[一般論文]

アニリン誘導体の水素化脱窒素反応（第2報）
付加化合物の質量スペクトルの解析

三木 康朗*, 杉本 義一

物質工学工業技術研究所機能表面化学部触媒反応研究室, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1

(平成9年4月9日受理)

2-プロピルアニリン、*N*-プロピルアニリンおよび3-フェニルプロピルアミンの脱窒素反応で生成した含窒素付加化合物の構造について、窒素原子への配位と炭素原子への配位の両可能性について検討した。まず、分子量から付加反応に係わる含窒素化合物と脱窒素中間体を求め、両者から生成される付加化合物の構造を検討し、さらに各構造の化合物の特徴となる質量スペクトルを検討した。その結果と実際に得られた質量スペクトルとの対比から、付加化合物の構造を考察した。その結果、いずれの付加化合物も窒素原子に配位した構造と考えられた。

2-プロピルアニリンの反応で生成した3種類の付加化合物はいずれも分子量259であり、その中の2化合物は m/z 174 と 146 の顕著なイオンを有しており、2-プロピルアニリンの窒素原子に2-プロピル-1-シクロヘキセンが配位した *N*-(2-プロピルシクロヘキシル)-2-プロピルアニリン類（シスおよびトランス）と同定され、残りの1化合物は m/z 174 の顕著なイオンを有しており、2-プロピルアニリンの窒素原子にアリルシクロヘキサンが配位した構造と同定された。

N-プロピルアニリンの反応で生成した3種類の付加化合物の中、分子量175および181の化合物は標準物質との照合により *N*-シクロヘキシルアニリンおよびジシクロヘキシルアミンであった。また、分子量177の化合物は m/z 148 および106の顕著なフラグメントを有しており、*N*-プロピルアニリンの窒素原子にアリル基がさらに配位した *N*, *N*-ジプロピルアニリンの質量スペクトルと一致した。

3-フェニルプロピルアミンの反応で生成した2種類の付加化合物中、主成分は分子量253と m/z 148 および91の顕著なフラグメントを有しており、3-フェニルプロピルアミンの窒素原子にアリルベンゼンが配位したビス(3-フェニルプロピル)アミンと同定された。もう一方の成分は、259の分子量と m/z 148 および154の顕著なフラグメントを有しており、3-フェニルプロピルアミンの窒素原子にアリルシクロヘキサンが配位した *N*-(3-シクロヘキシルプロピル)-(3-フェニルプロピル)アミンと同定された。

1. 緒 言

石油等の化石燃料油中には種々の脱窒素反応性の異なる化合物が含まれており、さらに脱窒素反応過程で初期の含窒素化合物よりも反応性の低い含窒素付加化合物が生成することも報告されている^{1)~7)}。これらの付加化合物は、脱窒素中間体が共存する含窒素化合物の窒素原子に付加して生成すると言われている^{4)~9)}。一方著者らは、キノリンの脱窒素反応において生成する含窒素付加化合物は、さらに脱窒素反応が進行すると窒素原子を含まない付加化合物に移行することを見い出して¹⁰⁾、これらの付加化合物は脱窒素中間体が共存する含窒素化合物の炭素原子に配位していると考えられることを示した。炭素原子に配位した構造の付加化合物の生成はこれまで報告されていないが、同一の条件下における2-プロピルアニリン、*N*-プロピルアニリンおよび3-フェニルプロピルアミンの反応では、生成した含窒素付加化合物の分解が進行しても窒素原子を含まない付加化合物の収率はほとんど増大せず、これらの化合物の反応で生成する付加化合物は、従来認められているように窒素原子に配位した構造であると考えられた¹¹⁾。キノリンの水素化脱窒素は主として2-プロピルアニリンを経由して進行することが認められており^{3), 10), 12)}、2-プロピルアニリンおよびその構造異

性体である *N*-プロピルアニリンおよび3-フェニルプロピルアミンの反応で生成した付加化合物の構造を明らかにすることは、含窒素化合物の反応性等を理解する上で重要な知見を与えられと考えられる。しかしながら、2-プロピルアニリン、*N*-プロピルアニリンおよび3-フェニルプロピルアミンの反応で生成した付加化合物の構造は、上述したように反応面からのみ求められた結果であるので、分析面からの検討も必要と考えられるが、このような付加化合物はいずれも市販試薬として存在せず、複雑な混合物である反応生成物としてのみ入手可能であるので、分析には GC/MS が最も適していると考えられる。GC/MS 分析の一般的な方法は質量スペクトルライブラリーによる検索であるが、このような化合物はたとえば NBS ライブラリー¹³⁾ でも検索されず、*N*, *N*-ジプロピルアニリンが Wiley の質量スペクトルデータ¹⁴⁾ に収められているのみである。

ここでは、付加化合物の分子量から可能性のある付加化合物の構造を考え、市販試薬および著者らが調製した分析用標準物質から得られた質量スペクトルを参考にして、各化合物の質量スペクトルの主となるフラグメントを想定し、実際に得られた質量スペクトルと対比することにより、上記付加化合物が窒素原子に配位した構造であることの妥当性を検討した。

* 連絡先

Fig. 1 Mass Spectra of Standard Compounds

2. 実験

2.1. 試料

本研究で用いた試料は、前報¹⁾で報告した 2-プロピルアニリン、*N*-プロピルアニリンおよび 3-フェニルプロピルアミンの 3 種類の含窒素化合物の水素化脱窒素反応における付加生成物である。これらの化合物の濃度、窒素原子の有無および分子量については、OV-1 溶融シリカ毛管カラムを備えたガスクロマトグラフ-水素炎検出器 (GC-FID)、GC-質量分析器 (MS) および GC-窒素検出器 (NPD) を用いて前報の研究において分析した¹⁾。

2.2. 分析用標準化合物の調製

付加化合物の質量スペクトルを解析するための参考となるスペクトルを取得する目的で、市販試薬の 2-プロピルアニリンから 2-プロピルシクロヘキサミンを、*N*-プロピルアニリンから *N*-プロピルシクロヘキサミンを、ジフェニルアミンから *N*-シクロヘキシルアニリンおよびジシクロヘキシルアミンを、それぞれアルミナ担持白金触媒上、300℃ で水素化して調製した。なお、3-フェニルプロピルアミンの水素化で 3-シクロヘキシルプロピルアミンの合成も試みたが、水素化反応よりも脱窒素反応が優先的に起こり、合成できなかった。

2.3. 付加化合物の構造解析

上記 GC-MS (Hewlett-Packard 5970, イオン化電圧 70) を用いて、得られた付加化合物の質量スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

3.1. 含窒素化合物の標準質量スペクトル

本報で議論する付加化合物は 2-プロピルアニリン (2PA)、*N*-プロピルアニリン (NPA) および 3-フェニルプロピルアミン (3PPA) およびそれらの水素化物に、それぞれの脱窒素中間体、すなわち脱窒素に際して生成したオレフィン型不飽和化合物が配位したものである。そのような構造の化合物に対する質量スペクトルは *N,N*-ジプロピルアニリンのみ報告されているので¹⁴⁾、構造が関連すると思われる市販試薬および著者らが合成した分析用標準化合物の質量スペクトルを参考にした。その代表例として Fig. 1 に 2-プロピルアニリン (Fig. 1A)、*N*-プロピルアニリン (Fig. 1B)、3-フェニルプロピルアミン (Fig. 1C)、シクロヘキサミン (Fig. 1D)、2-プロピルシクロヘキサミン (Fig. 1E)、*N*-プロピルシクロヘキサミン (Fig. 1F)、ジシクロヘキシルアミン (Fig. 1G)、*N*-シクロヘキシルアニリン (Fig. 1H)、プロピルシクロヘキサミン (Fig. 1J) およびフェニルシクロヘキサミン (Fig. 1K) の質量スペクトルを示す。

3.2. 2PA からの付加化合物

2PA の反応では、3 種類の付加化合物が最高合計収率 2.3 wt% で生成した¹⁾。分子量はいずれも 259 であり、2PA に脱窒素中間体の 2-プロピル-1-シクロヘキセンあるいはアリルシクロヘキセンが付加した化合物と考えられる。主成分である 2 化合物は同一の質量スペクトル (Fig. 2A) を示し、少量生成した他の 1 化合物はそれとは異なったスペクトル (Fig. 2B) を

Fig. 2 Mass Spectra of Addition Compounds from 2-Propylaniline

Addition compounds	Important fragment ions
<p>(A)</p>	174, 146, 230, 216
<p>(B)</p>	174, 146
<p>(C)</p>	216, 174, 160, 146
<p>(D)</p>	174, 146

Fig. 3 Assumed Structures of Addition Compounds from 2-Propylaniline and Important Fragment Ions in Their Mass Spectra

示した。

Fig. 3 に 2PA の反応における付加化合物として考えられる構造 (分子量 259) と、各化合物から考えられる質量スペクトルの主となるフラグメントを示す。化合物 (A) は 2PA の窒素原子に 2-プロピル-1-シクロヘキセンが配位した構造で、窒素原子とプロピル基の間のシス-, トランス- による 2 異性体が存在する。この場合には、イミノ基に結合したシクロヘキサン環の β -解裂による開環とそれに引き続く δ -解裂⁷⁾ (**Figs. 1F, 1G, 1H**) による m/z 174 のイオンの生成、およびそれにベンゼン環に結合したプロピル基の β -解裂 (**Fig. 1A**) が加わった m/z 146 のイオンの生成が主となり、そのほかに後者の解裂のみによる m/z 230 のイオンの生成も考えられる。分子全体としては、プロピルシクロヘキシル構造のプロピル基の α -解裂 (**Fig. 1J**) が起こりやすいと考えられるが、この場合には引き続きシクロヘキサン環の開環分解が起こり、 m/z 216 のイオンの生成はわずかであると考えられる。

化合物 (B) は 2PA の窒素原子にアリルシクロヘキサンが配位した構造で、この場合にはプロピルシクロヘキサン構造の

Fig. 4 Mass Spectra of Addition Compounds from *N*-Propylaniline

α -解裂 (**Fig. 1J**) による m/z 174 のイオンの生成が主となり、それにベンゼン環に結合したプロピル基の β -解裂が加わった m/z 146 のイオンがわずかに生成すると考えられる。

化合物 (C) は 2PA の炭素原子に 2-プロピル-1-シクロヘキセンが配位した構造で、窒素原子とプロピルシクロヘキシル基の間の 4 種類の位置異性体が存在するが、いずれの質量スペクトルも類似していると考えられる。この場合には、シクロヘキサン構造に対するプロピル基の α -解裂 (**Fig. 1J**) による m/z 216 のイオンが生成しやすく、そのほかにフェニルシクロヘキシル構造におけるシクロヘキシル基の β -, $\beta\gamma$ -および $\beta\delta$ -解裂 (**Fig. 1K**) が加わった m/z 174, 160 および 146 のイオンが生成すると考えられる。

化合物 (D) は 2PA の炭素原子にアリルシクロヘキサンが配位した構造で、窒素原子とシクロヘキシルプロピル基の間の 4 種類の異性体が存在するが、得られる質量スペクトルは類似していると考えられ、シクロヘキサン環に対するプロピル基の α -解裂により m/z 174 のイオンが主となり、そのほかにベンゼン環に対するシクロヘキシルプロピル基の β -解裂による m/z 146 のイオンの生成等が考えられる。

以上の結果から、**Fig. 2A** に示されるスペクトルを有する化合物は **Fig. 3** に示される化合物 (A) と考えられ、**Fig. 2B** に示されるスペクトルを有する化合物は **Fig. 3** に示される化合物 (B) あるいは (D) と考えられる。(A) および (B) は窒素原子に配位した構造をしており、これらの化合物はさらに脱窒素が進行しても窒素原子を含まない付加化合物を生成しない¹¹⁾ という反応結果と一致している。**Fig. 2B** に示された化合物は収率が非常に低く、反応面からは化合物 (B) と (D) の区別は困難であったが、このスペクトルを有する化合物が 1 種類であったことを考えると、(B) である可能性の方が高いと言える。

3.3. NPA からの付加化合物

NPA の反応では、分子量 175, 177 および 181 の付加化合物がそれぞれ 1 種類ずつ、最高合計収率 5.7 wt% で生成した¹¹⁾。このうち、分子量 175 および 181 の化合物は質量スペクトルおよびカラム保持時間が合成標準化合物の *N*-シクロヘキシルアニリンおよびジシクロヘキシルアミンに一致し、それぞれ NPA の脱窒素中間体であるシクロヘキセンがアニリンおよびその水素化物であるシクロヘキサンアミンの窒素原子に配位した化合物であることが示された。

残りの分子量 177 の化合物は、NPA の分解生成物であるプロピレンが NPA の窒素原子に配位した化合物 (E)、または NPA の炭素原子に配位した化合物 (F) と考えられる。**Fig. 4**

Addition compounds Important fragment ions

Fig. 5 Assumed Structures of Addition Compounds from *N*-Propylaniline and Important Fragment Ions in Their Mass Spectra

に分子量 177 の付加化合物の質量スペクトルを示し、**Fig. 5** に化合物 (E) および (F) の構造と両化合物から考えられる質量スペクトルの主となるイオンを示す。化合物 (E) はアニリンにプロピル基が 2 分子配位した *N,N*-ジプロピルアニリンであり、**Fig. 4** に等しいスペクトルが与えられている¹⁴⁾。窒素原子に飽和炭化水素が 2 分子配位した構造の場合、一方の分子が β -解裂、もう一方の分子が α -解裂を起こす例 (**Figs. 1F, 1G**) があり、*N,N*-ジプロピルアニリンもプロピル基の β -解裂による m/z 148 のイオンと α -および β -解裂による m/z 106 のイオンが生成すると考えられる。

化合物 (F) は NPA の芳香環にプロピル基が配位した構造をしており、窒素原子とプロピル基の関係からオルト、メタおよびパラの 3 異性体が存在するが、いずれも類似の質量スペクトルを示すと考えられる。この場合、窒素原子に対するプロピル基の β -解裂 (**Fig. 1B**) と、ベンゼン環に対するプロピル基の β -解裂 (**Fig. 1A**) による m/z 120 および 148 のイオンの生成が考えられる。

以上の結果から、分子量 177 の化合物は *N,N*-ジプロピルアニリンと判断された。

3.4. 3PPA からの付加化合物

3PPA の反応では分子量 253 の化合物が最高 38 wt% の高収率で生成し、また分子量 259 の化合物が最高 1 wt% の収率で生成した¹¹⁾。分子量 253 の化合物は 3PPA の脱窒素中間体であるアリルベンゼンが 3PPA に配位したと考えられ、分子量 259 の化合物では反応生成物中に 3-シクロヘキシルプロピルアミンは認められなかったが、アリルシクロヘキサンの生成は認められたことから、アリルベンゼンが 3-シクロヘキシルプロピルアミンに配位した構造ではなく、アリルシクロヘキサンが 3PPA に配位して生成したと考えられた。

Fig. 6 に 3PPA の反応で得られた分子量 253 および 259 の付加化合物の質量スペクトルを示し、**Fig. 7** に 3PPA の反応における付加化合物として考えられる構造 (分子量 253 および 259) およびその構造から考えられる質量スペクトルの主となるイオンを示す。

化合物 (G) は 3PPA の窒素原子にアリルベンゼンが配位し

Fig. 6 Mass Spectra of Addition Compounds from 3-Phenylpropylamine

Addition compounds Important fragment ions

Fig. 7 Assumed Structures of Addition Compounds from 3-Phenylpropylamine and Important Fragment Ions in Their Mass Spectra

た化合物で、イミノ基に対するプロピル基の β -解裂 (**Fig. 1B**) から m/z 148 のイオンの生成が考えられ、そのイオンのベンゼン環に対するプロピル基の β -解裂 (**Fig. 1A**) から m/z 91 のイオンの生成が考えられる。さらに、3PPA でアミノ基に対するプロピル基の α -解裂 (**Fig. 1C**) が認められたことから、 m/z 134 のイオンの生成も考えられる。

化合物 (H) は 3PPA の炭素原子にアリルベンゼンが配位した化合物で、プロピルアミンとフェニルプロピル基の関係から 3 種類の異性体が存在する。これらの異性体はいずれも類似の質量スペクトルを有すると考えられる。3PPA のスペクトルではアミノ基に対するプロピル基の α -解裂 (**Fig. 1C**) による m/z 118 のイオンが顕著で、親イオンはほとんど認められず、この結合の解裂が非常に起こりやすいと考えられる。したがって、化合物 (H) のスペクトルでは、アミノ基に対するプロピル基の α -解裂による m/z 236 のイオンの生成と、そのイオンのベンゼン環に対するプロピル基の β -解裂 (**Figs. 1A および 1C**) による m/z 148 のイオンの生成が主になると考えられる。

化合物 (J) は 3PPA の窒素原子にアリルシクロヘキサンが

配位した化合物で、イミノ基に対するプロピル基の β -解裂により m/z 148 および 154 のイオンの生成が考えられ、さらにイミノ基に対するフェニルプロピル基の α -解裂 (Fig. 1C) から m/z 140 のイオンの生成が考えられる。

化合物 (K) は 3PPA の炭素原子にアリルシクロヘキサゲンが配位した化合物で、プロピルアミンとシクロヘキシルプロピル基の関係から 3 種類の異性体が存在する。これらの異性体はいずれも類似の質量スペクトルを有すると考えられ、アミノ基に対するプロピル基の α -解裂 (Fig. 1C) から m/z 242 のイオンの生成が考えられ、さらにそのイオンのフェニル基に対するシクロヘキシルプロピル基の β -解裂により m/z 132 のイオンの生成が考えられる。

以上の結果と Fig. 6 のスペクトルを比較すると、分子量 253 の化合物は m/z 148 および 91 の顕著なイオンを有しており、 m/z 236 のイオンが認められなかったことから化合物 (G) と考えられた。また、分子量 259 の化合物は m/z 148, 154 および 91 のイオンが認められ、 m/z 242 のイオンが認められなかったことから化合物 (J) と考えられた。この結果は、これらの付加化合物の脱窒素がさらに進行しても窒素原子を含まない付加化合物の収率が増大しない、という反応結果とも一致している。

4. 結 論

2-プロピルアニリン、*N*-プロピルアニリンおよび 3-フェニルプロピルアミンの反応において生成した付加化合物の質量スペクトルを検討した結果、窒素原子に配位した構造の付加化合物はいずれも得られたスペクトルを満足するが、炭素原子に配位した構造の付加化合物のほとんどは、異なったスペクトルを有すると考えられた。

したがって、これらの反応における付加化合物は、脱窒素中

間体が共存する含窒素化合物の窒素原子に配位して生成すると結論された。

この結果は、反応解析から得られた結果と一致し、また異性体の数とも一致した。

References

- 1) Hadjiloizou, G. C., Butt, J. B., Dranoff, J. S., *J. Catal.*, **135**, 27 (1992).
- 2) Flinn, R. A., Larson, O. A., Beuther, H., *Hydrocarbon Process.*, **42**, (9), 129 (1963).
- 3) Satterfield, C. N., Yang, S. H., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **23**, 11 (1984).
- 4) Sonnemans, J., Neyens, W. J., Mars, P., *J. Catal.*, **34**, 230 (1974).
- 5) Anabtawi, J. A., Mann, R. S., Khulbe, K. C., *J. Catal.*, **63**, 456 (1980).
- 6) Gupta, R. K., Mann, R. S., Gupta, A. K., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 641 (1978).
- 7) Beynon, J. H., Saunders, R. A., Williams, A. E., "The Mass Spectra of Organic Molecules," Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1968), p. 258.
- 8) McIlvried, H. G., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **10**, 125 (1971).
- 9) Sonnemans, J., van den Berg, G. H., Mars, P., *J. Catal.*, **31**, 220 (1973).
- 10) Miki, Y., Sugimoto, Y., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1997**, 677 (1997).
- 11) Miki, Y., Sugimoto, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **41**, (2), 85 (1998).
- 12) Aboul-Gheit, A. K., *Can. J. Chem.*, **53**, 2575 (1975).
- 13) Heller, S. R., Milne, G. W. A., "EPA/NIH Mass Spectral Data Base," the Secretary of Commerce on Behalf of the United States Government, (1983).
- 14) McLafferty, F. W., Stauffer, D. B., "The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data," John Wiley & Sons, New York (1989), p. 687.

Summary

Hydrodenitrogenation of Aniline Derivatives (Part 2) Analysis of Mass Spectra of Addition Products

Yasuo MIKI and Yoshikazu SUGIMOTO

Catalyst Design Lab., Dept. of Surface Chemistry, National Institute of Materials and
Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

The mass spectra of addition products formed in hydrodenitrogenation of 2-propylaniline, *N*-propylaniline, and 3-phenylpropylamine were analyzed in connection with their structures. Most of the addition compounds were considered to substitute on the nitrogen atom.

The two major compounds from 2-propylaniline were characterized by *MW* of 259 and ions of *m/z* 174 and 146. These compounds were assigned as *N*-(2-propylcyclohexyl)-2-propylanilines (*cis*- and *trans*-).

Three major compounds with *MW* of 175, 181, and 177 were produced in the reaction of *N*-propylaniline. Of these compounds, two with *MW* of 175 and 181 were identified as

N-cyclohexylaniline and dicyclohexylamine by comparing with the standard compounds. The third with *MW* of 177 was characterized by ions of *m/z* 148 and 106 that coincided with the mass spectrum of *N,N*-dipropylaniline.

One major compound with *MW* of 253 and one minor compound with *MW* of 259 were produced in the reaction of 3-phenylpropylamine. The former compound was characterized by ions of *m/z* 148 and 91 and identified as bis(3-phenylpropyl)amine, and the latter compound was characterized by ions of *m/z* 148 and 154 and was identified as *N*-(3-cyclohexylpropyl)-(3-phenylpropyl)amine.

.....

Keywords

GCMS, Nitrogen compound, Hydrodenitrogenation, Structural analysis, Amine