

# 担持ニオブ触媒によるアルコールを用いたアミンの N-アルキル化反応

(大阪公大) ○秋山太一<sup>あきやまた いち</sup>, 喜多祐介<sup>きた ゆうすけ</sup>, 陳鵬茹<sup>チンボンルー</sup>, 田村正純<sup>たむらまさずみ</sup>

## 1. 緒言

N-アルキルアミンは医薬品、農薬、界面活性剤等の合成中間体として利用される重要な化合物である。N-アルキルアミンの合成法のなかでも、アルコールをアルキル源としたアミンの N-アルキル化反応は、アルコールが安価で入手しやすいこと、原理的に水のみを副生成物として与えることから近年注目されている。既報の触媒系の多くは、高収率の達成に強塩基の添加を必要とした<sup>1</sup>。一方、強塩基を用いない不均一系触媒として、 $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ <sup>2</sup>、 $\text{Ti}(\text{OH})_x$ <sup>3</sup>、nanosized zeolite beta<sup>4</sup>、Mesoporous Aluminosilicate<sup>5</sup>が報告されているが、低収率や低活性などの課題を抱えている。そこで、本研究では、高収率かつ高活性を可能にする新規不均一系触媒の開発を目的とした。

## 2. 実験

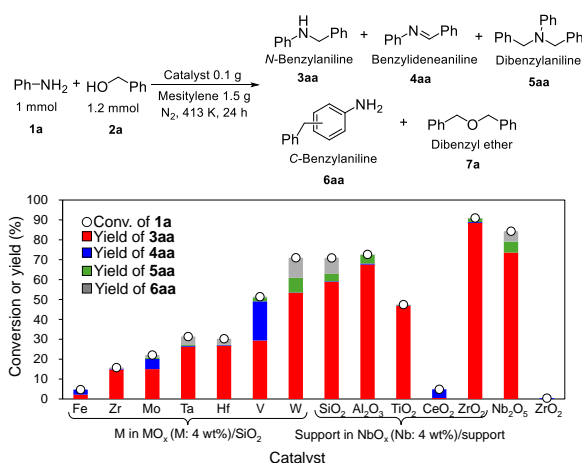
触媒は、金属前駆体水溶液を担体に滴下して含浸させた後、一晚乾燥させ 773 K で 3 時間空気焼成することで得られた。15 mL 試験管に触媒、アニリン、ベンジルアルコール、メシチレン(溶媒)、ドデカン(内部標準物質)を所定量加えた後、窒素置換し、413 K で加熱・攪拌して反応を行った。生成物の定量、定性は GC-FID を用いて行った。

## 3. 結果および考察

ベンジルアルコールを用いたアニリンの N-アルキル化反応をモデル反応として、担持非貴金属触媒の活性を比較した(Fig. 1)。まず、シリカ担持非貴金属触媒を用いて活性金属種の比較をしたところ、ニオブ担持シリカ( $\text{NbO}_x/\text{SiO}_2$ )触媒が目的生成物である N-アルキルアミンに対して最も高い収率と選択性を示したことから、Nb が有効な活性金属種であることが確認された。次に、 $\text{NbO}_x/\text{support}$  触媒を調製し、担体効果を調べた。 $\text{ZrO}_2$  を担体としたとき最も高い活性と選択性を示したことから、

$\text{ZrO}_2$  が最適な担体とみなした。また、 $\text{ZrO}_2$  のみでは活性がほとんどなく、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  では、転化率が高いが目的生成物選択性が低いことから、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と  $\text{ZrO}_2$  の相互作用により、高活性かつ高選択率を示す触媒活性種が生成していると考えられる。

最適化反応条件により、48 時間反応させることで、目的生成物収率が 99%に到達した。また、担持した  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  当たりの触媒活性は  $12.5 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  と見積もられ、既存の触媒系に比べ高い活性を示した。さらに、本触媒系は、活性の低下無く 3 回再利用可能であり、種々のアルコール類、アニリン類に適用可能であった。本発表では、反応経路検討の結果についても議論する。



**Fig.1** Catalytic activity on N-alkylation of aniline with benzyl alcohol.

- 1) A. Corma, J. Navas, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 1410.
- 2) Y. Kita, T. Fukuda, M. Akatsuka, P. Chen, M. Tamura, *ChemSusChem* **2025**, *18*, e202401987.
- 3) F. Niu, Q. Wang, Z. Yan, B. T. Kusema, A. Y. Khodakov, V. V. Ordonsky, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3404.
- 4) M. M. Reddy, M. Arun Kumar, P. Swamy, M. Naresh, K. Srujana, L. Satyanarayana, A. Venugopal, N. Narender, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3474.
- 5) P. Srinivasu, D. Venkanna, M. L. Kantam, J. Tang, S. K. Bhargava, A. Aldalbahi, K. C.-W. Wu, Y. Yamauchi, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 747.