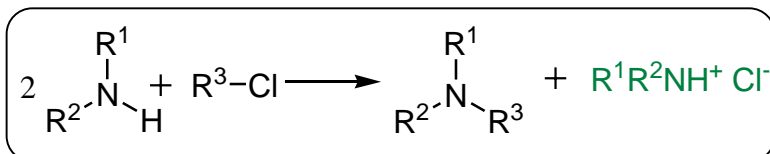


銀アルミナ触媒を用いたアルコールによるアミンの N-アルキル化

(名古屋大)西村雅翔・清水研一・薩摩 篤

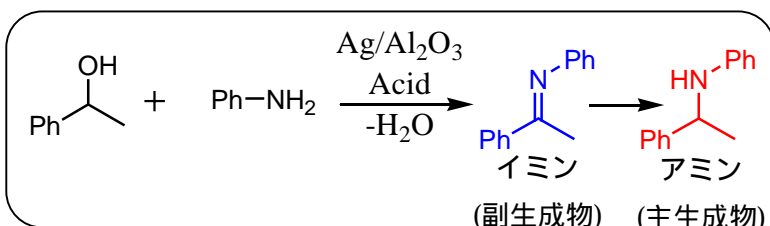
アミンは基礎化学品、fine chemical において重要な中間体である。アミン合成の従来法として、例えば、ハロゲン化アルキルとの N-アルキル化(Scheme 1)が挙げられる。しかしながら、これらの反応は有害な副生成物を生じ、原子効率が低いため、経済性・環境調和性の観点から改善の余地がある。よりグリーンなアルキル化剤であるアルコールを直接反応させれば(Scheme 2)水のみしか生成せず、廃棄物の発生は大幅に抑えられる。しかし、アルコールは反応性に乏しいため、一段階で反応させることは困難である。最近、Ru 錯体などの均一系触媒を用いたアルコールによるアミンの N-アルキル化も報告されているが、立体効果による基質の制限や触媒の分離が困難という問題がある。本研究では、銀アルミナ(アルミナ上に銀ナノ粒子を担持させたもの)と助触媒として酸を用いてアルコールによるアミンの N-アルキル化反応が進行することを見出した。また、本反応は触媒分離が容易である固体触媒を用いた初めての報告例である。



Scheme 1. 従来の方法

副生成物の生成

Fig. 1. に示すように Ag/Al₂O₃ 触媒のみでは反応は進行せず、このときの生成物はイミンであった。酸を添加すると、N-アルキル化生成物の収率が増加し、FeCl₃・6H₂O で最も高い値となった。FeCl₃・6H₂O を用いて他の基質の検討を行ったところ、Scheme 3 に示すようにかさ高い基質であるベンズヒドロールにも活性を示し、70%の収率で対応するアミンが得られたことから本触媒は基質による立体効果の影響を受けにくいと言える。



Scheme 2. アルコールによるアミンの N-アルキル化

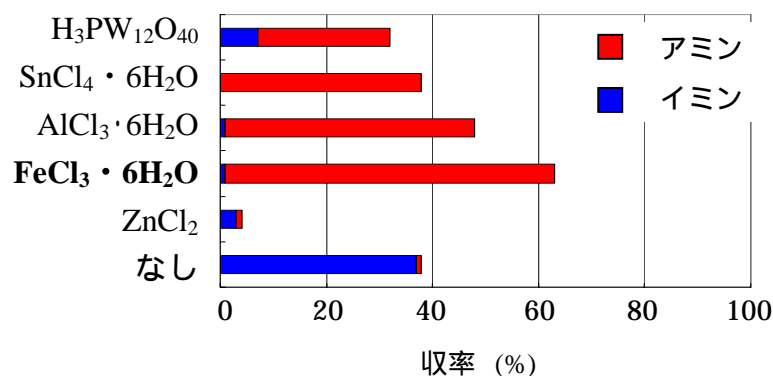
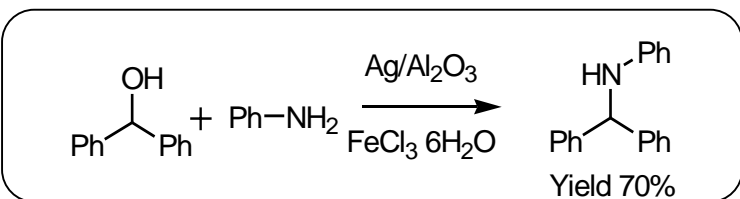


Fig. 1 銀アルミナと酸を用いた反応結果

本触媒は容易に回収でき、再利用可能であることから環境調和型の新規触媒系である。



Scheme 3. ベンズヒドロールとアニリンの反応