
Amination Sélective des Alcools

Alexandre Dumon^{*1}, Carine Michel², Philippe Sautet^{†2}, Floryan Decampo³, and Marc Pera-Titus³

¹Laboratoire de Chimie (LC) – Solvay (France), CNRS : UMR5182 – Ens de Lyon, Site Jacques Monod
- 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France

²Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de
Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France

³Eco-Efficient Products and Processes Laboratory (E2P2L) – Solvay (China) C., Ltd. 3966 Jin Du Rd.,
Xin Zhuang Industrial Zone, Shanghai 201108, China, Chine

Résumé

Avec l'avènement de l'utilisation de la biomasse et le besoin de synthèses éco-efficaces, il est important de créer des catalyseurs hétérogènes adéquats industriellement, afin de bien maîtriser l'amination des alcools. Si des catalyseurs efficaces utilisant pour réaction test l'amination de l'alcool benzylique par l'aniline existent déjà (Shimizu et al. ACS Catalysis : 998-1005, 2013), l'amination d'alcools aliphatiques ou polyols par l'ammoniac reste encore problématique car les amines aromatiques sont plus réactives que l'ammoniac.

Ce travail vise à étudier l'amination d'alcools par l'ammoniac sur des catalyseurs métalliques supportés, par DFT.

La réaction est divisée en trois étapes majeures : (1) L'adsorption et la déshydrogénation de l'alcool sur la surface du catalyseur, (2) le couplage C-N en solution ou phase gaz, puis (3) hydrogénation de l'imine, sur la surface, par les H adsorbés sur la surface durant (1) (Kazuya et al. Chem Eur J, 7199-7207, 2010).

Nous avons réalisé une étude mécanistique des étapes (1) et (3) sur les facettes (111) du Pd et Ni., avec pour alcool le méthanol et pour amine l'ammoniac.

Étant donné qu'il s'agit de doubles liaisons, chaque étape se fait en deux étapes élémentaires, et peut prendre deux chemins réactionnels. Ces chemins ont été comparés en utilisant la théorie de span énergétique, qui nous a permis non seulement de déterminer le chemin préférentiel et l'énergie d'activation apparente, mais aussi quels étaient l'intermédiaire et l'état de transitions limitant.

Le Pd et le Ni possèdent des comportements identiques. Ils favoriseront tout deux les chemins ayant pour intermédiaire un radical alkyl.
Ils possèdent aussi des énergies d'activation apparentes identiques (environ 125 kJ/mol). L'intermédiaire et l'état de transition limitant sur le Pd sont le CH₂NH₂ et celui de la première déshydrogénation. Sur le Ni, ce sont la première hydrogénation et la méthylamine qui limitent la réaction.

*Intervenant

†Auteur correspondant:

Mots-Clés: DFT, amination, alcools, Pd, Ni