site, l'adsorption et la désulfuration du 1,4-dithin ont été modélisées suivant une géométrie horizontale. Les résultats obtenus doivent contribuer à comprendre quelque peu le comportement des sites catalytiques à travers des transformations physico-chimiques probables dont ils peuvent être le siège lors des processus réactionnels de même que leur action spécifique sur les réactifs.

### 3.2 Paramètres géométriques de la molécule

En ce qui concerne les paramètres géométriques de la molécule, les valeurs utilisées, tirées également de la littérature, sont données figure 3.1

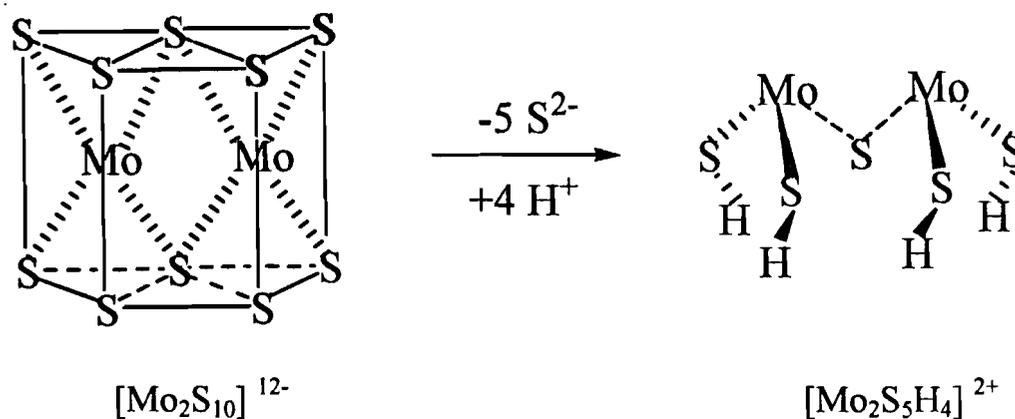


**Figure 3.1:** Molécule de 1,4–dithin [9, 10]

### 3.3 Modélisation du site

Le site catalytique à deux atomes de molybdène a été créé suivant le même modèle que celui ayant conduit à la mise au point des sites à deux et trois vacances respectivement notés  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  et  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  et modélisés par Joffre [7]. Le molybdène utilisé étant de nombre d'oxydation +IV, nous n'avons plus pris comme agrégat une partie du cristal de disulfure de molybdène contenant un seul atome de molybdène entouré de six atomes de soufre ( $\text{MoS}_6^{4-}$ ) mais un agrégat comportant deux atomes de molybdène distants de 3.648 Å et entourés de dix atomes de soufre ( $\text{Mo}_2\text{S}_{10}^{12-}$ ) répartis équitablement dans la couche supérieure et dans la couche de base. En enlevant les cinq atomes de soufre de la couche supérieure, on obtient un cluster à cinq lacunes anioniques de formule  $\text{Mo}_2\text{S}_5^{2-}$  dont la stabilisation nécessite l'apport de quatre protons sur les quatre atomes de soufre situés sur les deux arêtes opposées, dans le plan de base (schéma 3.1).

C'est ainsi qu'a été modélisé le site à cinq vacances à base de disulfure de molybdène de type  $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$ .



**Schéma 3.1 :** Modélisation du site II ( $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$ )

Ce type de site n'est pas le premier du genre à être modélisé pour expliquer certains mécanismes de réactions d'hydrotraitement. En effet, NESHEV N. et al. [11] ont prouvé par la méthode EHT que la plupart des réactions ont lieu sur des sites à base de molybdène de nombre d'oxydation +IV ( $\text{Mo}^{4+}$ ) lorsque le thiophène est adsorbé sur un ion simple et sur la paire  $\text{Mo}^{4+}-\text{Mo}^{6+}$  lorsque le thiophène est adsorbé sur deux ions molybdène. Pour ce qui concerne l'hydrodésazotation des amines aromatiques en présence d'oxyde de molybdène supporté sur l'alumine ( $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ) LEDOUX M. L. et al. [12] ont expliqué le mécanisme réactionnel en proposant l'adsorption horizontale de la molécule, adsorption dans laquelle deux atomes de molybdène ( $\text{Mo}_A$  et  $\text{Mo}_B$ ) plus ou

moins réduits sont impliqués. Tout commence par une adsorption dissociative de l'hydrogène sur le site selon le schéma 3.2

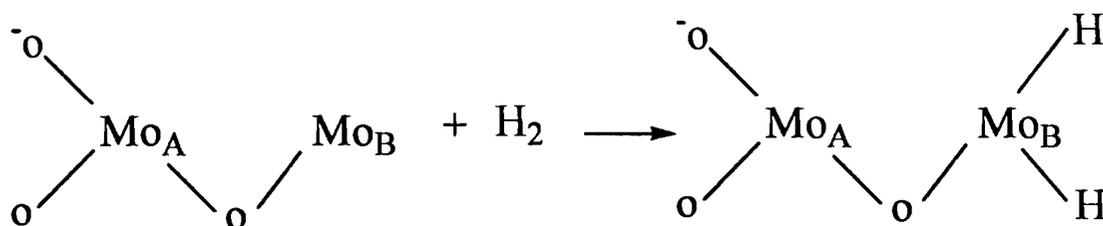


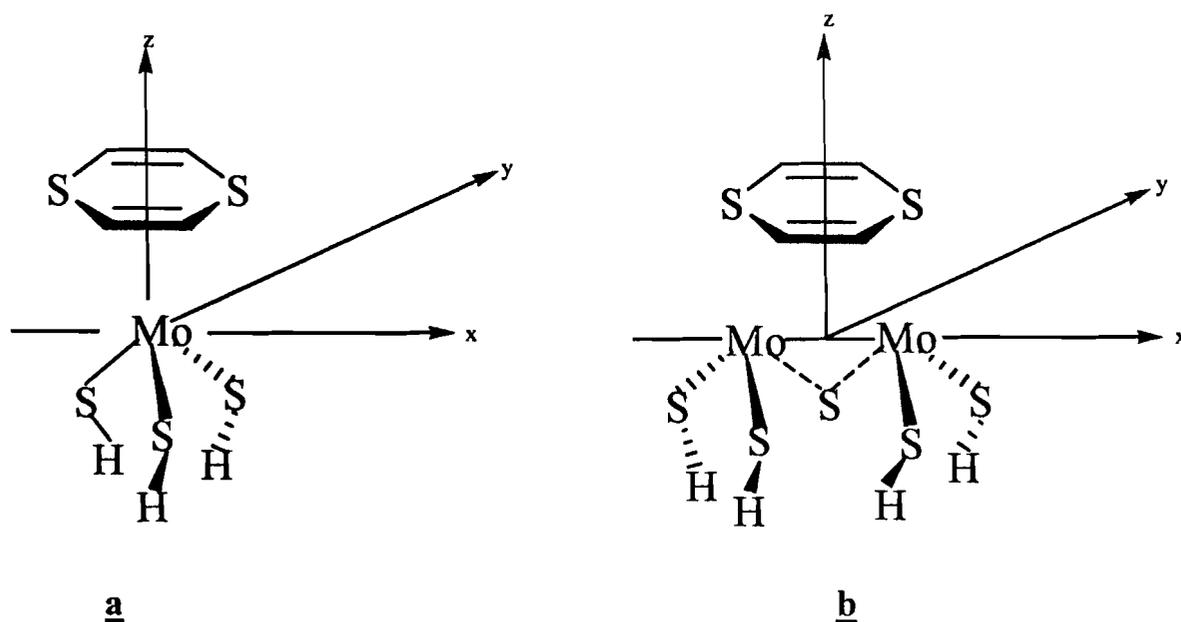
Schéma 3.2 : Site de réaction et adsorption dissociative de H<sub>2</sub>

Dans une publication ultérieure, LEDOUX M. L. [13] est allé plus loin dans l'étude du mécanisme d'HDN des amines aromatiques en supposant l'existence à la surface du catalyseur MoO<sub>3</sub>/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'un site constitué d'un atome Mo partiellement réduit (nombre d'oxydation inférieur à +VI), responsable de l'hydrogénation partielle de l'amine et d'un autre atome de Mo non réduit (nombre d'oxydation égal à +VI) responsable de l'hydrogénolyse. Enfin, pour expliquer le mécanisme d'HDS du thiophène, MASSOTH et al. [14] ont également proposé comme modèle de sites intervenant dans la réaction, deux atomes voisins de molybdène.

### 3.4 Adsorption et désulfuration du 1,4-dithin sur les sites I et II.

#### 3.4.1 Adsorption du 1,4-dithin : résultats et discussion

L'atome de molybdène est placé à l'origine des axes de coordonnées pour ce qui concerne le site I, quant au site II les deux atomes de molybdène sont situés sur l'axe x symétriquement par rapport à l'origine des axes de coordonnées. Les deux atomes de soufre de la molécule réactive du 1,4-dithin disposée parallèlement au plan xoy, sont portés par un axe de même direction que l'axe x. Cette molécule est déplacée le long de l'axe z qui passe par son centre de symétrie (figures 3.2-a et 3.2-b) et la variation de l'énergie d'interaction avec les sites I et II, en fonction de la distance, a été étudiée.



**Figure 3.2 :** Géométrie horizontale d'adsorption du 1,4-dithin sur : site I (a) ;  
site II (b)

Les profils énergétiques de l'adsorption sur les deux types de site sont représentés sur la figure 3.3

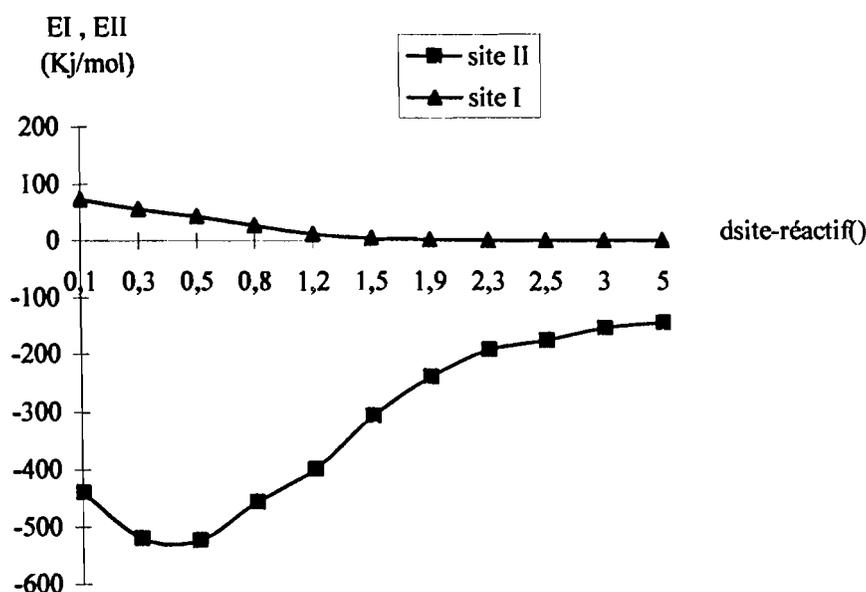
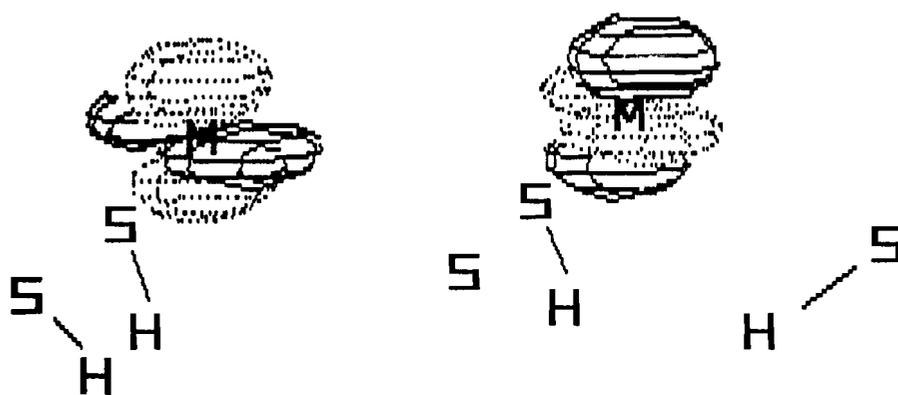


Figure 3.3 : Adsorption du 1,4-dithin sur les sites I et II

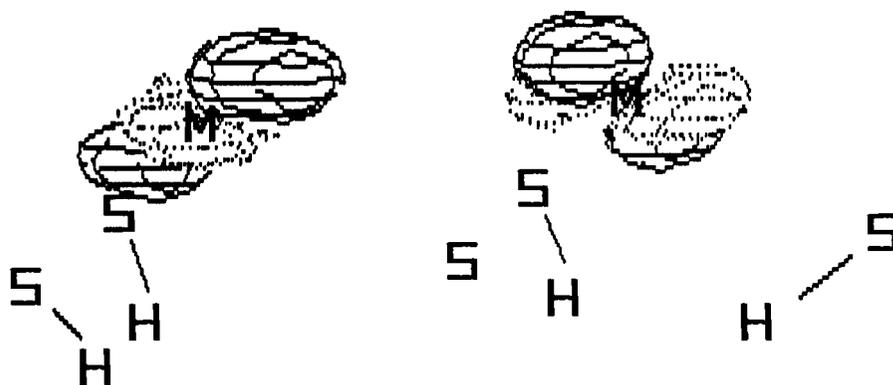
Entre 0.3 Å et 5 Å l'énergie d'interaction reste négative sur le site II contrairement au site I sur lequel l'énergie est positive et les plus faibles valeurs sur ce dernier site tendent vers zéro. Ces résultats obtenus montrent que  $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$  est un site plus favorable à l'adsorption du 1,4-dithin que le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ , lorsqu'on se place dans la zone des distances réactif-site réalistes (1.9 à 2.5 Å).

Les contours des orbitales moléculaires frontières que sont la plus basse orbitale vide (LUMO) et la plus haute orbitale occupée (HOMO) du cluster  $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$  et de la molécule du 1,4-dithin tracées sur la base des fonctions d'onde correspondantes (figures 3.4 et 3.5) ont permis de mieux comprendre le

comportement de la molécule sur le site II. En effet, sur l'échelle relative des énergies, les OM LUMO du cluster  $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$  et HOMO de la molécule du 1,4-dithin sont respectivement situées à  $-10.63$  et  $-10.60$  ev. La molécule jouant le rôle de donneur d'électrons et le site d'accepteur d'électrons, les deux OM précédentes, d'énergies comparables, doivent être celles qui entrent en interaction lors du processus d'adsorption. Cette hypothèse est d'autant plus probable que l'OM de la molécule est dominée par l'orbitale atomique  $p_z$  et celle du site par les orbitales atomiques  $d_z^2$  et  $d_{yz}$  et c'est ce qui a dû favoriser la très forte interaction entre le site II et la molécule du 1,4-dithin, suivant l'axe de symétrie du système, c'est à dire, l'axe z.

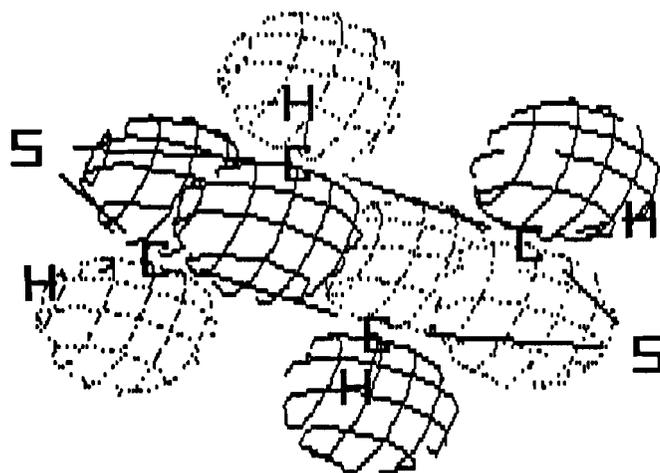
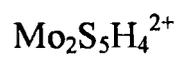


LUMO :  $-10.63$  ev

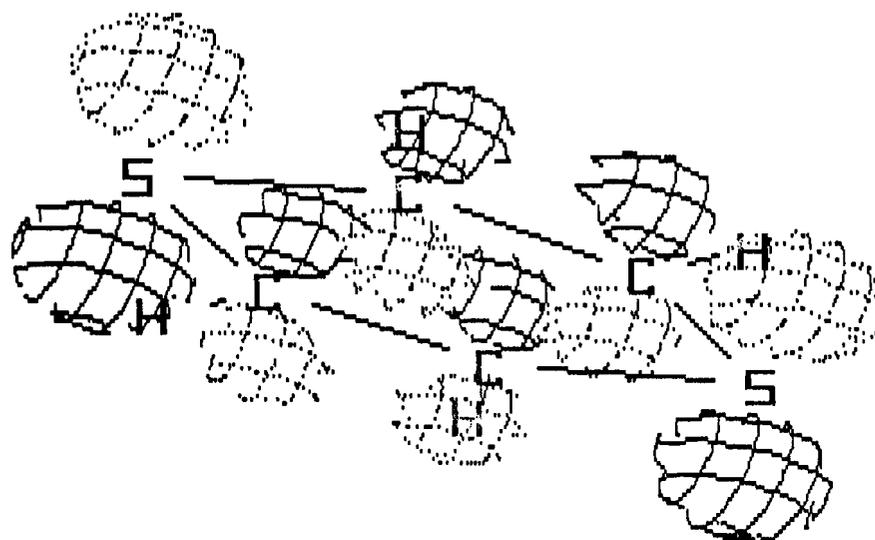


HOMO : -10.67 eV

Figure 3.4 : Contours des OM frontières ( LUMO et HOMO ) du cluster



LUMO : -8.18 eV



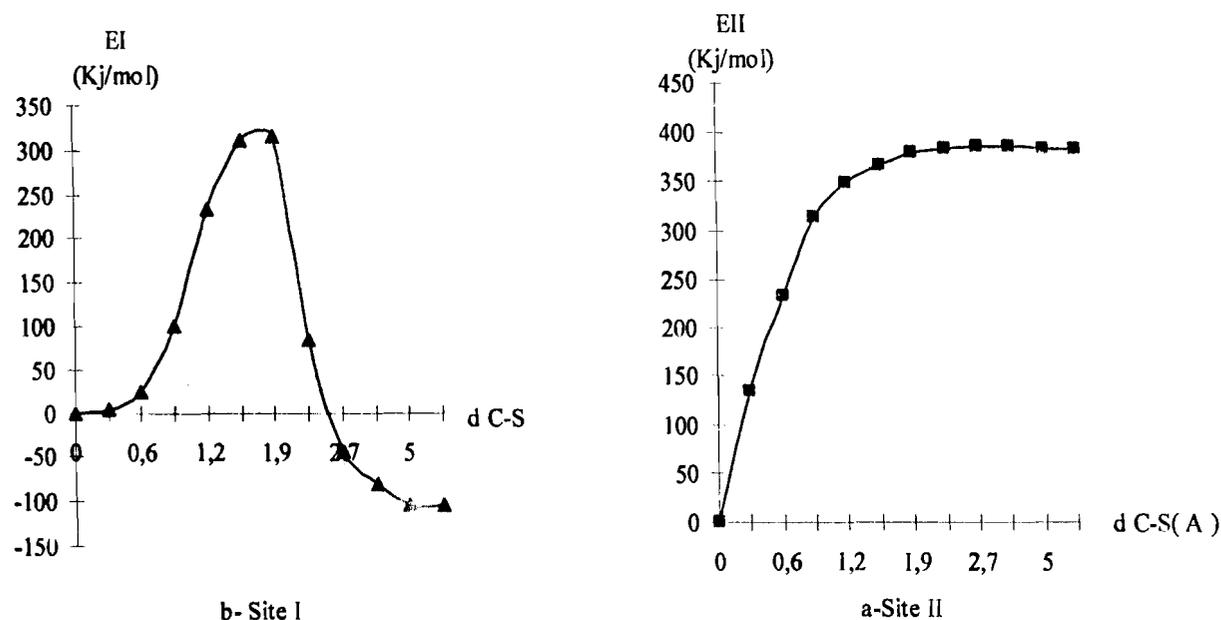
HOMO : -10.60 eV

**Figure 3.5 :** Contours des OM frontières (LUMO et HOMO) de la molécule du 1,4-dithin

### 3.4.2 Désulfuration du 1,4-dithin : résultats et discussions

A partir de 2.3 Å, distance proche de la longueur de la liaison Mo-S, nous avons procédé à l'étirement des liaisons S-C conformément au modèle de JOFFRE J. [7]. Sur le site II à cinq lacunes, la variation d'énergie du système se traduit par une courbe qui croît rapidement, atteint un palier et se stabilise (figure 3.6-a). Cette courbe ne présente pas de maximum, point de la courbe qui traduit la rupture probable des liaisons carbone-soufre. Elle traduit une fixation de la molécule sur le site ce qui empêche la séparation des atomes du soufre du

reste de la molécule, d'où la déstabilisation continue constatée. Sur le site I, le profil énergétique est tout autre. En effet on observe (figure 3.6-b) une courbe présentant un maximum aux environs de 1.9 Å où probablement la rupture des liaisons carbone-soufre se produit. Après la rupture de la liaison C-S au sommet de cette dernière courbe, le système se stabilise à grande distance, ce qui rend compte de la grande stabilité des produits issus de la désulfuration par rapport au complexe molécule-site de départ. Il apparaît alors clairement, sur la base de ces résultats, que le site I est un bon site d'hydrogénolyse contrairement au site II sur lequel ce processus ne semble pas possible du fait de son inhibition consécutive à la trop forte adsorption de la molécule du 1,4-dithin. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus expérimentalement lors d'expériences d'hydrodésulfuration de composés soufrés en présence de produits azotés comme la pyridine ou la pipéridine par exemple, expériences au cours desquelles les sites catalytiques sont inhibés par des bases de Lewis[15-17]. Ce phénomène se traduit par une très forte baisse du taux de conversion ou de la constante de vitesse de disparition du réactif. Ceci n'est que la conséquence d'une très forte attraction entre les acides de Lewis que sont les sites catalytiques et les produits azotés riches en électrons.



**Figure 3.6 :** Désulfuration du 1,4-dithin sur les deux sites catalytiques

### 3.5 Conclusion

Les résultats des calculs effectués sur les sites  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  (site I) et  $\text{Mo}_2\text{S}_5\text{H}_4^{2+}$  (site II) montrent qu'un site qui adsorbe le mieux n'est pas toujours celui qui est favorable au reste du processus réactionnel comme l'étape de l'hydrogénolyse, par exemple. Le fait que le site I qui adsorbe le moins participe efficacement à l'élimination du soufre par la rupture des liaisons C-S et que le

site II qui adsorbe le mieux ne désulfure pas du tout met une fois encore en exergue la complexité de la nature des sites catalytiques en confirmant par la même occasion le phénomène d'inhibition des sites catalytiques que des expériences d'hydrotraitement ont maintes fois mis en évidence. Comme aucun des deux sites ne remplit à la fois les deux fonctions que sont l'adsorption et la rupture des liaisons C-S, les sites favorables à la désulfuration de la molécule du 1,4-dithin seraient donc intermédiaires entre les sites I et II, c'est à dire des sites qui doivent moins adsorber que le site II et désulfurer comme le site I. Enfin ces résultats posent une fois de plus le problème toujours d'actualité en ce qui concerne la connaissance de la vraie nature des sites actifs présents à la surface des catalyseurs d'hydrotraitement, sites pour lesquels de nombreux travaux de recherche spécialisée doivent se poursuivre en vue de leur modélisation précise.

**Bibliographie**

- [1] PORTEFAIX J.L., BREYSSE M., CATTENOT M., FRETY R., LACROIX M., VRINAT M., Polyhedron, 5, 229-232, 1986.
- [2] ELTZNER W., BREYSSE M., LACROIX M., VRINAT M., Polyhedron, 5, 203-210, 1986.
- [3] VAN PARIJS I.A., FROMENT G.F., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 431-436, 1986.
- [4] 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., 35, 297-306, 1974.
- [5] KONINGS A.J.A., BRENTJENS W.L.J., KONINGS B.D.C., DE BEER V.H.J., J. Catal., 67, 145-158, 1981.
- [6] NIKISHENKO S.B., SLINKIN A.A., ANTOSHIN G.V., MINACHEV Kh. M., NEVEDOV B.K., Kinet. Katal., 23(4), 829-832, 1982.
- [7] JOFFRE J., Thèse de Doctorat, Montpellier, 55-80, 1986.
- [8] MENSAH J.B., J. Soc. Ouest Afr. Chim, 009, 127-134, 2000.
- [9] HESS Jr. B.A., SCHAAD L.J., J. Amer. Chem. Soc., 95, 3907-3912, 1973.
- [10] CORDELL F.R., BOGGS J.E., J. Mol. Struct., 85, 163-178., 1981
- [11] NESHEV N., PETROV L., SHOPOV D., Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd.136, S.231-241, 1983.

- [12] LEDOUX M.J., PUGES E.P., MAIRE G., J.Catal., 76, 285-293, 1982.
- [13] LEDOUX M.J., Appl. Catal., 9, 31-40, 1984.
- [14] MASSOTH F.E., J. Catal., 47, 300-315, 1977.
- [15] SATTERFIELD C.N., MODELL M., WILKENS J.A., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19, 154-160, 1980.
- [16] MENSAH F.J.B. Thèse de Doctorat, Montpellier, 49-50, 1987.
- [17] DESIKAN P., AMBERG C.H., Can. J. Chem., 42, 843-850, 1964.

## Chapitre 4 : Applications à la molécule du thiirène

### 4.1 Theoretical study of the catalytic desulphurization mechanism of thiirene and its methyl derivative

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

#### Abstract

The desulphurization process of compounds implicates two steps. The first step is the adsorption process on the catalytic site and the second, the breaking of the carbon-heteroatom bond leading to the heteroatom elimination. The adsorption process of thiirene have been studied and published in previous works. The results obtained on  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  and  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  have shown that the adsorption of this molecule was very good on the two and three anionic vacancies sites based on molybdenum. In the present study, we have carried out the adsorption according to vertical and horizontal geometries of thiirane, methylthiirene and methylthiirane, and the desulphurization of all these molecules including thiirene molecule. The results obtained have shown that, the desulphurization of

thiirene and its methyl derivate pass through the hydrogenation of the aromatic ring on the two types of catalytic sites.

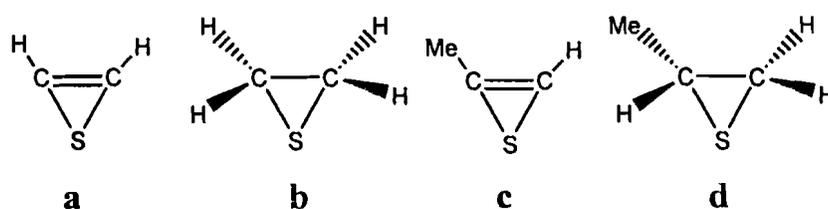
**Key words :** Catalytic site, Adsorption, Desulfurization, Thiirene, Icon8 program, PSI/77 program, QCPE

### 4.1.1 Introduction

In liquid fuels, one finds compounds like thiophene and its derivatives. In order to study the hydrodesulphurisation mechanism, thiophene is generally chosen as a representative molecule of sulphur compounds [1–7]. The behaviour of thiophene has already been studied on  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  and  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  sites modelised by Joffre [8] and so it was logical to use thiirene molecule (figure 4.1-a) to do the same study and see the behaviour of these two sites in presence of this molecule. Thus a theoretical study of the adsorption of thiirene has been carried out [9] and the results have shown that this molecule is very well adsorbed on the two types of sites according to vertical and horizontal geometries. In the present study we have submitted the thiirane (figure 4.1-b), the methylthiirene (figure 4.1-c) and the methylthiirane (figure 1d) to the same process before proceeding to their desulphurization behaviour in order to propose the sulphur atom elimination mechanism while studying methyl group influence on the thiirene molecule.

## 4.1.2 Geometric parameters of molecules

The distances and angles between the atoms in these molecules are taken from literature (figure 4.1) [8, 10] : C=C (1.382 Å) ; C-S (1.839 Å) ; C-H (1.09 Å) ; C-C (1.54 Å).

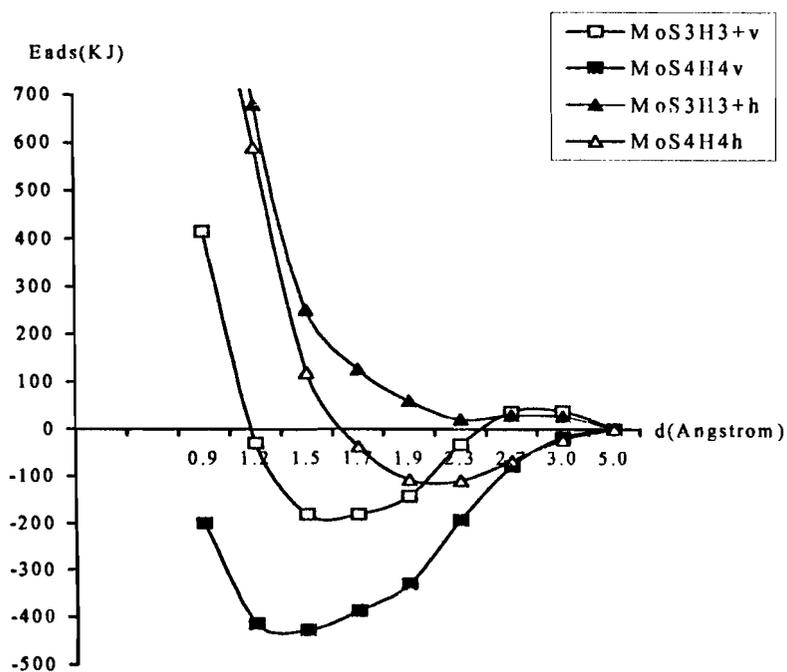


**Figure 4.1 :** Structural formulas of molecules : a- thiirene ; b- thiirane ;  
c- methylthiirene; d- methylthiirane

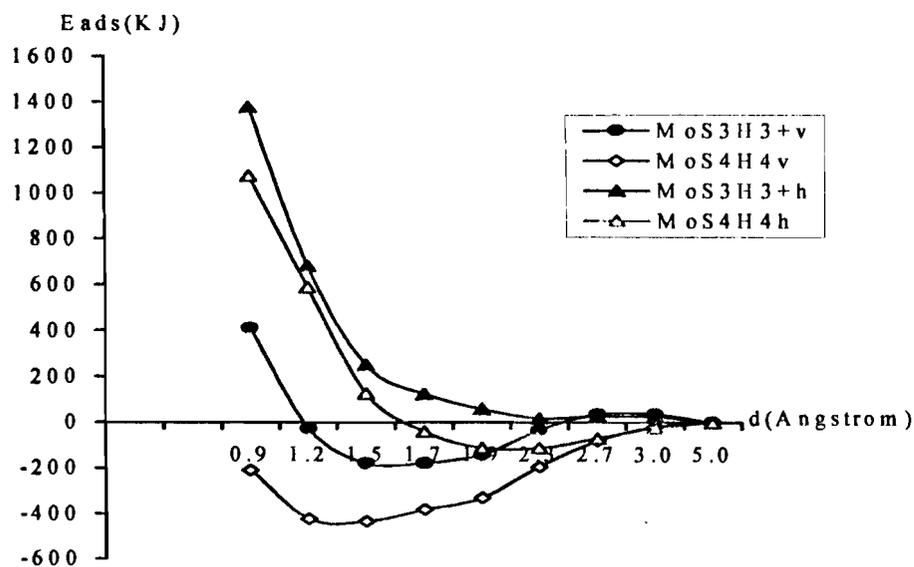
## 4.1.3 Results and discussions

### 4.1.3.1 Adsorption of molecules

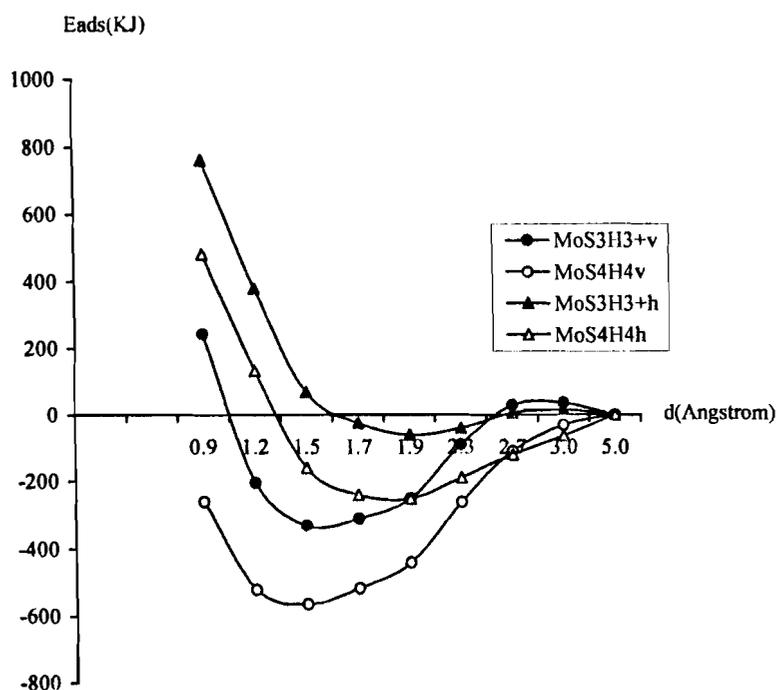
The adsorption of molecules was carried out through the S atom according to vertical and horizontal geometries. On the three anionic vacancies site, all the molecules are well adsorbed vertically. Concerning the horizontal adsorption on the same site, only the methylthiirene molecule is well adsorbed (figures 4.2–4.4).



**Figure 4.2 :** Adsorption of thiirane



**Figure 4.3 :** Adsorption of methylthiirane



**Figure 4.4 :** Adsorption of methylthiirene

On the curves of the four figures, some minima are at weak distances and must not be considered as stable complexes given that the length of the Mo-S bond cannot have such a length. The length of the Mo-S bond is about 2.3 Å, and we have proceeded to study complexes formed by the molecules and the sites, in calculating the bond populations between the two carbon atoms of the aromatic ring ( $C_1-C_2$ ), on the one hand, and between the S atom and each of the  $C_\alpha$  atoms, on the other hand. The adsorption energies have been correlated to enthalpies  $\Delta H$  (tables 4.1 and 4.2).

Table 4.1 Bond population (p) and "heat" of adsorption of molecules,  $\Delta H$ , onMoS<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> at 2.3Å

Molecules	p(C <sub>1</sub> -S)	p(C <sub>2</sub> -S)	p(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	p(Mo-S)	$\Delta H_{ads}$
<i>Vertical adsorption</i>					
Thiirene	0.415	0.415	1.147	0.754	-81.132
Methylthiirene	0.397	0.444	1.145	0.758	-88.958
Thiirane	0.546	0.546	0.592	0.686	-33.082
Methylthiirane	0.547	0.547	0.601	0.685	-32.610
<i>Horizontal adsorption</i>					
Thiirene	0.483	0.482	1.029	0.540	-54.475
Methylthiirene	0.449	0.505	1.136	0.553	-39.917
Thiirane	0.503	0.490	1.063	0.496	20.846
Methylthiirane	0.586	0.583	0.678	0.474	19.637

Table 4.2 Bond population (p) and "heat" of adsorption of molecules,  $\Delta H$ , onMoS<sub>4</sub>H<sub>4</sub> at 2.3Å

Molecules	p(C <sub>1</sub> -S)	p(C <sub>2</sub> -S)	p(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	p(Mo-S)	$\Delta H_{ads}$
<i>Vertical adsorption</i>					
Thiirene	0.489	0.489	1.150	0.775	-250.407
Methylthiirene	0.491	0.513	1.140	0.774	-260.895
Thiirane	0.572	0.572	0.613	0.715	-193.395
Methylthiirane	0.572	0.573	0.622	0.715	-194.310
<i>Horizontal adsorption</i>					
Thiirene	0.500	0.500	1.165	0.543	-186.165
Methylthiirene	0.488	0.517	1.171	0.548	-188.655
Thiirane	0.580	0.580	0.657	0.562	-109.758
Methylthiirane	0.579	0.577	0.666	0.565	-111.646

In studying tables 4.1 and 4.2, it can be seen that on  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  and  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  sites, vertically, and horizontally, the adsorption is proportional to the Mo–S bond population. The positive enthalpies of adsorption given by thiirane and methylthiirane on  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  are due to the weak population of the Mo–S bond.

As for the methylation of thiirene, the result describes the destruction of the bond population between the S-atom and the two  $\text{C}_\alpha$ -atoms. However, we notice that near the  $\text{C}_\alpha$ -atom substituted, the electronic population is denser than near the second  $\text{C}_\alpha$ -atom. All these results obtained are well illustrated by the contours of the molecular orbitals (figures 4.5–4.8).

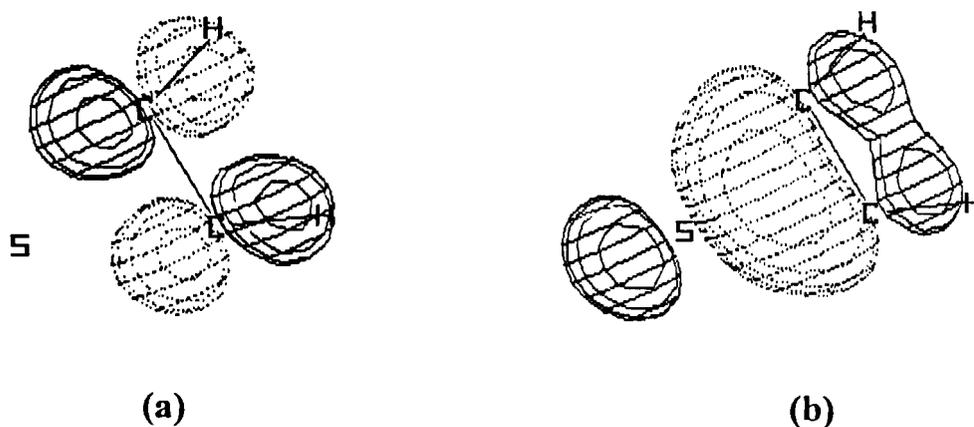


Figure 4.5 : Molecular orbitals of thiirene : a– LUMO (-8.5224 eV) ;

b– HOMO (-11.2933 eV)

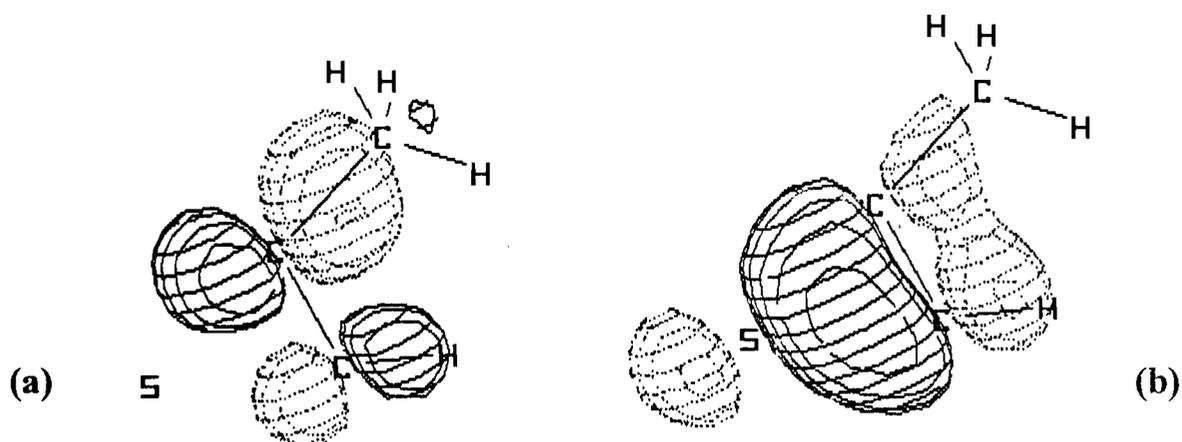
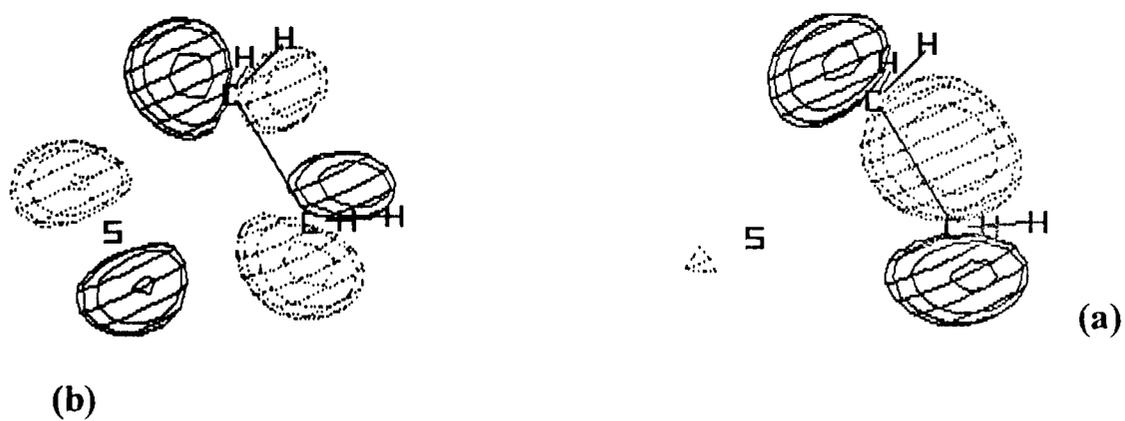


Figure 4.6 : Molecular orbitals of methylthiirene : a- LUMO (-7.7952 eV) ;

b- HOMO (-10.9373 eV)



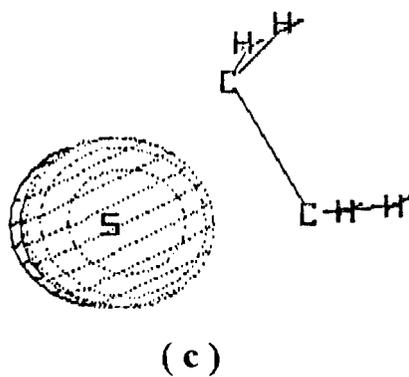
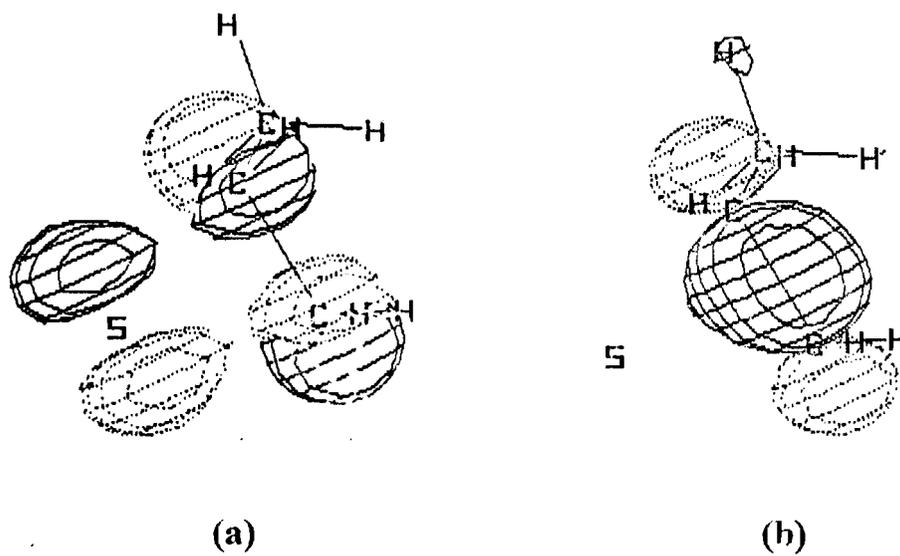
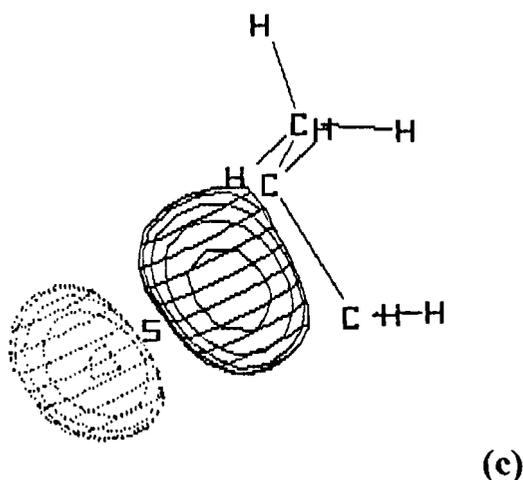


Figure 4.7 : Molecular orbitals of thiirane : a- LUMO (-6.6012 eV) ;

b- HOMO (-12.7978 eV) ; c- CM underneath of the HOMO (-12.8991 eV)





**Figure 4.8 :** Molecular orbitals of methylthiirane :

a- LUMO (-6.5781 eV); b- HOMO (-12.5226 eV);

c- OM underneath of the HOMO (-12.7965 eV)

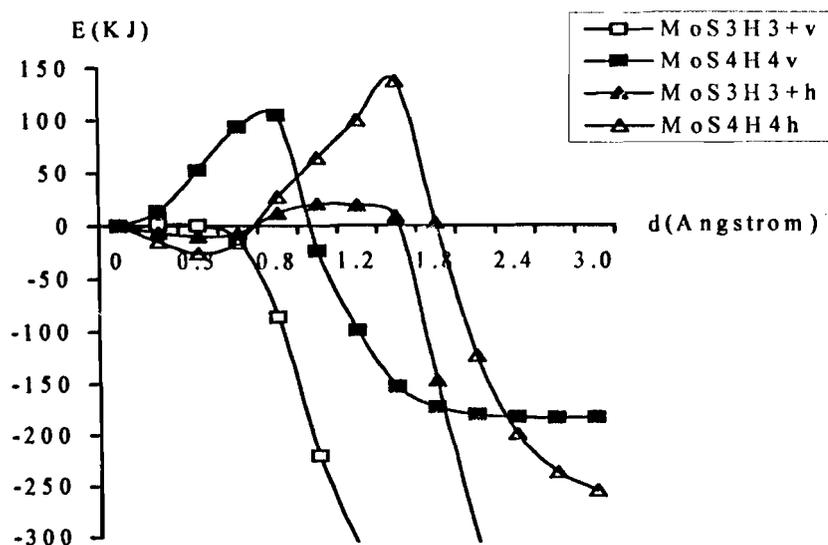
For example, the good adsorption of the thiirene or methylthiirene molecule is due to its high occupied molecular orbital (HOMO) which is of  $p_z$  symmetry with an important electronic density near the S-atom and the two  $C_\alpha$  atoms (figures 4.5-b, 4.6-b). As for the thiirane and methylthiirane, the HOMO's are dominated by the orbitals  $p_x$  of the two  $C_\alpha$  atoms (Figure 4.7-b, 4.8-b). Therefore the electronic density is very important along the  $C_\alpha-C_\alpha$  bond. The molecular orbital which is underneath each HOMO of these two hydrogenated molecules (figures 4.7-c, 4.8-c), has the same symmetry as the HOMO of thiirene and its methyl derivate. It can be concluded that the hydrogenation of thiirene and its methyl derivate lead to the movement on the molecular orbital of  $p_z$ -type centred on the S-atom underneath the HOMO characterized by a strong

percentage (~80%) of  $p_x$ -orbital contribution. For each hydrogenated molecule, the difference between the energy of HOMO and the energy of the OM underneath the HOMO is very weak (0.101 and 0.274 eV), for thiirane and for methylthiirane, respectively. This is why the transformation with respect to the molecular orbitals has been possible, on the one hand, and that the adsorption of thiirane and methylthiirane is weak in comparison with thiirene and methylthiirene molecules, on the other hand.

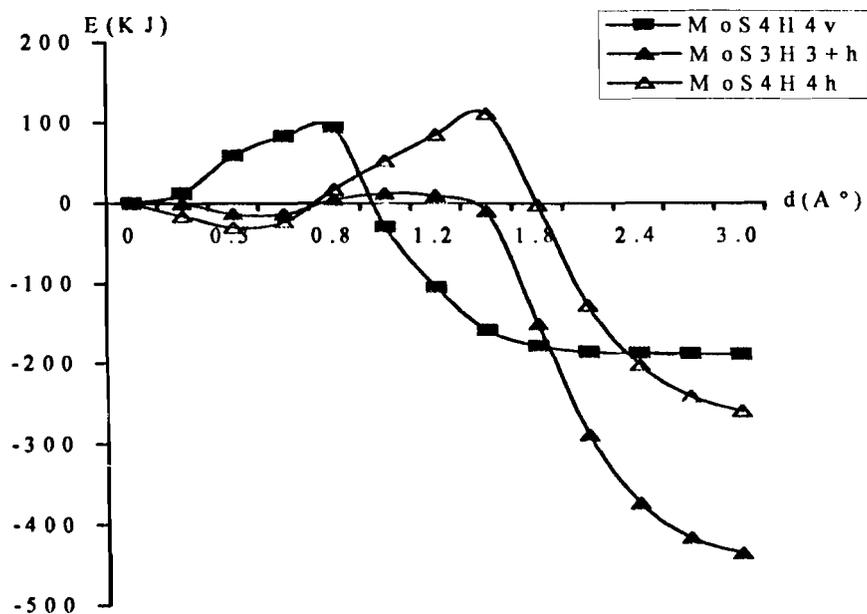
#### 4.1.3.2 Desulfurization of molecules

The desulphurisation reaction was based on the model proposed by Joffre [8]. This model consists of fixing distance between molybdenum atom and heteroatom of the molecule and to stretch the other part of the molecule until the breaking of the C-heteroatom bond.

When the curve presents a maximum, it can be concluded that the bond breaks at this point and the activation energy can then be estimated. The results obtained are represented by graphs of energy according to the  $C_\alpha$ -heteroatom distance in Å (figures 4.9, 4.10).



**Figure 4.9 :** Desulfurization of thiirane



**Figure 4.10 :** Desulfurization of methylthiirane

This process applied to thiirane and methylthiirane have not given Gaussian curves. The thiirane is desulfurised on the two kinds of sites but in the flat

position, the desulphurization is too fast (figure 9). As for the methylthiirane, in the vertical position, the desulphurization has not been possible on  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ , in comparison with  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  site. However in a flat position, the breaking of the C-S bond is easier on the three vacancy sites than on the two vacancy sites (figure 4.10, table 4.3).

It appears that [11], a reorganization can occur inside the complex formed by the molecule and the site after the adsorption's step, and this minimizes the energy of the whole system. This probably explains the desulphurization of the molecule according to a horizontal geometry rather than a vertical geometry on the  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  site.

Table 4.3 : Activation energy of molecules

Molécules	Site $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$		Site $\text{MoS}_4\text{H}_4$	
	<i>Vertical</i>	<i>Horizontal</i>	<i>Vertical</i>	<i>Horizontal</i>
Thiirene	-	-	-	-
thiirane	1.43	30.26	105.04	162.65
Methylthiirene	-	-	-	-
Methylthiirane	-	25.27	93.40	140.58

#### 4.1.4 Conclusion

In this study, we note that the desulphurization of thiirene and its monomethyled derivate must pass through a hydrogenated species. The hypothesis according to which reorganization can occur inside the complex

formed by the substrate adsorbed and the site before the heteroatom elimination process has been confirmed. The presence of a methyl group on the ring of the thiirene molecule has strongly modified the electronic structure of this molecule, and thus influences the contours plots of the molecular orbitals of thiirene and the methylthiirene.

## References

1. Van Parijs, I.A.; Froment, G.F. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, *25*, 431.
2. Schulz, H.; Dac-Vong, Do. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 645.
3. Ruette, F.; Ludena, E.V. *J. Catal.* **1981**, *67*, 266.
4. Fott, P.; Schneider, P. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1980**, *45*, 2728.
5. Konings, A.J.A.; Brentjens, W.L.J.; Koningsberger, D.C.; De Beer, V.H.J. *J. Catal.* **1981**, *67*, 145.
6. Massoth, F.E. *J. Catal.* **1977**, *47*, 300.
7. Neshev, N.; Vladov, Ch.; Petrov, L.; Shopov, D. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge (Z. Phys. Chem. Neue Folge)* **1983**, *136*, 231.
8. Joffre, J. *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France, **1986**, pp 55-80.
9. Mensah, J.B. *Journal de la Société Ouest Africaine de Chimie (J. Soc. Ouest Afr. Chim.)* **2000**, *9*, 127.
10. Cordell, F.R.; Boggs, J.E. *J. Mol. Struct.* **1981**, *85*, 163.
11. Mensah, J.B.; Atohoun, Y.G.S.; Olatunji, L.O. *J. Soc. Ouest Afr. Chim.* **2001**, *12*, 11.

4.2 Tentative de modélisation du mécanisme de la réaction d'hydrogénation du thiirène sur les sites théoriques à base de disulfure de molybdène de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  et  $\text{MoS}_4\text{H}_4$ .

J.B. MENSAH, Y.G.S ATOHOUN, M. MOUDACHIROU

### Résumé

Le thiirène est une molécule aromatique. Son adsorption sur les sites catalytiques à base de disulfure de molybdène, de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  et  $\text{MoS}_4\text{H}_4$ , a donné de bons résultats. Le processus de désulfuration sans apport d'hydrogène n'a rien donné, aussi bien sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  que sur le site  $\text{MoS}_4\text{H}_4$ . La désulfuration du thiirane étant possible sur ces deux sites, le processus de la réaction d'hydrogénation a été donc envisagé. Les différents calculs effectués par la méthode de Hückel Etendue (EH) ont montré que l'hydrogénation du thiirène a lieu sur des sites catalytiques de même nature que le site à deux vacances anioniques de type  $\text{MoS}_4\text{H}_4$ .

**Mots clés :** réactions d'hydrotraitement, sites catalytiques, modélisation, adsorption, hydrogénation, désorption, thiirène, thiirane, méthode de Hückel étendue, énergie d'interaction, disulfure de molybdène, vacances anioniques.

## Abstract

The thiirene is an aromatic molecule. Its adsorption process on the catalytic sites based on molybdenum disulfide of  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  and  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  type, have been studied and published in previous works. The results obtained have shown that the adsorption process of this molecule was very good on the both types of sites. The direct desulphurization process of this molecule on  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  and  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  catalytic sites has been impossible. But, on these two catalytic sites, the desulphurization process of thiirane molecule is possible. For this reason, hydrogenation process of the molecule of thiirene has been considered. Different calculations performed by Extended Hückel (EH) method have shown that the hydrogenation process of this molecule take really place on the catalytic sites based on the molybdenum disulfide of  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  type.

**Key words :** hydrotreatment reactions, catalytic sites, modelisation, adsorption, hydrogenation, desorption, thiirene, thiirane, Extended Hückel Theory, interaction energy, molybdenum disulfide, anionic vacancies.

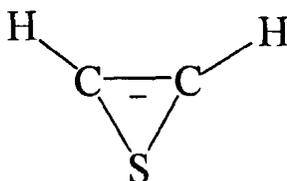


## 4.2.1 Introduction

La structure des catalyseurs d'hydrotraitement a été largement étudiée et il est généralement admis que la phase active de ces catalyseurs à base de molybdène est constituée de couches de disulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$  dans lesquelles des atomes promoteurs comme le nickel (Ni), le cobalt (Co) peuvent être incorporés [1–6]. Pour expliquer les mécanismes d'hydrotraitement des molécules hétéroatomiques contenues dans le pétrole brut, différents modèles de sites ont été proposés par les théoriciens de la chimie. C'est le cas des sites  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  et  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  respectivement à trois et à deux vacances anioniques élaborés par Joffre à partir de  $\text{MoS}_2$  [7–9]. Sur ces deux types de site, dans des travaux antérieurs, nous avons modélisé l'adsorption du thiirène et l'hydrodésulfuration du thiirane [10,11]. Dans les présents travaux, nous avons simulé l'hydrogénation du thiirène préalablement adsorbé sur chacun de ces sites à la distance où le complexe site-molécule est le plus stable. Cette étude devrait permettre de voir si ces sites théoriques sont impliqués dans l'hydrogénation du thiirène.

## 4.2.2 Paramètres géométriques des molécules

Les paramètres géométriques de la molécule (figure 4.11) et des sites catalytiques ont été tirés de la littérature [8, 12] : C=C (1.382 Å) ; C-S (1.839 Å) ; C-H (1.09 Å) ; Mo-S (2.35 Å) ; S-H (1.34 Å) ; S-S (3.16 Å), pour les atomes de soufre appartenant à la même couche et S-S (2.98 Å), pour les atomes de soufre appartenant à deux couches consécutives.



**Figure 4.11:** Molécule du thiirène [13]

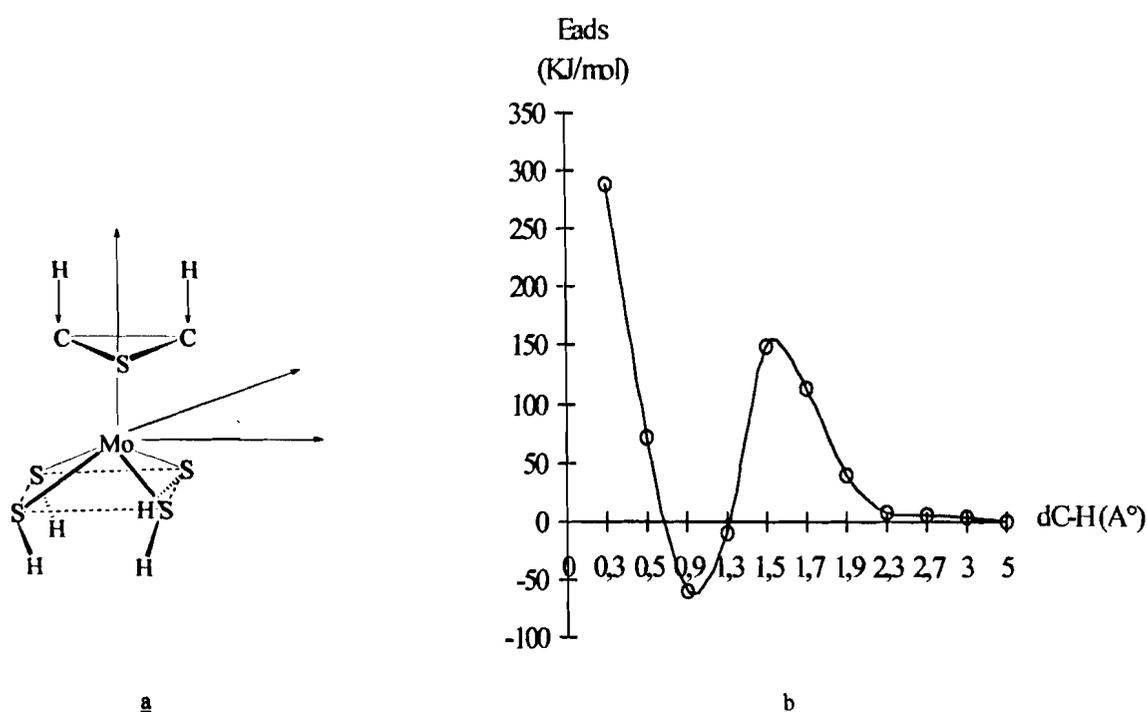
## 4.2.3 Résultats et discussions

### 4.2.3.1 Hydrogénation du thiirène

La modélisation du processus d'hydrogénation a consisté à approcher progressivement des deux atomes de carbone de la molécule de thiirène adsorbée suivant une géométrie horizontale sur le site, deux atomes d'hydrogène (figure

4.12-a). Il s'agit d'une adsorption dissociative de la molécule du dihydrogène sur les deux atomes de carbone du thiirène dans le complexe site-thiirène. C'est une hypothèse qui se trouve renforcée par les conditions expérimentales réelles des réactions d'hydrotraitement (température et pression élevées et forte agitation) qui justifient que l'on puisse avoir dans le milieu réactionnel, l'hydrogène non pas sous la forme moléculaire mais atomique.

A partir d'une certaine distance entre les deux atomes de carbone et ceux d'hydrogène, nous avons suivi la variation de l'énergie d'interaction entre le complexe formé par le site et le thiirène d'un côté, et les deux atomes d'hydrogène de l'autre. Les résultats de ces calculs sont représentés sur la figure 4.12-b.



**Figure 4.12 :** a – modélisation de l'adsorption ; b – profil énergétique de l'adsorption.

Cette courbe présente un minimum à 1.1 Å, un maximum à 1.5 Å et tend asymptotiquement vers zéro à 10 Å tandis qu'aux distances inférieures à 1.1 elle tend vers l'infini. A 1.1 Å nous avons un système lié stable constitué du complexe site-thiirène et de deux atomes d'hydrogène chimiquement adsorbés, tandis qu'à 10 Å, nous rencontrons un autre état stable non lié constitué du complexe site-thiirène d'un côté et des atomes d'hydrogène de l'autre. Pour passer du premier état stable au second, le système complexe-hydrogène absorbe un travail  $W$  d'environ  $60 \text{ KJ.mol}^{-1}$  [14] en franchissant une barrière de potentiel dont la hauteur est l'énergie d'activation  $E$  égale à  $143 \text{ KJ.mol}^{-1}$  environ à 1.5 Å. Au sommet de la barrière de potentiel, il se forme un système appelé complexe superficiel de transition [15,16], complexe activé qui évolue par la suite pour atteindre, à 1.1 Å, l'état stable lié. Lorsque les atomes d'hydrogène arrivent donc à la distance 1.1 Å des atomes de carbone du thiirène, la liaison C-H se forme. Les atomes de la molécule du thiirène se réarrangent alors sur le site catalytique pour donner avec ces atomes d'hydrogène une structure géométrique proche de celle de la molécule de thiirane dans laquelle la longueur de la liaison C-H est 1.12 Å. Ce résultat n'est pas obtenu sur les deux types de sites, car les calculs faits sur le site à trois vacances anioniques de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Dans ces conditions, on peut dire que les sites catalytiques présents à la surface des catalyseurs peuvent adsorber une molécule sans pour autant participer à la suite du processus d'hydrotraitement.

### 4.2.3.2. Désorption du thiirane formé

A partir de 2.3 Å, distance proche de la longueur de la liaison Mo-S, à laquelle la molécule du thiirène était adsorbée sur le site catalytique, nous avons procédé, conformément au modèle de Joffre, à l'étirement de la liaison Mo-S. Nous avons donc fait croître la distance entre le site et l'atome de soufre de la molécule tout en maintenant à 1.12 Å la distance C-H entre les atomes d'hydrogène approchés et les atomes de carbone du thiirène. La variation de l'énergie du système se traduit par un graphe (figure 4.13) présentant un maximum aux environs de 1.9 Å où probablement la désorption se produit.

Il apparaît alors clairement, sur la base de ces résultats, que le site à deux vacances anioniques de type  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  élaborés par Joffre est proche des sites catalytiques réels impliqués dans l'hydrogénation du thiirène.

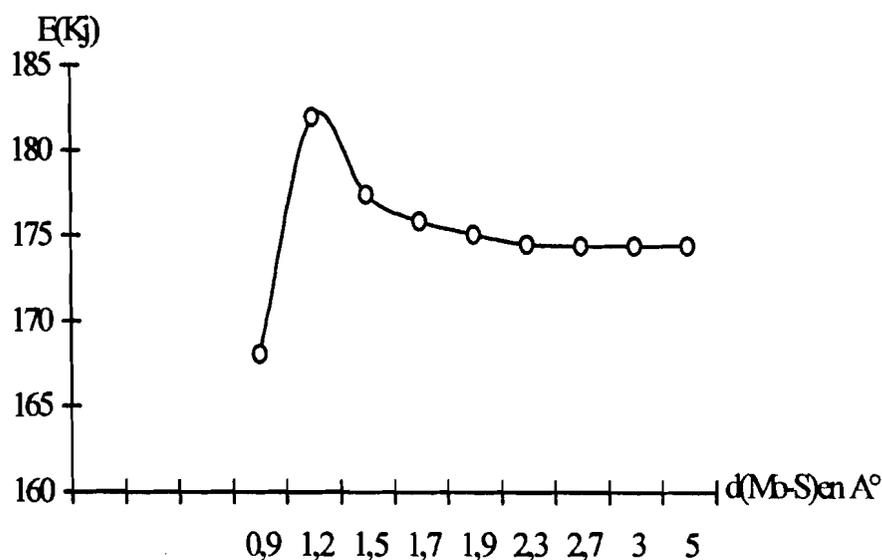


Figure 4.13 : désorption du thiirane sur  $\text{MoS}_4\text{H}_4$

## 4.2.4 Conclusion

A travers cette étude, nous avons noté que, bien que l'adsorption du thiirène soit bonne sur les sites  $\text{MoS}_4\text{H}_4$  et  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ , respectivement à deux et à trois vacances anioniques, il ne peut s'hydrogéner que sur le site à deux vacances anioniques de type  $\text{MoS}_4\text{H}_4$ . Cette observation nous amène à penser que la désulfuration du thiirène sur ce type de site passerait par un processus dont l'une des étapes serait l'hydrogénation de la molécule, d'autant plus que les calculs relatifs à la désulfuration sans apport d'hydrogène n'avait rien donné, aussi bien sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  que sur le site  $\text{MoS}_4\text{H}_4$ . Ainsi, la molécule de thiirane se formerait sur le site  $\text{MoS}_4\text{H}_4$ , s'en désorberait par la suite pour enfin s'engager dans un processus ultérieur d'hydrodésulfuration tel que l'avaient montré nos travaux antérieurs. En définitive nous pouvons retenir que les catalyseurs d'hydrotraitement participant à l'hydrogénation du thiirène seraient porteurs de sites catalytiques de même nature que le site théorique à deux vacances anioniques à base de molybdène de type  $\text{MoS}_4\text{H}_4$ .

**Bibliographie**

- [1] PORTEFAIX J.L. , BREYSSE M. , CATTENOT M. , FRETY R. , LACROIX M. , VRINAT M., Polyhedron, 5, 229-232, 1986.
- [2] ELTZNER W. , BREYSSE M. , LACROIX M. , VRINAT M. , Polyhedron, 5, 203-210, 1986.
- [3] VAN PARIJS I.A. , FROMENT G.F. , Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. , 25, 431-436, 1986.
- [4] 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. , 35, 297-306, 1974.
- [5] KONINGS A.J.A. , BRENTJENS W.L.J. , KONINGS B.D.C. , DE BEER V.H.J. , J. Catal., 67, 145-158, 1981.
- [6] NIKISHENKO S.B. , SLINKIN A.A. , ANTOSHIN G.V. , MINACHEV Kh. M. , NEVEDOV B.K. , Kinet. Katal., 23(4), 829-832, 1982.
- [7] JOFFRE J. , Thèse de Doctorat, Montpellier. , 55-80, 1986.
- [8] JOFFRE J. , Lerner D.A. , Geneste P. , Bull. Soc. Chim. Belg. , 93, 831, 1984.
- [9] JOFFRE J. , Geneste P. , Lerner D.A. , J. Catal. , 97, 543, 1986.
- [10] MENSAH J.B. , J. Soc. Ouest Afr. Chim. , 009, 127-134 , 2000.
- [11] MENSAH J.B. , ATOHOUN Y. G. S. , OLATUNJI L. , Bull. Chem. Soc. Ethiop., 2003, 17(1), 75 – 85.

- [12] CORDELL F. R. and BOGGS, J. E., J. Mol. Struct., 85, 163-178, 1981.
- [13] HESS A. B., SCHAAD L. J., J. Amer. Chem. Soc., 93, 305, 1971
- [14] BARRET P., Cinétique hétérogène., Gauthier Villars, Paris, pp. 173-180, 1973.
- [15] DESTRIAU M., DORTHE G., BEN-AIM R., Cinétique et dynamique chimiques., Edition Technip, Paris, pp. 127,128, 1981.
- [16] GERMAIN J. E., Catalyse hétérogène., Dunod, Paris, 195

## Troisième partie

Étude du mécanisme de désulfuration catalytique de molécules soufrées par une approche HF et par la méthode B3LYP.

## Chapitre 5: Adsorption et rupture des liaisons C–S du thiirène et du thiirane sur le site $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ .

### 5.1 Introduction

L'étude du mécanisme de désulfuration du thiirène et du thiirane [1–7] a été faite sur le site à trois vacances à base de disulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$  de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  [8–13]. Dans le processus d'adsorption, la variable utilisée est la distance site – molécule ( $\text{Mo-S}^*$ ), le reste de l'ensemble du système étant totalement relaxé par ailleurs. Lors de la coupure Carbone–Soufre ( $\text{C-S}^*$ ), la distance site–molécule a continué de varier en fonction de la géométrie du système. Les calculs ont été effectués avec optimisation de la géométrie des deux molécules et du site dans le but de voir le comportement de ces systèmes dans le processus de désulfuration catalytique sur ce type de site dans des conditions proches de la réalité.

## 5.2 Géométries optimisées des systèmes

A partir de géométries initiales tirées de la littérature [14], le programme traite les données et sort des géométries optimisées pour lesquelles des distances ainsi que des angles directs et dièdres entre les atomes sont calculés.

Les géométries optimisées du site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ , du thiirène et du thiirane relatives aux méthodes HF et B3LYP, obtenues dans la base Lan12dz, sont consignées dans les tableaux 5.1, 5.2 et 5.3, respectivement.

Géométrie	Méthodes	
	HF	B3LYP
<i>Distances ( Å )</i>		
$\text{Mo}_1\text{S}_2$	2.31071	2.31007
$\text{Mo}_1\text{S}_3$	2.28583	2.28975
$\text{Mo}_1\text{S}_4$	2.26838	2.28045
$\text{S}_2\text{H}_5$	1.35870	1.38986
$\text{S}_3\text{H}_6$	1.35932	1.39752
$\text{S}_4\text{H}_7$	1.35212	1.38401
<i>Angles directs ( ° )</i>		
$\text{S}_3\text{Mo}_1\text{S}_2$	100.990	99.467
$\text{S}_4\text{Mo}_1\text{S}_2$	113.260	107.913
$\text{H}_5\text{S}_2\text{Mo}_1$	101.937	99.486
$\text{H}_6\text{S}_3\text{Mo}_1$	103.149	101.975
$\text{H}_7\text{S}_4\text{Mo}_1$	113.699	110.209
<i>Angles dièdres ( ° )</i>		
$\text{S}_4\text{Mo}_1\text{S}_2\text{S}_3$	110.089	108.451
$\text{H}_5\text{S}_2\text{Mo}_1\text{S}_3$	205.442	199.733
$\text{H}_6\text{S}_3\text{Mo}_1\text{S}_2$	247.055	241.456
$\text{H}_7\text{S}_4\text{Mo}_1$	243.642	238.756
<i>Energie ( hartree )</i>	-97.92625	-99.35079

Tableau 5.1 : Géométrie optimisée du site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$

Géométrie	Méthodes	
	HF	B3LYP
<i>Distances ( Å )</i>		
S <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1.98152	1.97691
S <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	1.98152	1.97691
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1.25956	1.29099
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.05948	1.07535
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1.05948	1.07535
<i>Angles directs ( ° )</i>		
C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	37.063	38.115
H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	156.424	153.550
H <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	156.424	153.550
<i>Angles dièdres ( ° )</i>		
H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S <sub>1</sub>	180	180
H <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	180	180
<i>Energy ( hartree )</i>	-86.63099	-87.38378

Tableau 5. 2 : Géométrie optimisée du Thiirène

Géométrie	Méthodes	
	HF	B3LYP
<i>Distances ( Å )</i>		
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1.47375	1.49149
C <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	1.90849	1.92939
C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	1.07018	1.08536
C <sub>1</sub> H <sub>5</sub>	1.07018	1.08536
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.07023	1.08537
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	1.07023	1.08537
<i>Angles directs ( ° )</i>		
S <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	67.227	67.242
H <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	118.967	118.772
H <sub>5</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	118.967	118.772
H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	118.960	118.768
H <sub>7</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	118.960	118.768
<i>Angles dièdres ( ° )</i>		
H <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	105.290	105.543
H <sub>5</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	105.290	105.543
H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	105.395	105.570
H <sub>7</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	105.395	105.570
<i>Energy ( hartree )</i>	-87.88276	-88.67486

Tableau 5. 3 : Géométrie optimisée du Thiirane

## 5.3 Résultats des calculs et commentaires

### 5.3.1 Molécule du thiirène

#### 5.3.1.1 Phase de l'adsorption

L'approche du thiirène du site, conformément à la géométrie précédemment expliquée, a donné par la méthode HF le profil énergétique de la figure 5.1 correspondant à la partie située à droite du minimum de la courbe. Au minimum d'adsorption, la distance entre le molybdène du site et le soufre du thiirène ( $\text{Mo-S}^*$ ) est de 2.4494 Å, distance proche de la longueur de la liaison Mo-S dans le cristal  $\text{MoS}_2$  [9]. L'énergie d'adsorption correspondante est de  $-215.29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le système étant totalement relaxé, les angles Mo-S-H, S-Mo-S et les longueurs des liaisons Mo-S, au niveau du site et l'angle C-S-C, les longueurs des liaisons C-S et C-C, au niveau de la molécule, les charges sur le molybdène et sur les atomes de carbone, ont subi des variations. Dans le tableau 5.4 sont consignées les valeurs de ces différents paramètres.

	Distance Mo <sub>1</sub> S <sub>8</sub> (Å)										
	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2.4494	2.0
<i>Angles (°)</i>											
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	109.480	109.463	109.447	109.423	109.355	109.234	108.989	108.656	107.783	105.940	98.898
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	111.302	111.286	111.273	111.254	111.205	111.148	110.915	110.323	102.511	107.492	110.618
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	111.303	111.287	111.275	111.256	111.230	111.109	110.877	110.407	111.042	107.613	109.829
S <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	109.632	109.630	109.689	109.625	109.615	109.556	109.472	109.606	117.406	115.053	111.015
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	107.005	106.990	106.983	106.968	106.953	106.879	106.720	106.624	104.180	109.790	112.236
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	107.003	106.989	106.998	106.973	106.935	106.841	106.640	106.512	106.906	109.887	112.108
<i>Distances (Å)</i>											
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	2.27651	2.27657	2.27665	2.27678	2.27692	2.27739	2.27908	2.28513	2.28585	2.30880	2.33567
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	2.27902	2.27910	2.27912	2.27916	2.27933	2.27925	2.28023	2.28448	2.32471	2.31430	2.28148
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	2.27906	2.27916	2.27920	2.27927	2.27948	2.28040	2.28033	2.28529	2.29277	2.31210	2.30515
S <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	1.9861	1.9861	1.9862	1.9862	1.9858	1.9875	1.9902	1.9957	2.0230	1.8996	4.4331
S <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	1.9861	1.9861	1.9861	1.9862	1.9869	1.9881	1.9905	1.9977	2.0113	2.6469	4.4834
C <sub>9</sub> C <sub>10</sub>	1.2584	1.2584	1.2583	1.2582	1.2581	1.2578	1.2572	1.2554	1.2516	1.2679	1.2038
<i>Charge on atoms (C)</i>											
Mo <sub>1</sub>	0.567	0.567	0.569	0.570	0.571	0.568	0.560	0.521	0.328	0.144	0.093
S <sub>8</sub>	-0.103	-0.108	-0.114	-0.123	-0.135	-0.139	-0.138	-0.104	+0.047	+0.142	+0.286
C <sub>9</sub>	0.052	0.054	0.057	0.062	0.068	0.073	0.084	0.115	0.179	-0.011	0.027
C <sub>10</sub>	0.052	0.054	0.058	0.062	0.069	0.074	0.085	0.115	0.158	0.523	0.026

**Tableau 5.4 :** Données relatives à l'adsorption du thiirène.

Sur la base de ces résultats obtenus dans le cadre de la méthode HF, on constate que tout au long du processus la longueur de la liaison C-C n'a pas beaucoup

varié contrairement aux liaisons C–S qui n'ont pas varié jusqu'à la distance Mo–S de 6 Å. A partir de 6 Å, on constate un allongement des deux liaisons C–S. Au point d'adsorption minimum, ces deux liaisons, qui avait pratiquement la même longueur depuis le départ jusqu'à 6 Å, ont des longueurs différentes. En effet à cette étape du processus la liaison S(8)–C(9) s'est raccourcie de 4.34 % tandis que la seconde liaison S(8)–C(10) s'est allongée de 33.28 % . La molécule du thiirène qui était de symétrie  $C_{2v}$  au départ est devenue  $C_1$ . La déformation de cette molécule est donc manifeste; la présence de forces interactives dans le système est à la base de ces résultats. Du côté du site jusqu'à la minimisation de la géométrie du système les angles des liaisons interatomiques ont varié dans un intervalle de 7.85, 5.81 et 3.37 degrés pour ce qui concerne les angles S(4)–Mo(1)–S(5), S(4)–Mo(1)–S(2) et S(5)–Mo(1)–S(2) respectivement. En ce qui concerne les angles entre le Molybdène, le Soufre et l'hydrogène on a noté une légère variation de l'infini jusqu'au point d'adsorption minimum. Plus précisément les angles Mo(1)–S(2)–H(3), Mo(1)–S(4)–H(6) et Mo(1)–S(5)–H(7) ont diminué de 3.54, 3.81 et 3.69 degrés par rapport aux angles initiaux respectivement.

La géométrie du complexe site – thiirène a été également calculée par la méthode B3LYP ( tableau 5.5 ).

Distance (Å)	Angle (°)	Charge atomique (C)
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> : 2.3419	S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> : 111.491	Mo <sub>1</sub> : 0.137
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> : 2.3421	S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> : 113.124	S <sub>8</sub> : 0.161
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> : 2.2857	S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> : 111.597	C <sub>9</sub> : 0.090
Mo <sub>1</sub> S <sub>8</sub> : 2.1061	Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub> : 98.513	C <sub>10</sub> : 0.091
C <sub>9</sub> S <sub>8</sub> : 4.5269	Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> H <sub>6</sub> : 98.511	
C <sub>10</sub> S <sub>8</sub> : 4.5225	Mo <sub>1</sub> S <sub>3</sub> H <sub>7</sub> : 109.354	
C <sub>9</sub> C <sub>10</sub> : 1.2267		

**Tableau 5.5:** Données en B3LYP relatives à la géométrie optimisée d'adsorption du système MoS<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Thiirène

Les longueurs Mo-S ont pratiquement les mêmes valeurs qu'avec la méthode HF. Par contre la distance entre le molybdène et la molécule (Mo-S\*) au minimum d'adsorption est nettement inférieure à celle obtenue par la méthode HF. Quant aux liaisons C-S, elles se sont allongées nettement plus que dans la méthode HF. La liaison C-S obtenue par la méthode B3LYP est, quant à elle, inférieure à celle obtenue par la méthode HF. En ce qui concerne les angles interatomiques S-Mo-S, ils ont très peu varié. Par contre au niveau des angles Mo-S-H, ceux entre le molybdène, le soufre (2) et l'hydrogène (3), d'une part, le molybdène, le soufre (4) et l'hydrogène (6), d'autre part, ont diminué respectivement de 10 et 13 degrés respectivement tandis l'angle Mo(1)-S(5)-H(7) a diminué seulement d'environ 2 degrés. Enfin, l'analyse de populations montre que le soufre est plus peuplé que le molybdène.

A l'état fondamental, le niveau d'énergie du système est  $-10.37241$  hartrees tandis que les orbitales moléculaires la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vide (LUMO) sont respectivement situées à  $-0.43742$  et  $-0.33306$  hartrees.

### 5.3.1.2 Phase de la rupture C–S

Au cours du processus d'étirement d'une des liaisons C–S, des changements se sont opérés au niveau du site et de la molécule du thiirène. Le profil énergétique de ce processus correspondant à la partie gauche de la courbe entre  $2.05$  et  $2.4494$  Å est donné figure 5.1. Au maximum de la courbe situé à environ  $2.238$  Å, nous avons l'étape de transition au cours de laquelle le soufre du thiirène est transféré sur le molybdène. Ce point est celui du chemin réactionnel où les liaisons C–S se rompent dans la molécule du thiirène et où une nouvelle liaison Mo–S commence à se former. Au-delà de ce point, la courbe décroît très rapidement pour se stabiliser. Cette étape est celle de la consolidation de la liaison Mo–S nouvellement formée et de la stabilisation des deux espèces chimiques formées que sont le complexe  $\text{MoS}_4\text{H}_3^+$  et l'acétylène. Les calculs effectués sur ces espèces formées ont montré que la somme des énergies de l'acétylène ( $-76.7988456$  hartrees) et du complexe  $\text{MoS}_4\text{H}_3^+$  ( $-107.8198678$  hartrees) est légèrement supérieure à l'énergie du deuxième minimum de la courbe.

Les variations constatées sur les paramètres retenus plus haut sont consignées dans le tableau 5.6.

	Distance Mo <sub>1</sub> S <sub>8</sub> (Å)										
	2.5053	2.4792	2.4446	2.4336	2.4234	2.4169	2.4038	2.3930	2.0470	2.0472	2.0481
<i>Angles (°)</i>											
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	106.475	106.163	105.903	105.812	105.763	105.725	105.539	105.376	99.206	99.224	99.235
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	108.063	107.946	107.551	107.488	107.645	107.759	107.897	107.995	108.316	108.543	109.207
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	108.092	107.724	107.427	107.429	107.526	107.657	107.839	107.906	109.951	109.862	109.654
S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	115.692	115.393	114.864	114.673	113.778	114.204	114.377	114.530	111.253	111.155	110.987
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	108.942	109.255	110.073	110.471	111.430	110.827	110.289	109.910	112.355	112.273	112.213
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	108.797	109.067	109.861	110.352	111.420	110.794	110.338	110.037	112.476	112.311	112.052
<i>Distances (Å)</i>											
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	2.3028	2.3052	2.3096	2.3113	2.3131	2.3133	2.3147	2.3155	2.3330	2.3331	2.3332
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	2.3069	2.3080	2.3126	2.3145	2.3116	2.3109	2.3095	2.3082	2.2864	2.2841	2.2805
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	2.3084	2.3121	2.3141	2.3136	2.3164	2.3146	2.3116	2.3106	2.3016	2.3016	2.3022
S <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	2.1998	2.3998	2.6998	2.8998	3.0998	3.1998	3.2998	3.3498	3.4998	3.6998	3.9998
S <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	2.0032	1.9442	1.8929	1.9024	1.9678	2.0501	2.1477	2.2090	3.8219	3.9656	4.1806
C <sub>9</sub> C <sub>10</sub>	1.2445	1.2537	1.2709	1.2793	1.2860	1.2855	1.2816	1.2770	1.2037	1.2037	1.2037
<i>Charge atomique (C)</i>											
Mo <sub>1</sub>	0.168	0.159	0.141	0.131	0.143	0.145	0.146	0.146	0.107	0.107	0.109
S <sub>8</sub>	0.130	0.127	0.147	0.173	0.195	0.208	0.220	0.229	0.273	0.271	0.267
C <sub>9</sub>	0.317	0.437	0.528	0.511	0.508	0.487	0.459	0.441	0.013	0.015	0.020
C <sub>10</sub>	0.131	0.045	-0.012	0.001	-0.022	-0.024	-0.024	-0.026	0.033	0.031	0.030

Tableau 5.6 : Données relatives à la désulfuration du thiirène.

Les deux liaisons C-S du thiirène ne se rompent pas simultanément au cours du processus de désulfuration. En effet, celle sur laquelle on tire se rompt avant l'autre. A cette étape, la double liaison carbone-carbone (C=C) de longueur initiale 1.2584 Å se raccourcit de 0.0544 Å pour donner à la fin de la désulfuration du thiirène une liaison Carbone-Carbone de longueur 1.2040 Å, valeur qui correspond bien à la longueur d'une triple liaison C≡C dans les hydrocarbures acétyléniques [15, 16]. Dans le complexe  $\text{MoS}_4\text{H}_3^+$ , la charge portée par l'atome de soufre adsorbé est différente de celles portées par les trois autres atomes de soufre du site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  du fait de la présence d'hydrogène sur ces atomes de soufre. De même, la longueur de la nouvelle liaison Mo-S\* est différente de celles des trois autres liaisons Mo-S du site pour la même raison. A partir du site seul, nous avons fait adsorber un atome de Soufre dans le but d'obtenir le complexe formé à l'issue de la désulfuration du thiirène. Entre l'espèce formée et celle calculée, nous avons noté une légère différence au niveau de la distribution des charges en ce qui concerne les atomes lourds mais par contre, la longueur de la liaison Mo-S\* est la même.

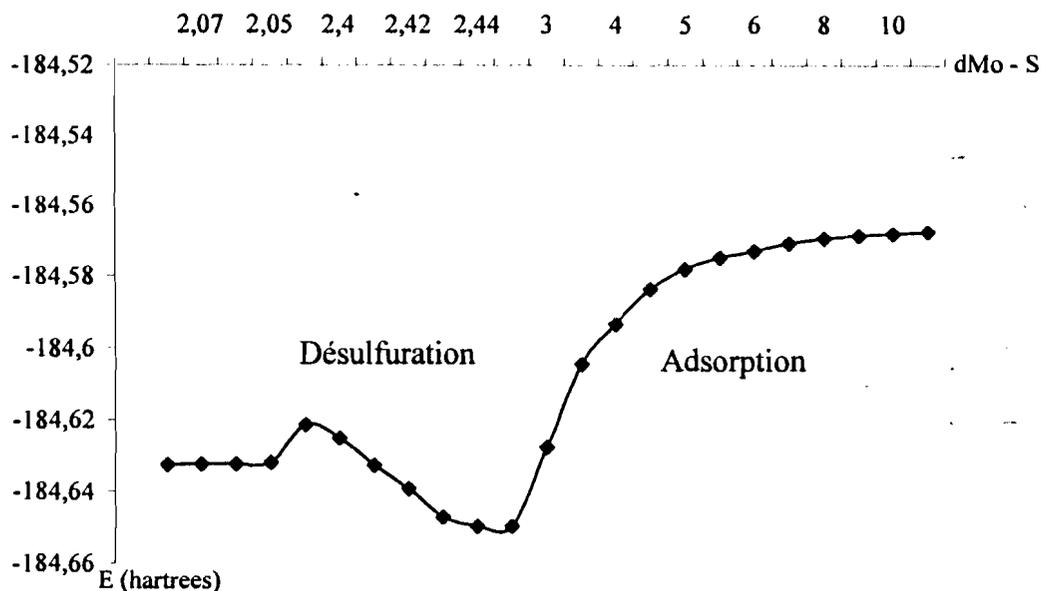
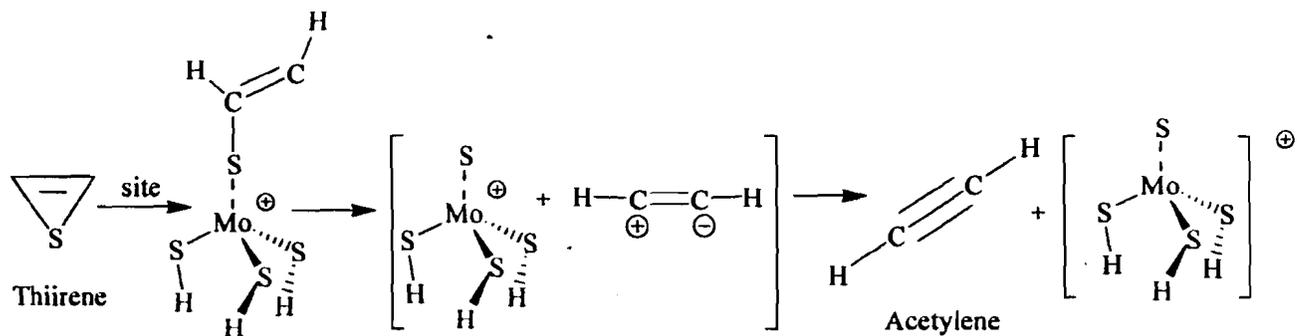


Figure 5.1 : Chemin de réaction relatif à la désulfuration du thiirène sur le site  $\text{MoH}_3\text{S}_3^+$

En définitive, la rupture intervenue dans la molécule semble être de type radicalaire et chaque électron porté par chacun des atomes de carbone s'apparie suivant le principe de Pauli pour créer une liaison  $\pi$ . Le soufre éliminé de la molécule de thiirène se fixe sur le site par l'intermédiaire d'une vacance anionique disponible sur l'atome de molybdène. La longueur de cette nouvelle liaison Mo-S formée, couplée à l'énergie, est la preuve que l'adsorption du soufre sur le site est effectivement de type chimique.

Le processus envisagé semble être régi par le schéma (5.1) ci-après :



**Schéma 5.1 :** Mécanisme probable de désulfuration du Thiirène sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ .

## 5.3.2 Molécule du thiirane

### 5.3.2.1 Phase de l'adsorption

Le profil énergétique relatif à l'approche de la molécule du thiirane du site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  est donné figure 5.2. Au fur et à mesure que la molécule évolue vers le site, l'énergie de l'ensemble du système diminue jusqu'à un minimum situé à 2.5351 Å, minimum à partir duquel l'énergie du système se met à croître. Ce minimum correspond à 5% près à la valeur expérimentale de la longueur de liaison Mo-S dans le disulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$ . L'énergie d'adsorption est de  $-204.80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Les paramètres retenus pour l'étude du comportement du

site et de celui du thiirane sont les mêmes que ceux utilisés précédemment pour l'étude du même site et du thiirène dans le cadre de l'adsorption du thiirène. Ces paramètres ont également varié au cours de l'adsorption du thiirane. Dans le tableau 5.7 sont consignées les valeurs desdits paramètres.

	Distance Mo <sub>1</sub> S <sub>8</sub> (Å)										
	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2.5351	2.3
<i>Angles (°)</i>											
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	109.506	109.485	109.465	109.402	109.333	109.211	108.989	108.801	109.346	108.969	108.171
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	111.337	111.317	111.296	111.224	111.191	111.076	110.864	110.418	102.690	103.261	103.094
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	111.340	111.316	111.301	111.272	111.190	111.115	110.906	110.368	110.969	110.070	110.034
S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	109.600	109.623	109.631	109.402	109.643	109.479	109.499	109.460	116.500	120.133	121.150
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	111.337	107.020	107.010	106.976	106.942	106.846	106.734	106.549	103.333	105.415	106.549
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	107.014	107.011	106.999	106.943	106.940	106.801	106.611	106.576	106.682	107.618	108.403
<i>Distances (Å)</i>											
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	2.2764	2.2765	2.2766	2.2768	2.2772	2.2776	2.2787	2.2853	2.2934	2.3079	2.3174
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	2.2789	2.2790	2.2790	2.2792	2.2793	2.2798	2.2802	2.2840	2.3163	2.3211	2.3288
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	2.2789	2.2790	2.2791	2.2792	2.2795	2.2799	2.2819	2.2842	2.2914	2.2981	2.3040
S <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	1.9105	1.9108	1.9112	1.9125	1.9132	1.9145	1.9178	1.9298	1.9621	1.9961	2.0447
S <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	1.9104	1.9108	1.9113	1.9125	1.9131	1.9146	1.9179	1.9298	1.9605	1.9924	2.0378
C <sub>9</sub> C <sub>10</sub>	1.4724	1.4724	1.4720	1.4715	1.4712	1.4708	1.4695	1.4647	1.4551	1.4469	1.4361
<i>Charge atomique (C)</i>											
Mo <sub>1</sub>	0.568	0.568	0.569	0.570	0.572	0.572	0.566	0.531	0.376	0.227	0.190
S <sub>8</sub>	-0.040	-0.046	-0.053	-0.064	-0.077	-0.097	-0.109	-0.083	0.023	0.073	0.036
C <sub>9</sub>	0.021	0.024	0.028	0.031	0.038	0.050	0.066	0.097	0.182	0.244	0.289
C <sub>10</sub>	0.019	0.022	0.025	0.032	0.040	0.051	0.066	0.097	0.181	0.243	0.285

Tableau 5.7 : Données relatives à l'adsorption du thiirane.

Les données relatives à la géométrie optimisée du complexe site–thiirane calculée par la méthode B3LYP sont consignées dans le tableau 5.8

Distances interatomiques (Å)	Angles interatomiques (°)	Charges atomiques (C)
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> : 2.30434	S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> : 116.609	Mo <sub>1</sub> : 0.111
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> : 2.3216	S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> : 105.724	S <sub>8</sub> : 0.144
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> : 2.2971	S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> : 108.782	C <sub>9</sub> : 0.205
Mo <sub>1</sub> S <sub>8</sub> : 2.4612	Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub> : 107.602	C <sub>10</sub> : 0.203
C <sub>9</sub> S <sub>8</sub> : 2.0392	Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> H <sub>6</sub> : 101.015	
C <sub>10</sub> S <sub>8</sub> : 2.0425	Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> H <sub>7</sub> : 107.599	
C <sub>9</sub> C <sub>10</sub> : 1.4574		

Tableau 5.8: Données en B3LYP relatives à la géométrie optimisée du complexe site – thiirane

Au point minimum d'adsorption, les longueurs des liaisons Mo–S au niveau du site ont pratiquement des valeurs égales avec les deux méthodes HF et B3LYP. Il en est de même de la liaison Carbone–Carbone dans le thiirène où les longueurs sont du même ordre de grandeur. Entre la distance Mo–S\* ( Soufre appartenant au thiirane ) calculée par la méthode HF et celle obtenue par la méthode B3LYP, l'écart est d'environ 0.07 Å, valeur qui montre qu'à ce niveau également les deux méthodes conduisent pratiquement au même résultat. En ce qui concerne les angles interatomiques, on note pour les mêmes angles un écart

de 2.2 à 3.5 degrés. Pour ce qui est de l'analyse des populations, la charge portée par l'atome de molybdène a diminué de moitié lorsqu'on passe de la méthode HF à la méthode B3LYP. Au niveau du soufre adsorbé la tendance est inversée d'autant plus que la charge portée par cet atome dans le cadre de la méthode B3LYP a doublé par rapport à celle relative à la méthode HF. Du côté des deux atomes de carbone pour lesquels les résultats obtenus montrent une certaine symétrie entre eux avec la méthode B3LYP, la charge portée par les atomes de carbone a diminué d'environ 0.04 coulomb par rapport à celle obtenue par la méthode HF au point d'adsorption minimum.

A l'état fondamental, le niveau d'énergie du système est  $-10.42815$  hartrees tandis que les orbitales moléculaires la plus haute occupée (HO) et la plus basse vide (LUMO) sont respectivement situées à  $-0.38881$  et  $-0.30250$  hartrees.

### 5.3.2.2 Phase de la rupture C-S

Le processus de rupture des liaisons C-S dans le thiirane a été effectué et le profil énergétique obtenu est donné figure 5.2. On remarque au début de ce processus un accroissement continu de l'énergie du système jusqu'à la valeur  $-185.809$  hartrees, valeur à partir de laquelle l'énergie commence à décroître jusqu'à se stabiliser. Au maximum de la courbe, le transfert de l'atome de soufre du thiirane se produit suivi de l'optimisation de la géométrie des deux espèces chimiques formées à l'issue du processus de désulfuration. Les données ayant

varié au cours de ce processus de désulfuration du thiirane sont consignées dans le tableau 5.9.

	Distance Mo <sub>1</sub> S <sub>8</sub> ( Å )											
	2.4927	2.4631	2.4341	2.4101	2.3930	2.3703	2.2947	2.2845	2.2598	2.2382	2.1473	2.1466
<i>Angles (°)</i>												
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	108.503	108.360	108.089	107.836	107.515	106.828	101.666	101.320	100.628	100.175	107.694	107.718
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	103.149	102.995	102.989	103.036	102.975	102.866	116.540	117.210	115.118	109.011	7.809	3.122
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	109.750	109.881	109.805	109.806	110.039	110.476	111.616	111.255	111.296	111.640	109.198	109.166
S <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	119.455	119.604	119.615	119.700	119.792	119.681	119.412	119.498	118.901	116.496	97.561	96.435
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	105.417	105.672	105.875	106.202	106.609	107.307	111.572	111.668	111.969	112.389	107.552	106.996
S <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	108.052	108.380	108.947	109.440	109.627	109.672	119.483	118.545	118.557	120.083	104.675	104.620
<i>Distances (Å)</i>												
Mo <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	2.3135	2.3182	2.3224	2.3261	2.3281	2.3270	2.3269	2.3288	2.3349	2.3407	2.3478	2.3477
Mo <sub>1</sub> S <sub>4</sub>	2.3257	2.3294	2.3324	2.3343	2.3344	2.3322	2.6037	2.6400	2.6870	2.7535	5.7644	5.7314
Mo <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	2.3002	2.3011	2.3032	2.3046	2.3043	2.3026	2.2993	2.3011	2.3067	2.3144	2.3456	2.3462
S <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	2.2962	2.4962	2.6962	2.8962	3.0962	3.2962	3.4962	3.6962	3.8962	4.0962	4.1962	4.2962
S <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	2.0230	2.0407	2.0578	2.0816	2.1361	2.2526	2.2574	2.2845	2.7873	3.0671	4.0440	4.1538
C <sub>9</sub> C <sub>10</sub>	1.4346	1.4335	1.4351	1.4387	1.4411	1.4346	1.6147	1.5949	1.5504	1.5118	1.4532	1.4532
<i>Charge atomique (C)</i>												
Mo <sub>1</sub>	0.205	0.199	0.191	0.187	0.188	0.187	0.240	0.242	0.221	0.193	0.487	0.487
S <sub>8</sub>	0.031	0.033	0.052	0.081	0.113	0.145	0.119	0.054	-0.023	-0.080	-0.365	-0.361
C <sub>9</sub>	0.414	0.507	0.572	0.604	0.596	0.543	0.139	0.134	0.115	0.089	0.250	0.249
C <sub>10</sub>	0.170	0.111	0.060	0.022	0.005	0.005	0.116	0.207	0.342	0.463	0.248	0.246

**Tableau 5.9 :** Données relatives à la désulfuration du thiirane.

Comme le montrent les données du tableau 5.7, la longueur de la liaison C–C a varié au cours du processus pour se stabiliser aux environs de 1.453 Å. Cette valeur de la longueur de liaison carbone–carbone n'est pas exactement celle relative à la double liaison C=C (1.34(5) Å) [16]. Cette longueur de la double liaison C=C se situe néanmoins entre 1.34(5) Å et 1.54 Å, longueur de la simple liaison C–C [16]. L'apparition de cette double liaison mise en évidence par le programme Moletoir respecte les règles de covalence et est, par ailleurs, une nouvelle preuve du type de rupture C–S qui se produit. Il s'agit d'une rupture homolytique qui laisse un électron célibataire sur chaque atome de carbone. Par la suite les deux électrons célibataires des deux atomes de carbone liés s'apparient pour former la liaison  $\pi$  de l'éthylène. Les données du tableau montrent que l'atome de soufre adsorbé est plus proche de l'atome du molybdène sur lequel il est fixé que les trois autres atomes de soufre. Ceci s'explique par le fait que ces derniers portent chacun un atome d'hydrogène ce qui n'est pas le cas de l'atome de soufre adsorbé. L'énergie de l'ensemble du système à la fin du processus est égale à la somme des énergies de l'éthylène (-78.011792 hartrees) et du complexe  $\text{MoS}_4\text{H}_3^+$  formés (-107.8198678 hartrees).

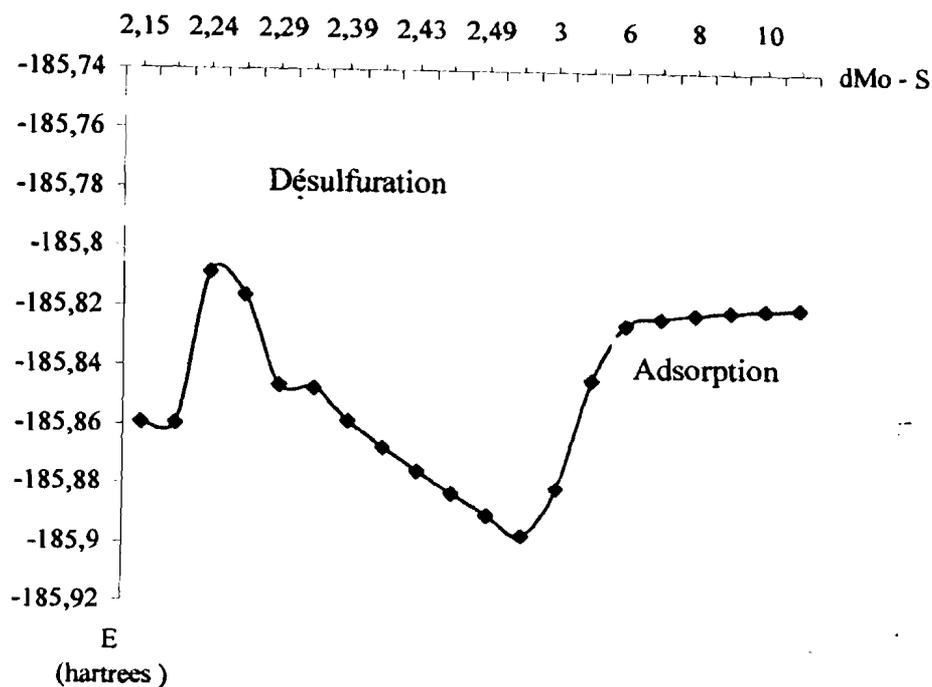


Figure 5.2 : Chemin de réaction relatif à la désulfuration du thiirane sur le site  $\text{MoH}_3\text{S}_3^+$

Le mécanisme proposé pour la désulfuration du thiirane sur un site de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  est donné schéma 5.2 :

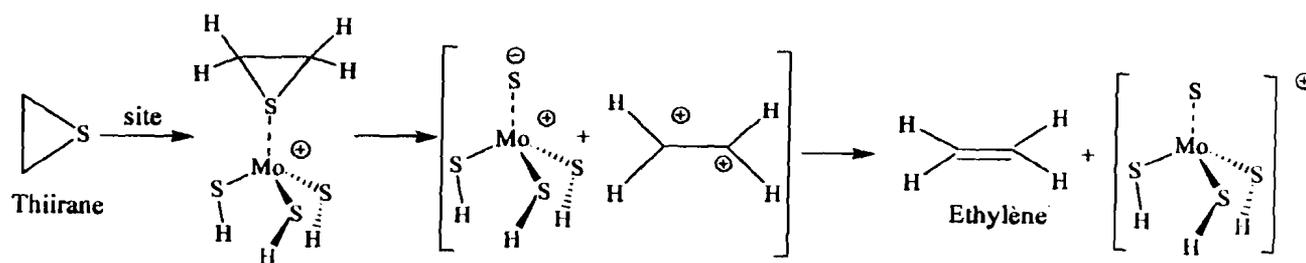


Schéma 5.2 : Mécanisme probable de désulfuration du Thiirane sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ .

### 5.3.3 Analyse des résultats

Les processus de désulfuration du thiirène et du thiirane présentent les profils énergétiques des figures 5.1 et 5.2. Au niveau de l'étape de l'adsorption, bien que l'hétéroatome soit le même, la distance  $Mo_{(site)}-S_{(molécule)}$  n'est pas la même pour ces deux molécules. Elle est de 2.44 Å et de 2.5351 Å, en ce qui concerne la méthode HF, et de 2.1061 Å et de 2.4612 Å, en ce qui concerne la méthode B3LYP, pour le thiirène et le thiirane, respectivement. Dans la géométrie d'adsorption minimum, avec la méthode HF, la molécule du thiirène perd la géométrie initiale du fait de la rupture d'une des deux liaisons C-S ( $C_{(10)}-S_{(7)} = 2.647$  Å) (figure 5.3), tandis qu'au niveau du thiirane, la symétrie s'est à peu près maintenue avec un léger étirement symétrique de ses liaisons C-S (Figure 5.4). Si dans la molécule du thiirène, la liaison C-C s'est allongée de 0,79% elle s'est allongée de 1,70% dans la molécule du thiirane.

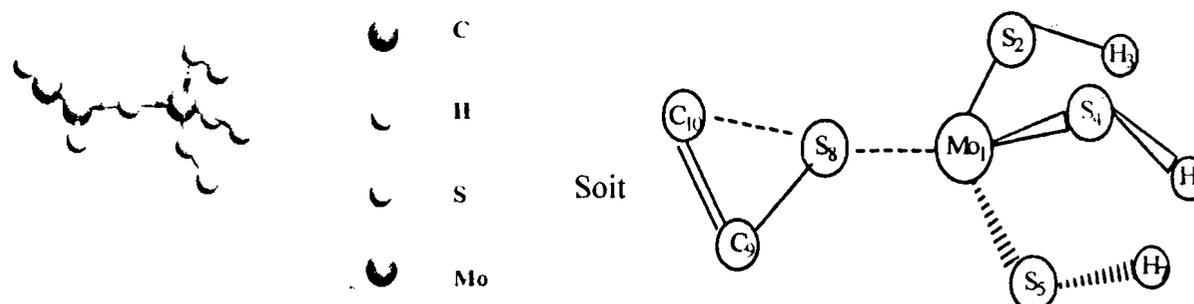


Figure 5.3 : Géométrie optimisée du complexe Site – Thiirène

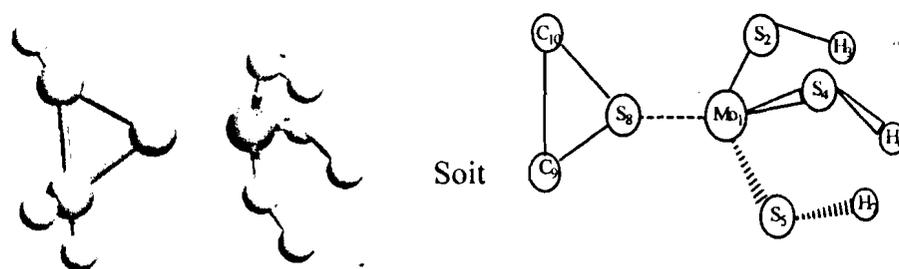


Figure 5.4 : Géométrie optimisée du complexe Site–Thiirane

En ce qui concerne l'analyse de population, l'atome de molybdène et celui du soufre des molécules réactives, portent des charges positives égales dans la molécule du thiirène et des charges différentes dans la molécule du thiirane ( $\text{Charge}_{(\text{Mo})} = 3 \text{ Charge}_{(\text{S}^*)}$ ). A la fin de la réaction c'est-à-dire l'étape où nos calculs nous ont permis d'atteindre du côté du thiirane, l'atome de soufre adsorbé et celui du molybdène portent des charges de signes opposés, la charge négative étant du côté de l'élément le plus électronégatif qui est ici le soufre, alors que du côté du thiirène nous avons noté la présence des charges positives sur les deux atomes ce qui nous a permis d'affirmer que la nature de la liaison qui s'est établie entre le soufre de la molécule réactive et le molybdène n'est pas la même avec les deux molécules. Ceci s'explique par le fait que le thiirane s'adsorbe chimiquement dans son état moléculaire tandis que la géométrie du thiirène se brise à l'approche du site. L'adsorption du thiirène met en jeu une énergie

d'adsorption légèrement plus importante que celle relative à la molécule du thiirane. Ceci peut s'expliquer par l'effet d'encombrement stérique, le thiirane occupant un plus grand volume que le thiirène dans l'espace. Lorsqu'on observe l'état de transition sur les deux chemins réactionnels, les calculs ont donné des résultats qui attestent de la plus grande stabilité du thiirane par rapport au thiirène dont l'instabilité vient une fois de plus d'être mise en évidence. En effet l'énergie à mettre en œuvre pour rompre la seule liaison C-S qui reste dans le thiirène ne peut être égale à celle qu'il faut pour rompre deux liaisons C-S dans la molécule du thiirane.

En étudiant l'interaction de MoS<sub>2</sub> avec le dihydrogène (H<sub>2</sub>), Sierraalta et Ruetta [14], à partir de l'exploitation des propriétés topologiques de la densité du Laplacien de spin ( $-\nabla^2_{(\text{spin})}$ ) [10, 15], ont montré que les angles interatomiques Mo-S-H, au niveau du site varient et confirment ainsi les résultats obtenus dans nos travaux.

La molécule d'acétylène formée à l'issue de la désulfuration du thiirène a une géométrie conforme aux données expérimentales. Les liaisons C-C et C-H ont pour longueurs expérimentales 1.204 Å et 1.058 Å alors que nos calculs ont donné 1.2037 Å et 1.056 Å. L'angle H-C-C expérimentale est 180° tandis que les valeurs issues de nos calculs varient entre 176° et 177°, valeurs assez proches de la donnée expérimentale.

L'éthylène formé à l'issue de la désulfuration du thiirane a certaines données géométriques globalement égales aux données expérimentales. Il s'agit

de la liaison C–H dont la longueur théorique est 1.07 Å et la valeur expérimentale 1.07 Å et les angles C–C–H ou H–C–C dont la valeur théorique est 120° et la valeur expérimentale 120°. Le seul paramètre non conforme à la géométrie de cette molécule est la liaison C–C dont la valeur est 1.453 Å alors que la valeur expérimentale de cette liaison est 1.35 Å, soit un écart de 0.1 Å. Lorsque les données optimisées de la molécule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont tirées de l'ensemble du système optimisé et que l'optimisation de cette molécule est lancée, une longueur de la liaison C=C de 1.334 Å est obtenue, valeur proche de la longueur expérimentale de cette liaison. Il est donc fort probable que dans les conditions réelles de l'hydrodésulfuration qu'une telle optimisation se produit après l'étape de la désulfuration.

## 5.4 Conclusion

Par la méthode HF l'étude de l'adsorption et de la désulfuration du thiirène et du thiirane a été effectuée sur le site à base du disulfure de molybdène de type MoS<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>. Les géométries du site et des deux molécules cycliques ont été optimisées avant d'être impliquées dans ces processus. Pour ces deux molécules les chemins de réactions se ressemblent et les résultats ont montré que l'hydrogénation du thiirène a stabilisé le cycle ce qui explique la relative difficulté de désulfuration du thiirane par rapport à la molécule du thiirène. Au

minimum d'adsorption les distances Molybdène – Soufre (Mo–S) sont du même ordre de grandeur que la longueur de la liaison Mo–S. Les hydrocarbures produits après l'élimination du soufre n'ont pas tous la géométrie connue de ces molécules. En effet, si la géométrie de l'acétylène provenant de la désulfuration du thiirène est conforme à celle qu'on connaît de cette molécule surtout en ce qui concerne la longueur de la triple liaison  $C\equiv C$ , ce n'est pas le cas de l'éthylène obtenu après la désulfuration du thiirane parce que la longueur de la double liaison  $C=C$  est légèrement différente de celle connue expérimentalement. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la géométrie obtenue théoriquement de l'éthylène se situe sur une fréquence à partir de laquelle le passage à une autre correspondant à la meilleure géométrie s'avère difficile d'autant plus que la géométrie observée se situe sur un minimum.

La méthode B3LYP qui tient compte de la corrélation électronique a donné des résultats moins intéressants dans le processus d'adsorption que ceux obtenus avec la méthode HF parce que les distances Mo–S au minimum d'adsorption sont faibles par rapport à la longueur de la liaison Mo–S dans la mesure où l'adsorption des molécules est de type chimique.

Au total, par la méthode HF, le comportement de la molécule du thiirène et de son dérivé hydrogéné, le thiirane, dans le cadre du processus d'adsorption et de désulfuration, a pu être mieux cerné de même que celui du site  $MoS_3H_3^+$  qui a été totalement relaxé au cours de tout le processus.

**Bibliographie**

- [ 1 ] KRANTZ A., LAURENI J., J. Am. Chem. Soc., 1977, 99(14), 4842 – 4.
- [ 2 ] KRANTZ A., LAURENI J., BERITCHE der Bunsen – Gessellschaft, 1978, 82(1), 13 – 14.
- [ 3 ] TORRES M., SAFARIK I., CLEMENT A., BERTI J. E. et STRAUSZ O. P., Nouveau Journal de Chimie, 1979, 3(6), 365 – 8.
- [ 4 ] HESS B., ANDES Jr., SCHAAD L. and EWIG CARL S., J. Am. Chem. Soc., 1980, 102(7), 2507 – 8.
- [ 5 ] GOSAVI RATNAKAR K. and STRAUSZ OTTO P., Can. J. Chem. Soc., 1983, 61(11), 2596 – 610.
- [ 6 ] HASSNER ALFRED WILEY, New York, 1983, 696pp.
- [ 7 ] HESS B., ANDES Jr., SCHAAD L. J. and CAROKY P., Pure and Applied Chemistry, 1983, 55(2), 253 – 608.
- [ 8 ] RAYBAUD P., HAFNER J., KRESS G., TALHOAT H., Surface Science 1998, 497, 237 – 250.
- [ 9 ] BYSKOV LINE S., HORSKOV JE NS K., CLAUSEN BJERNE S., and HENRIK TOPSOE , J. Catal., 1999, 157, 109 – 122.
- [ 10 ] ANIBAL SIERRAALTA, FERNANDO RUETTE and ERIK MACHADO, Int. J. Quant. Chem., 1998, 70, 113 – 123.
- [ 11 ] GATE B. C., Catalytic Chemistry, Wiley, New York, 1992.
- [ 12 ] SAMORJAI G. A., Wiley, New York, 1994.

[ 13 ] TOPSOE H., CLAUSEN B. S., MASSOTH F. E. in BOUDART M., ANDERSON J. A. ( Eds ), Catalysis : Science and Technology, Vol. 11, Springer, Berlin, 1996, p.1. .

[ 14 ] CLARK DAVID THOMAS, Theoretica Chimica Deta, 1969, 15(3), 225 - 34.

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

[ 16 ] R. F. W. Bader, Atoms in molecules: a Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford, 1990.

# Conclusion Générale

L'hydrotraitement qui est une technique de traitement catalytique sous pression de dihydrogène des produits du pétrole, reste un processus très complexe dont on continue de chercher à élucider les différentes étapes conduisant à l'élimination des hétéroatomes et à la production d'hydrocarbures. Deux approches ont été utilisées pour l'étude de l'élimination des hétéroatomes. Il s'agit tout d'abord de la méthode semi-empirique de Hückel Étendue ( EHT ) et de la méthode non empirique HF. La méthode EHT a été appliquée à l'étude de molécules soufrées et azotées. Les calculs ont été effectués sur des molécules sans optimisation de leur géométrie. Les résultats obtenus qui ont fait l'objet de plusieurs publications ont confirmé plusieurs données expérimentales de la littérature. Il s'agit notamment de l'inhibition de sites catalytiques par des molécules lorsqu'elles sont trop absorbées, de l'influence du facteur géométrique sur la réactivité moléculaire, de la rupture de la liaison Carbone-Soufre de molécules cycliques soufrées qui est relativement facile lorsqu'il existe au niveau de ces composés de tension de cycle comme c'est le cas du thiirène.

La deuxième approche basée sur la méthode HF a été mise en œuvre à travers un programme de calculs qui optimise la géométrie des molécules ; il s'agit du logiciel GAUSSIAN 98W. Sur la base des résultats obtenus sur les deux molécules soufrées utilisées que sont le thiirène et le thiirane, il est apparu que la géométrie du thiirane n'a pratiquement pas varié à l'approche du site à trois vacances anioniques à base de molybdène de type  $\text{MoS}_3\text{H}_3^-$  contrairement au thiirène dont l'une de ses deux liaisons Carbone-Soufre s'est rompue à

l'approche du même site. Par cette possibilité d'optimisation de la géométrie qui permet d'obtenir des structures d'énergie minimum des systèmes, le comportement du thiirène observé lors de l'étude par la méthode EHT a été confirmé par l'ouverture du cycle du thiirène au cours de son adsorption sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  dans le cadre de la méthode HF. Il apparaît évident que l'hydrogénation du thiirène dont nous avons tenté la modélisation a stabilisé la molécule produite appelée thiirane. La fixation du soufre du thiirane sur le site est intervenue suite à la rupture non simultanée des deux liaisons Carbone-Soufre, ce qui est tout à fait conforme aux résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus dans nos travaux ont apporté un important éclairage sur les divers mécanismes des réactions d'hydrodésulfuration et de dénitrogénéation des composés soufrés et azotés présents dans le pétrole. Par les deux méthodes utilisées une étude comparative a pu être effectuée sur la molécule du thiirène et de son dérivé hydrogéné qu'est le thiirane. En effet les résultats des divers calculs, loin de se contredire sont complémentaires, ce qui atteste de la pertinence de notre approche. Ceci nous a amené à conclure que la réactivité d'une molécule ne dépend pas de la méthode utilisée pour son étude et force a été de comprendre qu'une théorie plus élaborée qu'une autre permet d'aller plus loin dans l'investigation relative à la réactivité des molécules. Enfin, l'étude faite en HF sur de petites molécules soufrées comme le thiirène et le thiirane a besoin d'être tentée sur des systèmes de la taille du thiophène pour juger de la bonne qualité de nos travaux.

# Annexe

### Organigramme du calcul HF \*

EVALUATE ALL MOLECULAR INTEGRALS

Construct V - matrix

$$\underline{\underline{\theta}}^+ \underline{\underline{S}} \underline{\underline{\theta}} = \underline{\underline{D}}$$

$$\underline{\underline{D}} \rightarrow \underline{\underline{D}}^{-1/2}$$

$$\underline{\underline{V}} = \underline{\underline{S}}^{-1/2} = \underline{\underline{\theta}} \underline{\underline{D}}^{-1/2} \underline{\underline{\theta}}^+$$

Initial  
coefficient matrix.  
The simplest guess is

$$\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{O}}$$

Set  $E > 0$

Form density Matrix

$$\underline{\underline{\rho}} = \underline{\underline{C}}_M \underline{\underline{C}}_M^+$$

Form the three Matrices

$$\underline{\underline{H}}, \underline{\underline{J}}^{(\rho)}, \underline{\underline{K}}^{(\rho)}$$

Calculate Energy;  $E_n$

Print out  $E_n$

Calculate the difference

$$\Delta E_n = E_{n-1} - E_n$$

$$\Delta = \Delta E_n - \Delta E_{desired}$$

Made  
Decision

If  $\Delta < 0$

Print out  
 $\epsilon_r$  and  $C_j$

If  $\Delta > 0$

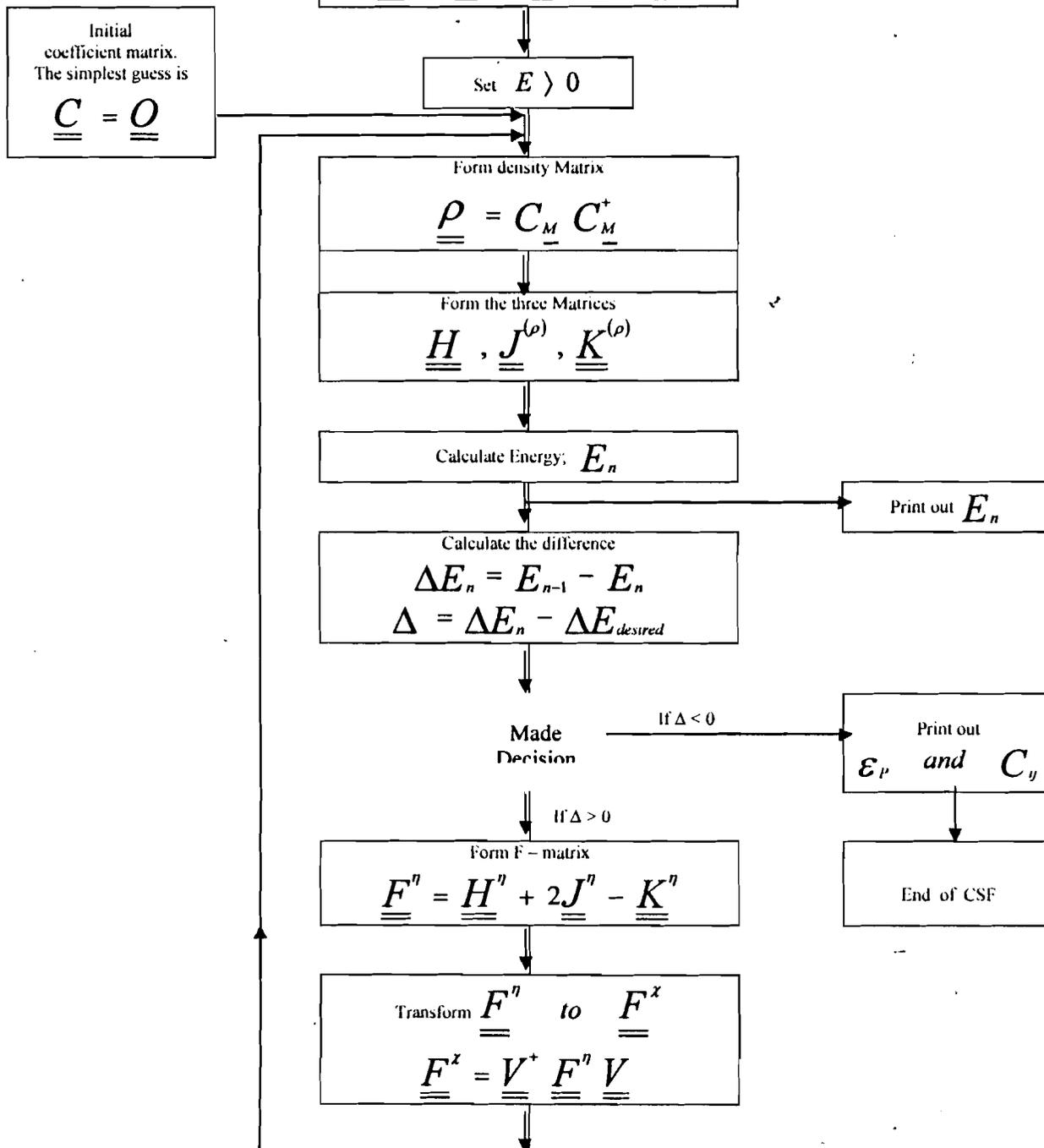
Form F - matrix

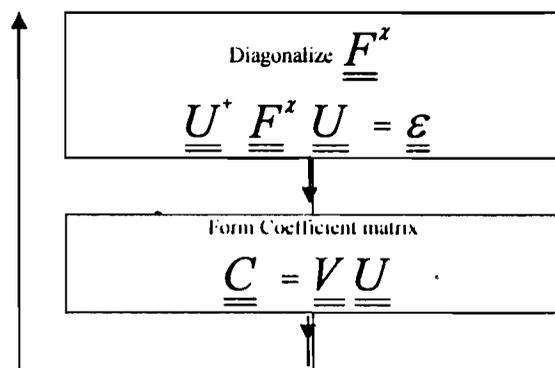
$$\underline{\underline{F}}^n = \underline{\underline{H}}^n + 2\underline{\underline{J}}^n - \underline{\underline{K}}^n$$

Transform  $\underline{\underline{F}}^n$  to  $\underline{\underline{F}}^x$

$$\underline{\underline{F}}^x = \underline{\underline{V}}^+ \underline{\underline{F}}^n \underline{\underline{V}}$$

End of CSF





\*[ J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955) ]

## Résumé de la thèse

Certains produits, mis à la disposition des consommateurs par l'industrie du pétrole, renferment des déchets qui sont en réalité des hydrocarbures azotés, oxygénés ou soufrés dont les hétéroatomes n'ont pas été éliminés lors du processus de raffinage ou d'hydrotraitement catalytique. La combustion de ces molécules produit des gaz qui polluent l'environnement.

L'aspect du processus qui intéresse les chimistes est le mécanisme de l'élimination des hétéroatomes de ces molécules. Deux types de recherche sont entrepris dans ce domaine. Il s'agit de la recherche appliquée et de la recherche fondamentale.

La recherche appliquée est réalisée à travers des expériences relatives à l'élimination des hétéroatomes des molécules hétérocycliques sous une forte pression de dihydrogène en présence de catalyseur. Ce procédé est connu sous le nom d'hydrotraitement catalytique. Ces expériences ont pour but de trouver le type de catalyseur le moins onéreux qui donne le meilleur rendement possible. Les mécanismes des réactions sont proposés sur la base des résultats expérimentaux obtenus.

Dans la recherche fondamentale, on procède à la simulation des diverses étapes du processus aboutissant à l'élimination des hétéroatomes. Ces étapes sont l'adsorption, l'hydrogénation et l'hydrogénéolyse c'est-à-dire la coupure des liaisons Carbone-Hétéroatome. Cette simulation passe par la modélisation des sites catalytiques correspondant aux sites actifs qu'on suppose présents à la surface des catalyseurs et des molécules modèles. C'est ce type de recherche que nous avons effectué dans nos différents travaux où nous avons fait une étude théorique de l'élimination, sur des sites catalytiques à base de disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ), des hétéroatomes de quelques molécules représentatives des déchets du pétrole. Deux approches ont été utilisées pour cette étude. Il s'agit de la méthode semi-empirique de Hückel Étendue (EHT) et de la méthode non empirique SCF-HF.

Par la méthode EHT nous avons montré que :

- une trop forte adsorption de molécule inhibe les sites catalytiques ;
- la géométrie des systèmes a une influence sur la réactivité moléculaire ;
- la liaison carbone-hétéroatome se rompt relativement plus facilement lorsqu'il existe une tension de cycle dans la molécule hétéroaromatique.

Des données expérimentales publiées dans la littérature confirment ces résultats.

Par la méthode SCF-HF, la simulation de l'adsorption du thiirène et du thiirane sur le site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$  donne des résultats qui confirment l'instabilité du thiirène par rapport à son dérivé hydrogéné. En effet, avec le logiciel Gaussian 98W, la molécule du thiirène, à l'approche du site, se disloque puisque l'une de ses liaisons C-S se rompt contrairement au thiirane qui garde presque sa géométrie initiale jusqu'à la géométrie optimisée d'adsorption du système. La géométrie du site  $\text{MoS}_3\text{H}_3^+$ , à l'approche de l'une ou l'autre des deux molécules, n'a pas beaucoup varié car dans un cristal les angles de liaisons restent pratiquement constants. Le processus de la désulfuration a été simulé à partir de la géométrie au minimum d'adsorption. Les produits obtenus après ce processus sont ceux attendus, à savoir, l'acétylène pour le thiirène et l'éthylène pour le thiirane.

Tous ces résultats obtenus, loin de se contredire, sont complémentaires et apportent un éclairage certain sur les divers mécanismes des réactions d'hydrodésulfuration et de dénitrogénéation des composés soufrés et azotés présents dans le pétrole.

**Mots Clés :** réactions d'hydrotraitement, sites catalytiques, modélisation, adsorption, désulfuration, inhibition, 1,4-dithin, Extended Hückel Theory (EHT), méthode DFT, lan2dz, B3LYP, méthode Hartree-Fock (HF), énergie d'interaction, hydrodésazotation, disulfure de molybdène, vacances anioniques, amines aromatiques, contours des OM, Icon8 program, PSI/77 program, Gaussian 98W, QCPE, désorption, hydrogénation, thiirène, thiirane, méthylthiirène, méthylthiirane, Pyrolle, Parahydrazine, Hydrogénéolyse.