

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月12日(12.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/050160 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 27/198 (2006.01) *C07D 209/44* (2006.01)
B01J 27/185 (2006.01) *C07D 215/06* (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) *C07D 221/06* (2006.01)
C07C 209/26 (2006.01) *C07D 223/04* (2006.01)
C07C 211/08 (2006.01) *C07D 295/023* (2006.01)
C07C 211/48 (2006.01) *C07D 295/027* (2006.01)
C07D 207/46 (2006.01) *C07D 295/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/034075

(22) 国際出願日: 2019年8月30日(30.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-166236 2018年9月5日(05.09.2018) JP

(71) 出願人: 国立大学法人大阪大学 (**OSAKA UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP). エヌ・イーケムキャット株式会社 (**N.E. CHEMCAT CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1056124 東京都港区浜松町2丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 金田 清臣 (**KANEDA Kiyotomi**); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 満留 敬人 (**MITSUDOME Takato**); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大

学内 Osaka (JP). 木村 未歩 (**KIMURA Miho**); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 高木 由紀夫 (**TAKAGI Yukio**); 〒1056124 東京都港区浜松町2丁目4番1号 エヌ・イーケムキャット株式会社内 Tokyo (JP). 和田 佳之 (**WADA Yoshiyuki**); 〒1056124 東京都港区浜松町2丁目4番1号 エヌ・イーケムキャット株式会社内 Tokyo (JP).

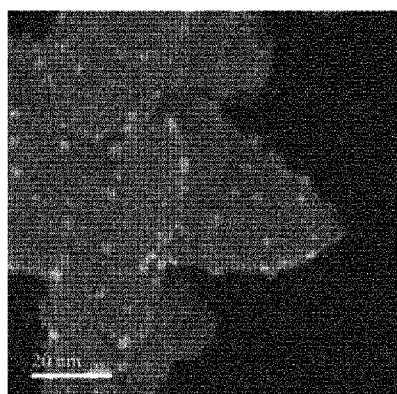
(74) 代理人: 特許業務法人 小野国際特許事務所 (**THE PATENT CORPORATE BODY OF ONO & CO.**); 〒1030015 東京都中央区日本橋箱崎町2-0-5 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** HYDROGENATION CATALYST FOR USE IN HYDROGENATING AMIDE COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING AMINE COMPOUND USING SAME

(54) 発明の名称: アミド化合物の水素化に用いる水素添加反応用触媒およびこれを用いたアミン化合物の製造方法



(57) **Abstract:** A hydrogenation catalyst for amide compounds which comprises hydroxyapatite and, fixed thereto, platinum and vanadium, characterized in that 15-80% of the surface of the platinum is covered with vanadium. With the catalyst, it is possible to conduct reduction reactions in which amide compounds are converted to amine compounds. The catalyst can be used even under mild conditions and has such durability that the catalyst can be repeatedly used while retaining the high activity.

(57) 要約: 白金とバナジウムがハイドロキシアパタイトに担持された触媒であって、白金表面がバナジウムに15~80%覆われたものであることを特徴とするアミド化合物の水素添加反応用触媒は、アミド化合物をアミン化合物にする還元反応を行える触媒であって、温和な条件下でも使用でき、高い活性を維持したまま、繰り返し使用できるような耐久性も備えたものである。

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

アミド化合物の水素化に用いる水素添加反応用触媒およびこれを用いたアミン化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アミド化合物をアミン化合物にする水素添加反応に用いる、白金とバナジウムを含み、ハイドロキシアパタイトに担持された触媒およびこれを用いたアミン化合物の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] アミド化合物をアミン化合物にする還元反応は、アミドが難還元性であるため、カルボン酸誘導体の還元の中で最も難しい反応の一つである。

[0003] アミド化合物をアミン化合物にする還元反応は研究等の少量試験では水素化アルミニウムリチウム (LiAlH_4)、ジボラン (B_2H_6) 等の強力な還元剤を化学量論的に用いる方法が一般だが、工業規模の合成に使用するには大量の金属廃棄物の発生や反応性が高いために大量に用いると水素等が発生し危険であり、後処理等の操作が煩雑であること等が問題となっていた。

[0004] 一方、分子状水素を還元剤とするアミドからアミンへの還元反応は、無害な水のみを副生するため環境調和型のアミンの合成方法である。このアミドの触媒的水素還元反応は古くから研究されており、銅－クロム、レニウムまたはニッケル触媒を用いて行われてきたが、水素圧 200 気圧、反応温度 200℃以上等の高温高压な反応条件を必要とする。

[0005] 近年、非特許文献 1 や 2 ではモレキュラーシーブスを反応系内に添加することで 120℃、10 atm または 160℃、5 atm という低温低圧条件下でのアミドの水素化が報告されている。しかし、基質適用性に乏しく、C－N 開裂によるアルコールが副生してしまうという問題点があった。また、これらの触媒は再使用できない。

[0006] また、非特許文献 3 で報告されている均一系触媒を用いた反応もあるが、

C-N開裂によるアルコールが副生してしまうという問題点があった。また、均一系触媒を用いた反応では高価な触媒を繰り返し使用することが難しい。

[0007] そのため、工業的に使用するためには、温和な条件下でも使用でき、高い活性を維持したまま、繰り返し使用できるような耐久性が高い触媒が求められる。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1: R. Burch, C. Paun, X.-M. Cao, P. Crawford, P. Goodrich, C. Hardacre, P. Hu, L. McLaughlin, J. Sa, J. M. Thompson, Catalytic hydrogenation of tertiary amides at low temperatures and pressures using bimetallic Pt/Re-based catalysts. J. Catal. 283, 89-97 (2011)

非特許文献2: M. Stein, B. Breit, Catalytic hydrogenation of amides to amines under mild conditions. Angew. Chem. Int. Ed. 125, 2287-2290 (2013)

非特許文献3: E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, L. J. W. Shimon, D. Milstein, Direct hydrogenation of amides to alcohols and amines under mild conditions. J. Am. Chem. Soc. 132, 16756-16758 (2010)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って、本発明の課題は、アミド化合物をアミン化合物にする還元反応を行える触媒であって、温和な条件下でも使用でき、高い活性を維持したまま、繰り返し使用できるような耐久性も備えた触媒を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、白金とバナジウムを含み、ハイドロキシアパタイトに担持された触媒であって、白金表面がバナジウムに特定の範囲で覆われたものが、アミド化合物に対する高い

水素化活性、選択性、耐久性、反応性を有することを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は、白金とバナジウムがハイドロキシアパタイトに担持された触媒であって、

白金表面がバナジウムに15～80%覆われたものであることを特徴とするアミド化合物の水素添加反应用触媒である。

[0012] また、本発明は、アミド化合物を、上記アミド化合物の水素添加反应用触媒に接触させて水素添加し、アミン化合物を得ることを特徴とするアミン化合物の製造方法である。

[0013] 更に、本発明は、溶媒中で、白金とバナジウムをハイドロキシアパタイトに担持させた後、これを乾燥することを特徴とする上記アミド化合物の水素添加反应用触媒の製造方法である。

発明の効果

[0014] 本発明の触媒は、温和な条件下で利用できるため、アミド化合物からアミン化合物への合成が安全で容易になる。

[0015] また、本発明の触媒は、製造の際に、特別な操作を必須としないため、安価で安全に製造できる。

[0016] そのため、本発明の触媒は、アミド化合物からアミン化合物への工業的な合成に利用できる。

[0017] また、本発明の触媒はハイドロキシアパタイトに担持されているため使用後に、ろ過によって容易に高価な白金を回収可能であり、更にこの回収された触媒は当初の活性・選択性を維持できる。

[0018] そのため、本発明の触媒は、再利用も容易である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の触媒Pt-V/HAPのTEM像である。

[図2]製造例1で得られたPt-V/HAPのADF-STEM画像である。

[図3]製造例1で得られたPt-V/HAPのCaの元素マッピング画像である。

[図4]製造例1で得られたPt-V/HAPのVの元素マッピング画像である。

[図5]製造例1で得られたPt-V/HAPのPtの元素マッピング画像である。

[図6]製造例1で得られたPt-V/HAPのCa・V・Ptの元素マッピング画像を重ねたものである。

[図7]製造例1で得られたPt-V/HAPのEDSライン分析の結果を示す図である。

[図8]実施例5における表面被覆率と収率の関係を示す図である。

[図9]実施例6における表面被覆率と収率の関係を示す図である。

[図10]実施例10における反応時間と収率の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明のアミド化合物の水素添加反応用触媒（以下、「本発明の触媒」という）は、白金とバナジウムが、ハイドロキシアパタイトに担持され、更に、白金表面がバナジウムに15～80%覆われたものである。なお、本明細書においては、本発明の触媒は、「X-Y/Z」（X、Yは白金、バナジウム等の金属名、Zはハイドロキシアパタイト）等と記載することがある。

[0021] （白金）

本発明の触媒を構成する白金は、特に限定されないが、例えば、白金粒子が好ましい。ここで白金粒子とは、金属白金または酸化白金の少なくとも1種から選ばれる白金の粒子であり、好ましくは金属白金の粒子である。

[0022] ここで、白金粒子は、白金を含有していれば特に制限されるものではなく、ルテニウム（Ru）やロジウム（Rh）やパラジウム（Pd）等の貴金属を少量含んでいてもよいが、好ましくは金属白金である。白金粒子は一次粒子でもよく、二次粒子であってもよい。白金粒子の平均粒子径は1～30nmが好ましく、1～10nmがより好ましい。なお、本明細書において「平均粒子径」とは、電子顕微鏡で任意の数の粒子の直径を観察し、それらの直径の平均値のことをいう。

[0023] (バナジウム)

本発明の触媒を構成するバナジウムは、特に限定されないが、例えば、バナジウム酸化物が好ましい。バナジウム酸化物としては、例えば、バナジン酸イオン (VO_4^{3-} 、 VO_3^{3-})、五酸化バナジウム、酸化バナジウム (II) または酸化バナジウム (IV) 等のうち少なくとも 1 種から選ばれるものであり、好ましくは V_2O_5 である。

[0024] (白金－バナジウム [Pt－V] のモル比)

本発明の触媒における、白金とバナジウムの組成比は、金属としての白金 (Pt) : 金属としてのバナジウム (V) のモル数のモル数換算で、モル比 $[\text{Pt} : \text{V}] = 1 : 0.1 \sim 10$ 、好ましくは $1 : 0.5 \sim 5$ 、更に好ましくは $1 : 0.8 \sim 1.2$ である。

[0025] (白金－バナジウム [Pt－V] の表面被覆率)

本発明の触媒においては、白金表面がバナジウムに 15～80%、好ましくは 20～70% 覆われたものである。本発明者らは白金表面がバナジウムに覆われているパーセンテージ（これを「表面被覆率」という）が、アミドの水素化活性に影響があることが分かった。表面被覆率 (%) は下記 (式 1) より求められる数値である。ここで粒子径は体積基準による平均粒子径であり、EDS ライン分析等により測定することができる。この表面被覆率は 50% 前後が最適であり白金とバナジウムが隣接することで競争的触媒作用を示し、それぞれが表面に露出することでアミドの水素化活性を示すと考えられる。

[数1]

$$\text{表面被覆率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Pt/HAP の粒子径}}{\text{Pt-V/HAP の粒子径}} \right) \times 100 \quad \dots (式 1)$$

[0026] また、上記 (式 1) で求められる表面被覆率 (%) は、ハイドロキシアパタイトに担持された白金への一酸化炭素 (CO) 吸着量を測定し、下記 (式 2) で求めることができる。

[数2]

$$\text{表面被覆率 (\%)} = \left(1 - \frac{P_t - V / \text{HAP への CO 吸着量}}{P_t / \text{HAP への CO 吸着量}} \right) \times 100 \quad \dots (式 2)$$

[0027] (式1)における粒子径は下記式(式3)のようにCO吸着量との相関で特定されるものである。(式3)中、比例値は P_t の特定結晶格子面において占有可能なCO分子数から導かれるものであるが、(式1)においてはこの比例値は約分されているため式中には現れない。

[数3]

$$\text{粒子径} = \frac{\text{比例値}}{\text{CO 吸着量}} \quad \dots (式 3)$$

[0028] 上記におけるCO吸着量は、例えば、流通式化学吸着測定装置等を使用して測定することができる。流通式化学吸着測定装置は、触媒をセットしたサンプルセルにCOガスをパルス的に導入し、吸着量を測定することで、ハイドロキシアパタイト上に固定された貴金属ナノ粒子の活性表面積や粒子径を測定できる装置である。COは白金粒子表面に選択的に吸着するものであり、これにより、ハイドロキシアパタイト上に固定された白金ナノ粒子のバナジウムから露出した面積をCO吸着量として特定することができる。 $P_t - V / \text{HAP}$ における P_t ナノ粒子の活性表面積は、 P_t / HAP における P_t ナノ粒子の活性表面積と比べて、 P_t ナノ粒子がVに覆われている分だけ減少する。その差を利用することで、 $P_t - V / \text{HAP}$ において、 P_t ナノ粒子がVにどれだけ覆われているか求められる。このような流通式化学吸着測定装置としては、例えば、日本ベル株式会社、BELCAT-A等が挙げられる。この流通式化学吸着測定装置を用いてCO吸着量を測定する条件は、次の通りである。

[0029] <測定条件>

キャリアガスはすべて流量50sccmの条件であり、前処理として、300℃で30分間Heガスを流し、次にHeガスをO₂ガスに変更し300℃で15分間O₂ガスを流し、次に400℃で45分間Heガスを流し、50℃まで冷却した後、10分間Heガスを流す。

前処理の後、吸着ガス組成 $\text{CO}/\text{He} = 10.05\%$ 、操作温度 50°C 、ガス量：1パルス 100 cm^3 で CO 吸着量を測定した。

[0030] この流通式化学吸着測定装置を用い、上記条件で、同じ量の P_t を担持した P_t/HAP と P_t-V/HAP における P_t ナノ粒子の活性表面積、粒子径が測定できる。これを、上記した（式1）に測定結果を代入することにより表面被覆率が求められる。

[0031] 本発明の触媒はアミド化合物の水素添加反応において優れた性能を発揮するものであるが、一方で、本発明を産業的に利用する場合には設備等に由来する反応条件の違いにより、より効果的な使用方法を選択することが望ましい場合もある。例えば、反応時の圧力や温度が著しく低い場合、触媒の表面被覆率は小さい方が望ましい場合がある。表面被覆率が小さい触媒では触媒粒子表面に露出している白金の面積が大きくなり、触媒表面における活性点が増えることになる。このように活性点の多い触媒であれば、反応の促進という点で不利な条件であっても、迅速にアミド化合物の水素添加を進行させることが期待できる。このような著しくマイルドな条件下での反応において本発明の触媒を使用する場合には、表面被覆率は $15\sim40\%$ であることが好ましい場合があり、 $15\sim30\%$ であることがより好ましい場合がある。

[0032] 逆に反応時の圧力や温度が高い場合、このような場合には活性点である白金が触媒表面に大きく露出していると、炭素-炭素二重結合の水素化等、白金単独で進む反応に偏って反応が促進してしまい、本発明の目的であるアミド化合物の水素添加に対しては収率の低下を招く恐れがある。このような場合には、白金単独による反応を抑制する目的で、表面被覆率を高めを設定した触媒を使用することが望ましい場合がある。このように一般的に触媒反応を加速させてしまう条件下での反応において本発明の触媒を使用する場合には、表面被覆率は $50\sim80\%$ であることが好ましい場合があり、 $60\sim80\%$ であることがより好ましい場合がある。

[0033] （ハイドロキシアパタイト）

本発明の触媒のハイドロキシアパタイト（母材）は、特に限定されるもの

ではないが、例えば、その吸着能はいわゆるBET値（比表面積値）をその指標として使用することができる。このようなBET値としては $0.1 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、平均粒径としては $0.02 \sim 100 \mu\text{m}$ であってもよい。本発明においては、ハイドロキシアパタイトの吸着能は、 $0.5 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

[0034] また、ハイドロキシアパタイトの形態は、特に限定されず、例えば、粉末状、球形粒状、不定形顆粒状、円柱形ペレット状、押し出し形状、リング形状等が挙げられる。

[0035] 上記ハイドロキシアパタイトとしては、特に制限されることはなく、一般的な $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の化学量論的組成の水酸化リン酸カルシウムのみならず、この組成に類似した組成の水酸化リン酸カルシウム化合物やリン酸三カルシウム等を含む。

[0036] 本発明の触媒において、白金とバナジウムがハイドロキシアパタイトに担持される態様は、特に制限されるものではなく、ハイドロキシアパタイトの形態により、種々の態様を採ることができ、担持される位置も単純に制御されていなくてもよいし、細孔や層の内側であったり、表面のみであってもよいが、粒子径の小さな白金が分散して担持され、バナジウムは、白金の近傍または白金上に存在する方が好ましい。なお、本発明の触媒における白金とバナジウム酸化物のハイドロキシアパタイトへの担持量は、特に限定されないが、例えば、金属換算の白金の量で $0.1 \sim 10 \text{ wt}\%$ であることが好ましい。

[0037] 本発明の触媒は、上記したようなハイドロキシアパタイトを用いているため、反応に使用した後に分離も容易になり、触媒の再使用においても有利であることは言うまでもない。

[0038] （触媒に追加できる成分）

本発明の触媒は、上記した白金とバナジウムがハイドロキシアパタイトに担持されていればよく、効果を損なわない範囲で、遷移金属やアルカリ金属やアルカリ土類金属などを触媒成分やハイドロキシアパタイト成分として常

法に従って含有させてもよい。

[0039] (本発明の触媒の製造方法)

本発明の触媒は、基本的に、溶媒中で、白金とバナジウムをハイドロキシアパタイトに担持させた後、これを乾燥することにより製造（以下、「本発明方法」という）できる。本発明の触媒において、白金表面がバナジウムに覆われているパーセンテージの調整は、後記する製造方法において、溶媒混合液に含まれる白金化合物およびバナジウム化合物の量や量比を調整することによりできる。

[0040] (白金化合物、バナジウム化合物の使用量)

本発明の触媒の調整にあたって使用される白金化合物、バナジウム化合物の使用量（仕込量）は特に限定されるものでないが、白金化合物、バナジウム化合物については〔金属換算のバナジウムのモル数／金属換算の白金モル数〕で0.14～2.4であることが好ましく、0.3～2であることがより好ましい。

[0041] (白金化合物、バナジウム化合物の担持量)

本発明の触媒に担持される白金、バナジウムは、担体であるハイドロキシアパタイトの単位重量あたりの担持量が少な過ぎると、白金とバナジウムの分散性が上がり過ぎ、白金表面を適切な被覆率で被覆することが難しくなる場合がある。本発明においては、〔（金属換算のバナジウムのモル数＋金属換算の白金モル数）／ハイドロキシアパタイトの重量〕換算で、0.4～1.4 mmol/gであることが好ましく、0.5～1.2 mmol/gであることがより好ましい。

[0042] 具体的に本発明方法において、白金とバナジウムを溶媒中でハイドロキシアパタイトに担持させる方法は特に限定されないが、例えば、ハイドロキシアパタイトと、白金化合物およびバナジウム化合物を含有する溶媒混合液とを混合して、白金とバナジウムを溶媒中でハイドロキシアパタイトに担持させる方法や、ハイドロキシアパタイトと、白金化合物を含有する溶媒液と、バナジウム化合物を含有する溶媒液とを何れかの順序で混合して、白金とバ

ナジウムを溶媒中でハイドロキシアパタイトに担持させる方法が挙げられる。

[0043] 本発明方法に用いられる白金化合物は、特に限定されないが、好ましくは乾燥した際にハイドロキシアパタイト上で白金粒子となるものである。このような白金化合物としては、例えば、白金アセチルアセトナト ($\text{Pt}(\text{acac})_2$)、テトラアンミン白金(II)酢酸塩、ジニトロジアンミン白金(II)、ヘキサアンミン白金(IV)炭酸塩、ビス(ジベンザルアセトン)白金(0)等の白金錯体塩、塩化白金、硝酸白金、テトラクロロ白金酸カリウム等の塩が挙げられ、特に $\text{Pt}(\text{acac})_2$ が好ましい。

[0044] また、本発明方法に用いられるバナジウム化合物は、特に限定されないが、好ましくは乾燥した際にハイドロキシアパタイト上でバナジウム酸化物を生じるものである。このようなバナジウム化合物としては、例えば、バナジルアセチルアセトナト ($\text{VO}(\text{acac})_2$)、ビス(タルトラト)ビス[オキソバナジウム(IV)]酸テトラメチルアンモニウム等のバナジウム錯体塩、バナジン(V)酸アンモニウム、ナフテン酸バナジウム等の塩が挙げられ、特に $\text{VO}(\text{acac})_2$ が好ましい。

[0045] 本発明方法に用いられる白金化合物およびバナジウム化合物を含有する溶媒混合液は、上記白金化合物およびバナジウム化合物を、溶媒に懸濁させたものである。この溶媒混合液における白金化合物とバナジウム化合物はモル比で1:0.1~10、好ましくは1:0.5~5、更に好ましくは1:1である。また、溶媒としては、例えば、水や、アルコール、アセトン等の有機溶媒が挙げられ、水であればコスト、安全性共に優れているため好ましい。これらの溶媒は1種または2種以上を組み合わせてもよい。なお、溶媒の温度は特に限定されないが、例えば、0~100℃、好ましくは10~50℃である。

[0046] 上記のようにして調製した溶媒混合液は、次に、ハイドロキシアパタイトと混合すればよい。上記溶媒混合液と、ハイドロキシアパタイトを混合する方法は特に限定されないが、各成分が十分に分散する量があればよく、金属

換算の白金0.1 mmolに対してハイドロキシアパタイト0.1～100 g、好ましくは1～10 gの量で攪拌しながら行う。混合後は0.5～12時間、好ましくは1～6時間攪拌を続ける。

[0047] また、本発明方法に用いられる白金化合物を含有する溶媒液と、バナジウム化合物を含有する溶媒液は、上記白金化合物およびバナジウム化合物を、それぞれ溶媒に懸濁させたものである。これらの溶媒液における各化合物の含有量は、これら溶媒液を混合した際に上記白金化合物およびバナジウム化合物を含有する溶媒混合液と同じになる量にすればよい。また、これらに使用する溶媒や溶媒の温度は上記溶媒混合液と同様にすればよい。

[0048] 上記のようにして調製された白金化合物を含有する溶媒液と、バナジウム化合物を含有する溶媒液は、次に、ハイドロキシアパタイトと、白金化合物を含有する溶媒液と、バナジウム化合物を含有する溶媒液とを何れかの順序で混合すればよい。ハイドロキシアパタイトと白金化合物を含有する溶媒液を混合した後にバナジウム化合物を含有する溶媒液の順序で混合すると白金化合物の上に遷移金属が担持される傾向があるためよく、白金化合物を後に混合すると高価な白金のロスが少なくなる場合があるためよい。また、上記溶媒液と、ハイドロキシアパタイトを混合する方法は、上記混合溶液を用いる場合と同様にすればよい。

[0049] 以上のようにして溶媒混合液とハイドロキシアパタイトを混合あるいは各溶媒液とハイドロキシアパタイトを混合して、溶媒中で、白金とバナジウムをハイドロキシアパタイトに担持させた後は乾燥させればよい。乾燥の前には、洗浄、ろ過、濃縮等の前処理をして溶媒を除去させることが好ましい。乾燥の条件は特に限定されないが、例えば、80～200℃で1～56時間乾燥させる。乾燥後は、例えば、マッフル炉等を使用して250～700℃で1～12時間焼成等することが好ましく、更に、粉碎等を行ってもよい。

[0050] なお、本発明方法において溶媒として水を使用する場合、白金化合物としては、例えば、ヘキサクロロ白金(IV)酸塩(H_2PtCl_6)、テトラクロロ白金(II)酸塩(K_2PtCl_4 等)等の白金塩が挙げられる。これらの中

でもテトラクロロ白金 (II) 酸カリウム (K_2PtCl_4) が好ましい。また、バナジウム化合物としては、例えば、塩化バナジウム (VCl_3) 等のバナジウム塩や、メタバナジン酸ナトリウム ($NaVO_3$)、オルトバナジン (V) 酸ナトリウム (Na_3VO_4)、メタバナジン酸カリウム (KVO_3)、メタバナジン酸アンモウム (NH_4VO_3) 等のバナジン酸塩が挙げられる。これらの中でも塩化バナジウムが好ましい。

[0051] また、本発明方法において溶媒として水を使用する際、上記化合物が溶媒に溶解しにくい場合は、触媒性能に問題がない範囲で、pH調整剤やバインダー等を用いたり、超音波をかけたり温度を調整してもよい。pH調整剤としては水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア、酢酸、クエン酸、炭酸、乳酸等が挙げられる。また、バインダーとしてはポリエチレングリコールやポリビニルアルコール等の有機化合物やシリカ等の無機化合物等が挙げられる。

[0052] 本発明の触媒は、白金とバナジウム（以下、単に「白金等」という）がハイドロキシアパタイト粒子中に均一に担持されていてもよく、ハイドロキシアパタイトの表面側に偏在して担持していてもよい。このような白金等の担持位置については、特に白金等のように高価な成分を有効に利用しようとする場合にはハイドロキシアパタイトの表面側に偏在担持させることが望ましい。ハイドロキシアパタイト表面に偏在担持させることで、反応基質と白金等とが接触する機会が増し、触媒の活性向上が期待できる。

[0053] このようなハイドロキシアパタイト表面に白金等を偏在担持させる方法は特に限定されるものではなく、使用する触媒材料に応じて公知の手法の中から適宜選択することができる。具体的な例としては、上記白金化合物やバナジウム化合物を含有する溶媒混合液、あるいは、白金化合物を含有する溶媒液、バナジウム化合物を含有する溶媒液のpHを調整する手法、ハイドロキシアパタイト上で白金等を非水溶化（沈殿）させるために、ハイドロキシアパタイトと上記溶媒混合液や上記溶媒液を混合する前または後に、アルカリ水溶液等の非水溶化に使用する水溶液で処理して白金等を固定化する手法、

上記ハイドロキシアパタイトと上記溶媒混合液や上記溶媒液を混合した後、温度や静置時間を管理し、熟成をさせる手法、本発明の触媒製造後に、更に焼成工程を追加する手法等が挙げられる。なお、上記手法においては、適宜、洗浄、乾燥等を行ってもよい。

[0054] 上記溶媒混合液や溶媒液のpHを調整する手法においては、上記したpH調整剤を用いることができ、これらを用いて溶媒混合液や溶媒液のpHをハイドロキシアパタイトへの担持がしやすいように調整すればよく、酸性よりにしても良いし、アルカリ性よりにしても良いし、中性よりにしてもよい。

[0055] 上記ハイドロキシアパタイトと溶媒混合液や溶媒液を混合する前または後に、アルカリ水溶液等の非水溶化に使用する水溶液で処理する手法においては、アルカリ性化合物を水等に溶解させたアルカリ水溶液が用いられる。アルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属やアルカリ土類金属の重炭酸塩、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ金属やアルカリ土類金属のケイ酸塩、アンモニア等が挙げられる。また、この際のpHは特に限定されないが、7～14、好ましくは8～13である。

[0056] 上記非水溶化の処理に用いるアルカリ水溶液の使用量は、白金化合物やバナジウム化合物を固定化することを目的とすることから、被還元対象に対してやや過剰なアルカリ量、例えば、1.05～1.2倍になるように濃度を調整して使用することが好ましい。

[0057] 上記熟成をさせる手法において、上記ハイドロキシアパタイトと溶媒混合液や溶媒液を混合した後の温度や静置時間は適宜設定すればよく、特に限定されないが、例えば、10～100℃で1～72時間、好ましくは30～70℃で2～24時間熟成させればよい。

[0058] 上記本発明の触媒製造後に、更に焼成工程を追加する手法においては、製造された本発明の触媒を、水素を含むガス雰囲気中で加熱還元処理を施しながら焼成すればよい。このような焼成を気相還元や水素還元ともいう。気相還元であれば還元時に介在する溶媒がなく被還元成分の移動が困難であり、

白金等の粒子が凝集しづらく、白金等を小さな粒子の状態で担持させることができる。

[0059] この焼成工程がある場合、焼成後に白金等が酸化されてしまうことがある。このような場合は還元処理を施すことが好ましい。このような還元処理には気相還元と液相還元が採用できる。気相還元は100～500℃に加熱した触媒に還元性の気体を供給して還元処理を施すものである。このような還元性の気体としては前述のような水素の他、一酸化炭素や低分子の炭化水素を使用してもよい。低分子の炭化水素としてはメタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン等も使用できる。また、気相還元の場合、気体の組成は還元成分のみからなるガスを使用してもよいが、窒素等、還元時に不活性なガスと混合して使用してもよい。

[0060] また、液相還元は還元性の液体と触媒を混合し、80～150℃で加熱することで酸化された触媒成分を還元するものである。使用される還元成分は特に限定されるものではなく、還元条件に応じて適宜選択すればよく、例えばギ酸、ギ酸ナトリウム、ヒドラジン等が挙げられる。

[0061] 斯くして得られる本発明の触媒は、白金とバナジウムがハイドロキシアパタイトに担持され、白金表面がバナジウムに15～80%覆われたものとなる。

[0062] なお、本発明の触媒が製造できたことは、例えば、TEM (Transmission Electron Microscope; 透過型電子顕微鏡)、FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope; 電界放射型走査電子顕微鏡)、EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; エネルギー分散型X線分光法) 等で白金とバナジウムがハイドロキシアパタイトに担持されていることを確認し、更に、表面被覆率を、上記方法で求め、上記範囲内に入っていることを確認すればよい。

[0063] (アミド化合物の水素化)

本発明の触媒は、アミド化合物の水素添加反応用である。そのため、本発

明の触媒は、アミド化合物に接触させれば、水素添加（還元）してアミン化合物を製造することができる。

[0064] アミド化合物としては、アミド結合を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、2級以上のアミド化合物または芳香族置換基を含むアミド化合物、ラクタムまたは3級アミドにおいてN原子に結合しているカルボニルを含まない置換基の2つがお互いに連結して環状構造を取るアミド化合物等が好ましく、2級以上のアミド化合物または芳香族置換基を含むアミド化合物がより好ましい。なお、本発明におけるアミド化合物にはイミド化合物を含む。

[0065] アミド化合物に、本発明の触媒を接触させて水素添加する方法は特に限定されず、適宜選択すればよい。具体的には、オートクレーブ等の耐圧性の容器中、液相で本発明の触媒と、アミド化合物と、水素ガスを接触させることによりアミド化合物の水素添加を行えばよい。また、水素添加の際には、水を除去して反応を進行させるために、モレキュラーシーブ等を容器中に入れておいてもよい。更に、本発明の触媒は、水素添加前に還元処理を予め行っておいてもよい。

[0066] 液相は有機溶剤であることが好ましい。有機溶剤は、1種単独または2種以上の混液でもよいが、1種単独が好ましい。上記で用いられる有機溶剤は、特に限定されないが、例えば、ドデカン、シクロヘキサン等の炭素原子数5～20の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の炭素原子数7～9の芳香族炭化水素、イソプロピルエーテル、プロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、ジメチルエーテル、ジメトキシエタン（DME）、オキセタン、テトラヒドロフラン（THF）、メチルテトラヒドロフラン（MeTHF）、テトラヒドロピラン（THP）、フラン、ジベンゾフラン、フラン等の鎖状構造または環状構造を有するエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル等が挙げられる。これらの中でもイソプロピルエーテル、および／またはDMEが好ましく、イソプロピルエーテルが特に好ましい。

- [0067] 有機溶剤の使用量は、例えば、上記アミド化合物の濃度が0.5～2.0質量%程度となる範囲内が好ましい。また、本発明の触媒の使用量は、例えば、触媒中の白金の量を基準としてアミド化合物に対して0.0001～50モル%程度であり、0.01～20モル%程度が好ましく、0.1～5モル%程度がより好ましい。
- [0068] 本発明の触媒は、温和な条件でも、円滑に水素添加反応を進行させることができる。反応温度としては、基質の種類や目的生成物の種類等に応じて適宜調整することができ、例えば、150℃以下、好ましくは10～100℃、より好ましくは20～80℃程度、特に好ましくは30～70℃程度である。反応時の圧力は、5MPa以下、好ましくは常圧～4MPa、より好ましくは2～3.5MPaである。反応時間は、反応温度および圧力に応じて適宜調整することができ、例えば10分～144時間程度、好ましくは20分～48時間程度、特に好ましくは40分～30時間程度である。
- [0069] 上記した方法によりアミド化合物を水素添加してアミン化合物が得られるが、通常のクロスカップリング反応等で製造することが難しいようなアミン化合物でも本発明の方法では製造できる。具体的に、C-Nカップリングの代表例であるBuchwald-Hartwig反応では、ハロゲン化アリールと1・2級アミンをPd触媒存在下で反応させて、当該アミンのN原子に直接アリール基を結合させることができるが、N原子と芳香環の間にひとつ以上の炭素原子またはメチレン鎖を介在させることはできない。しかしながら、上記した方法では、アミンのN原子をアシル化することによって得たアミド化合物を水素化することで、結果として元のアミンのN原子にひとつ以上の炭素原子またはメチレン鎖を介在させたC-N結合を生成させることができる。このような例としては、モルホリン→4-シクロヘキシルカルボニルモルホリン→4-シクロヘキシルメチルモルホリン、ピペリジン→1-フェニルアセチルピペリジン→1-フェネチルピペリジン、ベンジルメチルアミン→ベンジルメチルフェニルアセチルアミド→ベンジルメチルフェネチルアミン等が挙げられる。

[0070] 上記した本発明の触媒を用いた、アミド化合物の水素化の好ましい態様としては、有機溶剤としてイソプロピルエーテルを用い、モレキュラーシーブ等を容器中に入れて、反応時の圧力は、4 MPa 以下、反応時間は10分～48時間程度、反応温度は10～150℃である。

[0071] (触媒の再利用)

本発明の触媒は活性成分である白金がハイドロキシアパタイトに担持されているため、反応中においても担持された白金が大きな粒子になりにくい。また、本発明の触媒は、例えば、水素添加後に反応液から濾過、遠心分離等の物理的な分離手法により容易に回収することができる。回収された本発明の触媒はそのまま、あるいは、必要により、洗浄、乾燥、焼成等を施した後、再利用することができる。洗浄、乾燥、焼成等は本発明の触媒の製造の際と同様に行えばよい。

[0072] 回収された本発明の触媒は、未使用の本発明の触媒と比べ、ほぼ同等の触媒能を示すことができ、使用―再生を複数回繰り返しても、その触媒能の低下を著しく抑制することができる。そのため、本発明によれば、通常、水素添加の費用の多くの割合を占める触媒を回収し、繰り返し利用することができるため、アミド化合物の水素添加のコストを大幅に削減することができる。

実施例

[0073] 以下、本発明の触媒、並びに本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨の範囲で広く応用が可能なものである。なお、以下の実施例において、表面被覆率はEDSライン分析で求めた粒子径、あるいは、上記した流通式化学吸着測定装置を用いて測定された、同じ量のPtを担持したPt/HAPとPt-V/HAPにおけるPtナノ粒子の活性表面積、粒子径を、上記した(式1)あるいは(式3)に代入して求めた。

[0074] 製 造 例 1

Pt-V/HAPの調製：

アセトン90 mLにエヌ・イー ケムキャット社製Pt (acac)₂ 0.4 mmolとシグマアルドリッチ社のVO (acac)₂を0.4 mmolに加え室温で30分攪拌した。更に和光純薬社のHAP (商品名「リン酸三カルシウム」) 1.0 gを加えて室温で4時間攪拌した。得られた混合物から溶媒をロータリーエバポレータで除去し、淡緑色の粉末を得た。得られた粉末を110℃で終夜乾燥した。更に、乾燥した粉末をメノウ鉢で粉碎し、大気中で、2時間、300℃で焼成し、濃灰色の粉末 (Pt-V/HAP) が得られた。

[0075] 上記で得られたPt-V/HAPについて種々の解析を行った。Pt-V/HAPのTEM像を図1に、ADF-STEM画像を図2に、Caの元素マッピング画像を図3に、Vの元素マッピング画像を図4に、Ptの元素マッピング画像を図5に、Ca・V・Ptの元素マッピング画像を重ねたものを図6に示した。これらの結果から、本発明の触媒は、白金粒子がハイドロキシアパタイトに担持され、酸化バナジウム (V₂O₅) が白金粒子の近傍または上に存在し、金属としての白金 (Pt) : 金属としてのバナジウム (V) のモル数のモル数換算で、モル比 [Pt : V] = 6 : 7、また金属としての白金量は5.8 wt %であることが分かった。また、Pt-V/HAPのEDSライン分析の結果 (図7) から、白金粒子の粒子径は2.2 nmであった。また、表面被覆率は46 %であった。

[0076] 実施例 1

製造例1で得られた触媒を、それぞれ表1の触媒量と、有機溶剤である1, 2-ジメトキシエタン (DME) 5 mL、和光純薬社のモレキュラーシーブス4 Å 0.1 g、そして基質であるN-アセチルモルホリン0.5 mmolを50 mLのステンレス製オートクレーブに加えて表1の条件で水素化反応を行った。反応後、ガスクロマトグラフを用いて2の収率を測定した。結果を表1に記した。

[0077]

[化1]



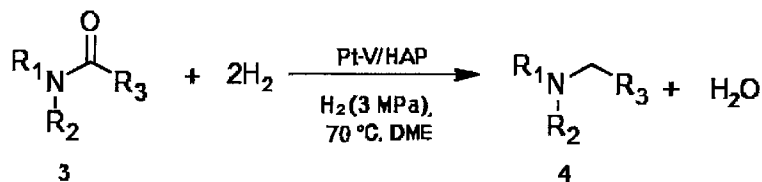
[0078] [表1]

触媒	触媒量 (g)	反応温度 (°C)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)	収率 (%)
Pt-V/HAP	0.1	70	3	1	70
	0.1	70	3	8	99
	0.3	25	3	24	93
	0.3	25	0.5	48	85
	0.3	70	0.1	48	95
Pt/HAP	0.1	70	3	1	0
V/HAP	0.1	70	3	1	0

[0079] 実施例 2

製造例 1 で得られた Pt-V/HAP を、それぞれ表 2 の触媒量と基質 0.5 mmol、和光純薬社のモレキュラーシーブス 4 Å 0.1 g を 50 mL のステンレス製オートクレーブに加え、有機溶剤である 1,2-ジメトキシエタン (DME) 5 mL を加えて、反応温度 70 °C、水素圧 3 MPa の下で水素化反応を行った。反応後、ガスクロマトグラフを用いて 4 の収率を測定した。結果を表 2 に記した。

[0080] [化2]



[0081]

[表2]

基質	生成物	触媒量 (g)	反応時間 (h)	転化率 (%)	4 の収率 (%)
		0.1	8	> 99	99
		0.3	18	99	97
		0.3	36	92	88
		0.3	18	96	91
		0.3	48	92	88
		0.3	18	99	99
		0.3	36	86	82
		0.3	18	94	90
		0.1	48	97	96
		0.1	48	85	85
		0.3	24	90	88
		0.3	24	81	80
		0.3	24	92	90
		0.1	6	65	22
		0.1	4	78	50
		0.1	8	99	96
		0.1	24	90	88
		0.2	24	97	93
		0.3	48	83	76
		0.3	48	92	88
		0.1	24	98	93

[0082] Pt-V/HAPは、基質が変わってもアミド化合物の水素添加反応を温

和な条件下で収率よく行えることが分かった。

[0083] 実施例 3

触媒の再利用：

実施例 1 の反応後、使用した Pt-V/HAP を遠心分離により分離し、有機溶剤である 1, 2-ジメトキシエタン (DME) で洗浄して反応系から回収した。この回収した Pt-V/HAP を、再度同じ反応に使用した。結果を表 3 に示した。

[0084] [表3]

触媒	触媒使用回数 (回)	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)
Pt-V/HAP	1	8	> 99	99
	2	8	99	99
	3	8	99	99
	4	8	98	98
	5	8	99	99
	6	8	99	99
	7	8	98	98
	8	8	99	99
	9	8	97	97
	10	8	99	99

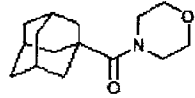
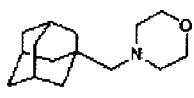
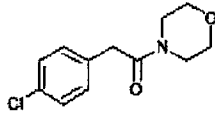
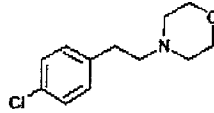
[0085] Pt-V/HAP は、性能の劣化なく再利用できることがわかった。

[0086] 実施例 4

製造例 1 で得られた Pt-V/HAP を、それぞれ触媒 0.1 g と基質 0.5 mmol、和光純薬社のモレキュラーシーブス 4 Å 0.1 g を 50 mL のステンレス製オートクレーブに加え、有機溶剤である 1, 2-ジメトキシエタン (DME) 5 mL を加えて、表 5 に記載の反応温度および水素圧の下で水素化反応を行った。反応後、ガスクロマトグラフを用いて 4 の収率を測定した。結果を表 4 に記した。

[0087]

[表4]

基質	生成物	水素圧力 (bar)	反応温度 (°C)	転化率 (%)	4 の収率 (%)
		1	100	99	97
		30	室温	96	>99

[0088] Pt-V/HAPは、基質や水素圧や反応温度が変わってもアミド化合物の水素添加反応を温和な条件下で収率よく行えることが分かった。

[0089] 製造例 2

Pt量一定でV量が異なるPt-V/HAPの調製：

製造例1のVO(acac)₂を0.025、0.05、0.1、0.2、0.6、0.8、1.0mmolにした以外は同様にして各バナジウム量のPt-V/HAPを得た。これらの触媒の表面被覆率を流通式化学吸着測定装置を用いて求めた。それらを表5に示した。

[0090] [表5]

	製造例 2						
V仕込量 (mmol/g)	0.025	0.05	0.1	0.2	0.6	0.8	1.0
Pt仕込量 (mmol/g)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
表面被覆率(%)	3	11	21	35	46	54	73

[0091] 製造例 3

Pt:V比一定でPtとVの総量が異なるPt-V/HAPの調製：

製造例1のPt(acac)₂とVO(acac)₂の比率を1:1に固定し、白金とバナジウムをそれぞれ0.1、0.2、0.6、0.8、1.0mmolの同量にした以外は同様にして各金属量のPt-V/HAPを得た。これらの触媒の表面被覆率を流通式化学吸着測定装置を用いて求めた。それらを表6に示した。

[0092]

[表6]

	製造例 3				
V 仕込量 (mmol/g)	0.1	0.2	0.6	0.8	1.0
Pt 仕込量 (mmol/g)	0.1	0.2	0.6	0.8	1.0
表面被覆率 (%)	5	32	68	67	80

[0093] 製造例 4

Pt/HAPとV/HAPの混合物の調製：

(1) Pt/HAPの調製

VO(acac)₂を使用しない以外は、製造例1と同様にしてPt/HAPを得た。

[0094] (2) V/HAPの調製

Pt(acac)₂を使用しない以外は、製造例1と同様にしてV/HAPを得た。

[0095] (3) Pt/HAPとV/HAPの混合物の調製

(1)で調製したPt/HAPと(2)で調製したV/HAPを0.05または0.2mmolの等量で混合して、Pt/HAPとV/HAPの混合物を得た。これらの触媒の表面被覆率を流通式化学吸着測定装置を用いて求めた。それらを表7に示した。

[0096] [表7]

	製造例 4	
V 仕込量 (mmol/g)	0.05	0.2
Pt 仕込量 (mmol/g)	0.05	0.2
表面被覆率 (%)	0	0

[0097] 実施例 5

製造例1、2で得られた各触媒について、和光純薬社のモレキュラーシーブス4Åを0.1g使用し、基質に対する白金量3mol%、水素圧3MPa、温度70℃で30分間水素化反応を行った他、実施例1と同様にして反応後、ガスクロマトグラフを用いて2の収率を測定した。結果を表8に示し

た。また、表面被覆率と収率の関係を図8に示した。

[0098] [化,3]



[0099] [表8]

	製造例 2				製造例 1	製造例 2		
表面被覆率(%)	3	11	21	35	46	54	73	82
収率(%)	9	20	30	37	52	38	26	17

[0100] 实 施 例 6

製造例 1、3、4 で得られた各触媒について、実施例 5 と同様にして水素化反応を行った。反応後、ガスクロマトグラフを用いて 2 の収率を測定した。結果を表 9 に示した。また、表面被覆率と収率の関係を図 9 に示した。

[0101] [表9]

	製造例 4 * 1	製造例 3		製造例 4 * 2	製造例 1	製造例 3		
表面被覆率 (%)	0	5	32	0	46	68	67	80
収率 (%)	0	11	28	0	52	32	22	11

* 1 : V 仕込量 0.05 mmol/g、Pt 仕込量 0.05 mmol/g の混合物

* 2 : V 仕込量 0.2 mmol/g、Pt 仕込量 0.2 mmol/g の混合物

[0102] 表8、図8からは各金属量は異なるものの、バナジウムによる白金の被覆率には最適な範囲があることが分かった。一方、表9、図9からは総金属量（担持濃度）は異なるものの、この場合にもバナジウムによる白金の被覆率には最適な範囲があることが分かった。

[0103] また、白金などの触媒活性種の濃度が高い触媒は、活性種の濃度が低い触媒に比べてハイドロキシアパタイトにおける活性種の分散性が悪くなる傾向がある。活性種の分散性の悪い触媒は、活性種量が同じであっても触媒活性に劣る傾向がある。表9においては、製造例1の〔PT：V＝0.4：0.4〕触媒に対する製造例3の〔PT：V＝1.0：1.0〕触媒は活性種の濃度がネガティブな要素となり収率が低下している懸念がある。

[0104] そこで、製造例 1 の「PT : V = 0.4 : 0.4」触媒に対する製造例 3

の [P T : V = 1 . 0 : 1 . 0] 触媒について、ハイドロキシアパタイトも含めたトータルの触媒重量を同じくして、実施例 5 と同じ条件で収率を測定した。結果を表 1 0 に示した。

[0105] [表10]

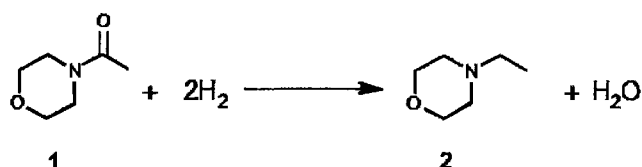
	製造例 1	製造例 3
V 仕込量 (mmol/g)	0.4	1.0
Pt 仕込量 (mmol/g)	0.4	1.0
触媒量 (g)	0.1	0.1
表面被覆率 (%)	46	80
収率 (%)	52	28

[0106] 製造例 3 の触媒を使用した水素化反応では、触媒中の活性種である白金とバナジウムの量が倍以上に増えており、同じ触媒を使用した表 9 における評価の時に比べて収率は向上している。しかし、白金が多いにも関わらず製造例 1 の触媒に比べて収率が低下していることが分かった。

[0107] 実 施 例 7

製造例 1 で得られた触媒を 0 . 1 g、基質として N-アセチルモルホリン 0 . 5 m m o l、和光純薬社のモレキュラーシーブス 4 Å 0 . 1 g を使用し、有機溶剤として表 1 1 に記載のものを使用し、基質に対する白金量 6 m o l %、水素圧 3 M P a、温度 7 0 °C で、1 時間水素反応を実施例 1 と同様に行なった。反応後にガスクロマトグラフを用いて 2 の収率を測定した。結果を表 1 1 に記した。

[0108] [化4]



[0109]

[表11]

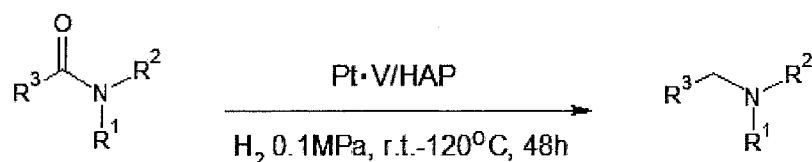
有機溶剤	収率 [%]
1,2-ジメトキシエタン (DME)	70
2-メチルテトラヒドロフラン (MeTHF)	57
シクロペンチルメチルエーテル (CPME)	67
t-アミルメチルエーテル (TAME)	55
イソプロピルエーテル	98
t-ブチルメチルエーテル	78
プロピルエーテル	66
ジイソプロピルアミン	30
2,4-ジメチルペンタン	20

[0110] この結果から、本発明の触媒を使用したアミド化合物の水素化では、有機溶剤としてイソプロピルエーテルを使用することで、アミン化合物の収率が著しく向上することが確認された。

[0111] 実施例 8

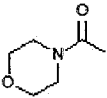
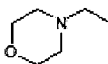
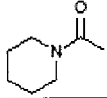
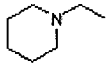
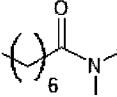
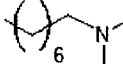
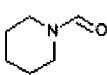
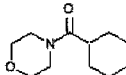
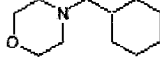
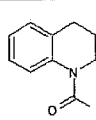
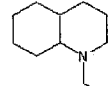
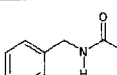
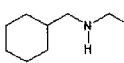
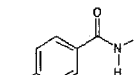
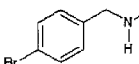
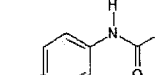
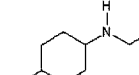
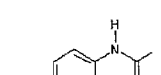
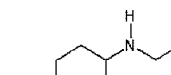
製造例1で得られた触媒を0.15g、有機溶剤としてイソプロピルエーテル5mL、そして基質として表12に記載のアミド化合物を0.25mmol、和光純薬社のモレキュラーシーブス4Å 0.2gを50mLのステンレス製オートクレーブに加え、基質に対する白金量18mol%、水素圧0.1MPa、表12に記載の温度で、48時間水素化反応を行った。反応後、ガスクロマトグラフを用いてアミド化合物の収率を測定した。結果を表12に示した。

[0112] [化5]



[0113]

[表12]

基質	生成物	温度[°C]	収率[%]
		r. t.	99
		100	99
		70	99
		r. t.	75
		120	99
		70	99
		r. t.	99
		120	79
		120	99
		70	65
		120	78
		70	45
		100	63
		100	45
		100	56

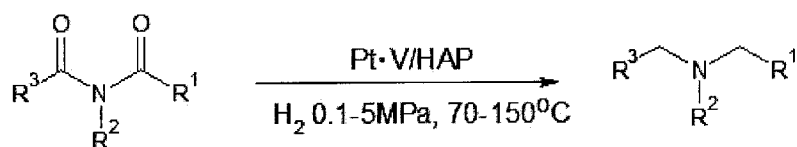
[0114] この結果から、本発明の触媒を使用した水素化反応では、有機溶剤としてイソプロピルエーテルを使用することで、水素ガスの圧力が0.1 MPaという大気圧と同等の低い圧力下においても高い収率でアミン化合物を得られ

ることが確認された。

[0115] 実施例 9

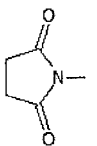
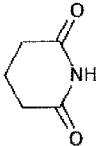
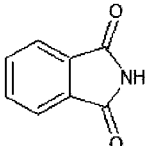
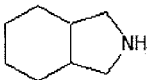
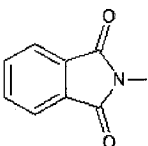
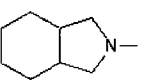
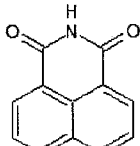
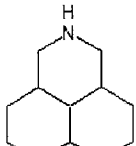
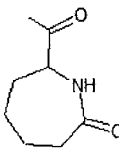
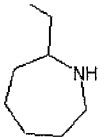
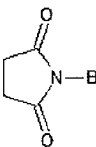
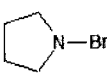
水素ガスの圧力、反応温度、反応時間を表 13 に記載のものに変えた他は実施例 8 と同様にしてイミドの水素化を行った。反応後、アミド化合物の収率をガスクロマトグラフを用いて測定した。結果を表 13 に示した。

[0116] [化6]



[0117]

[表13]

基質	生成物	H ₂ /温度/時間 [MPa]/[°C]/[h]	収率 [%]	転化率 [%]
		3/70/48	99	99
		0.1/70/48	99	99
		3/150/48	79	90
		3/110/48	77	99
		3/110/48	83	99
		5/150/72	44	77
		5/150/48	55	99
		3/70/48	88	99

[0118] この結果から、有機溶剤としてイソプロピルエーテルを使用することで、本発明の触媒はイミド化合物の水素化においても優れた転化率、収率を実現できる事が分かった。通常、イミド化合物の水素化には10MPaを超える水素ガス圧力が必要とされているが、本発明の触媒がこの様に低い圧力下でイミド化合物の水素化を促進できることが分かった。

[0119] 実施例 10

製造例 1 で得られた触媒を 0.15 g、基質として N-アセチルモルホリン 0.25 mmol、水素圧を 0.1 MPa、反応温度を室温、和光純薬社のモレキュラーシーブス 4 Å 0.2 g を使用し、有機溶剤を DME またはイソプロピルエーテルに変更した他は実施例 1 と同様にして、室温で水素化反応を行った。反応時間 0 ~ 48 時間におけるアミド化合物の収率をガスクロマトグラフを用いて測定した。結果を図 10 に示した。

[0120] この結果から、有機溶剤としてイソプロピルエーテルを使用することで、高い収率でアミン化合物を得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明の触媒は、種々の医薬、農薬、その他種々の工業分野において有用なアミノ化合物を温和な条件で安全に製造するのに有用である。また、本発明の触媒は、安価で安全に製造できる。

以 上

請求の範囲

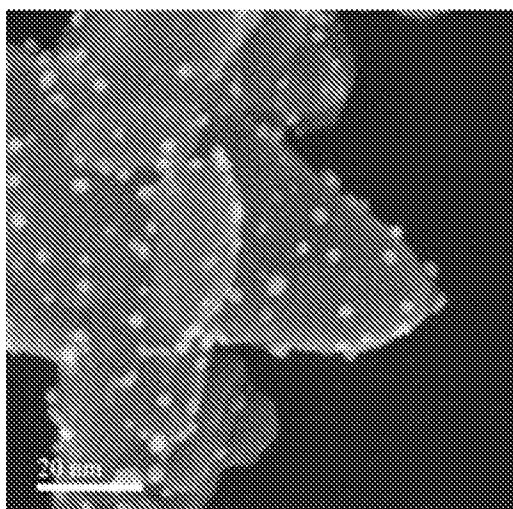
- [請求項1] 白金とバナジウムがハイドロキシアパタイトに担持された触媒であって、
- 白金表面がバナジウムに15～80%覆われたものであることを特徴とするアミド化合物の水素添加反応用触媒。
- [請求項2] アミド化合物が、2級以上のアミド化合物または芳香族置換基を含むアミド化合物である請求項1に記載のアミド化合物の水素添加反応用触媒。
- [請求項3] アミド化合物を、請求項1または2の何れかに記載のアミド化合物の水素添加反応用触媒に接触させて水素添加し、アミン化合物を得ることを特徴とするアミン化合物の製造方法。
- [請求項4] 水素添加を、100℃以下で行うものである請求項3に記載のアミン化合物の製造方法。
- [請求項5] 水素添加を、5 MPa以下で行うものである請求項3または4に記載のアミン化合物の製造方法。
- [請求項6] アミド化合物が、2級以上のアミド化合物または芳香族置換基を含むアミド化合物である請求項3～5の何れかに記載のアミン化合物の製造方法。
- [請求項7] 水素添加を液相で行うものである請求項3～6の何れかに記載のアミン化合物の製造方法。
- [請求項8] 液相が、有機溶剤である請求項7記載のアミン化合物の製造方法。
- [請求項9] 有機溶剤が、イソプロピルエーテルである請求項8記載のアミン化合物の製造方法。
- [請求項10] 溶媒中で、白金とバナジウムをハイドロキシアパタイトに担持させた後、これを乾燥することを特徴とする請求項1または2の何れかに記載のアミド化合物の水素添加反応用触媒の製造方法。
- [請求項11] ハイドロキシアパタイトと、白金化合物およびバナジウム化合物を含有する溶媒混合液とを混合して、白金とバナジウムを溶媒中でハイ

ドロキシアパタイトに担持させるものである請求項 10 記載のアミド化合物の水素添加反応用触媒の製造方法。

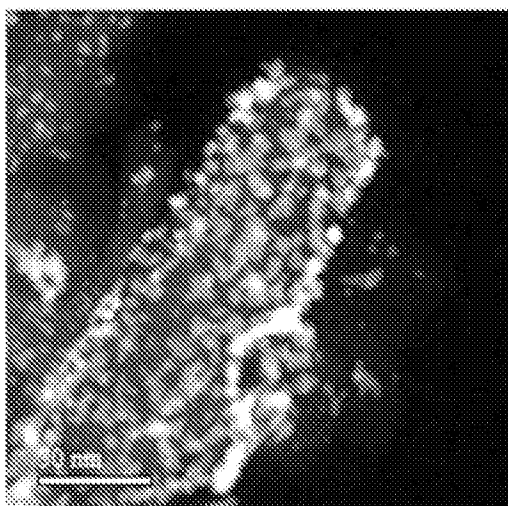
[請求項12] ハイドロキシアパタイトと、白金化合物を含有する溶媒液と、バナジウム化合物を含有する溶媒液とを何れかの順序で混合して、白金とバナジウムを溶媒中でハイドロキシアパタイトに担持させるものである請求項 10 記載のアミド化合物の水素添加反応用触媒の製造方法。

[請求項13] 溶媒が、水である請求項 10～12 の何れかに記載のアミド化合物の水素添加反応用触媒の製造方法。

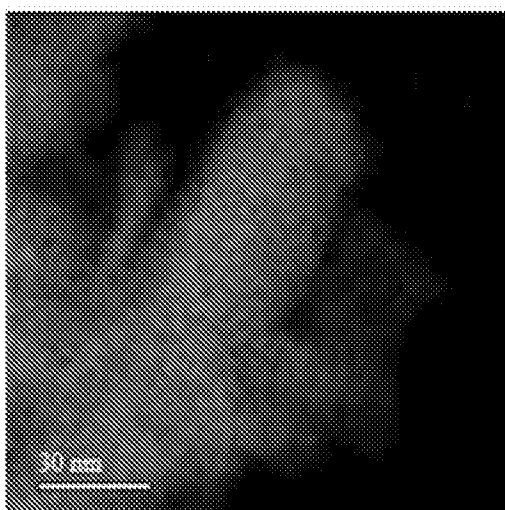
[図1]



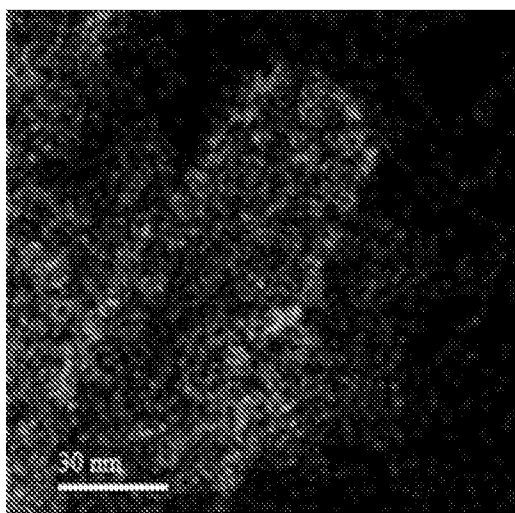
[図2]



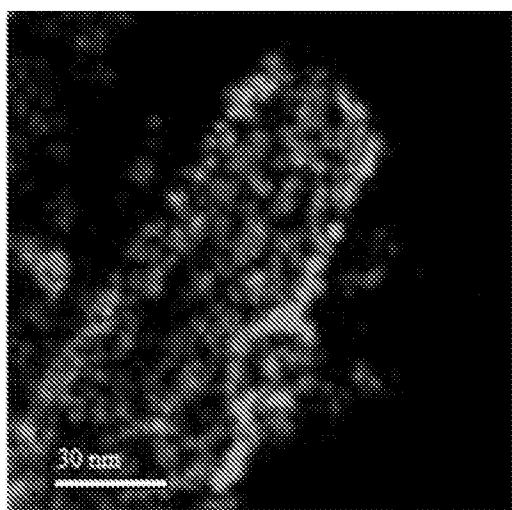
[図3]



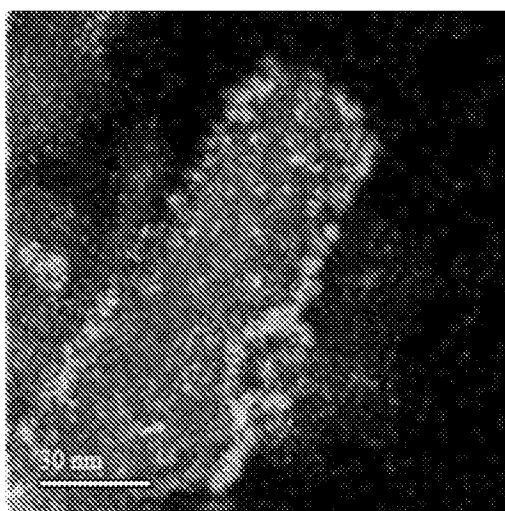
[図4]



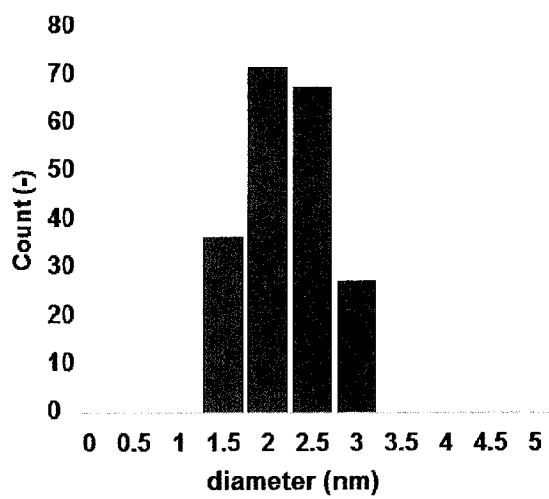
[図5]



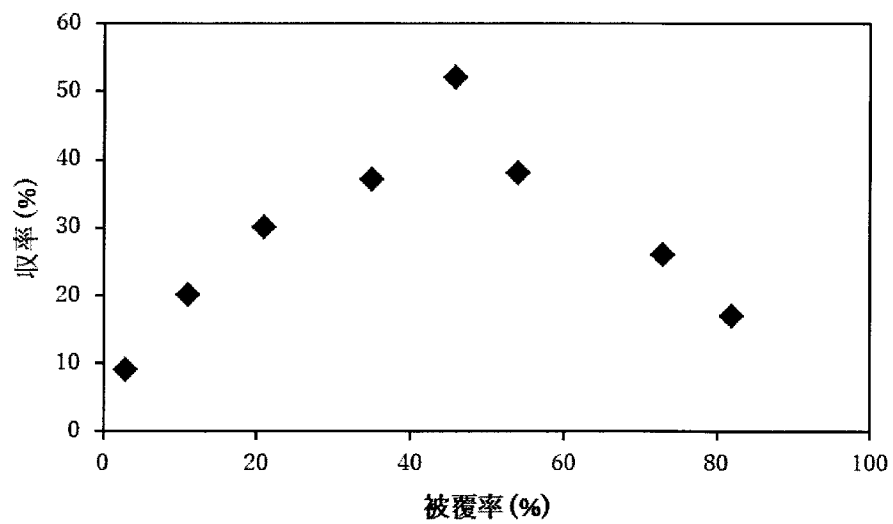
[図6]



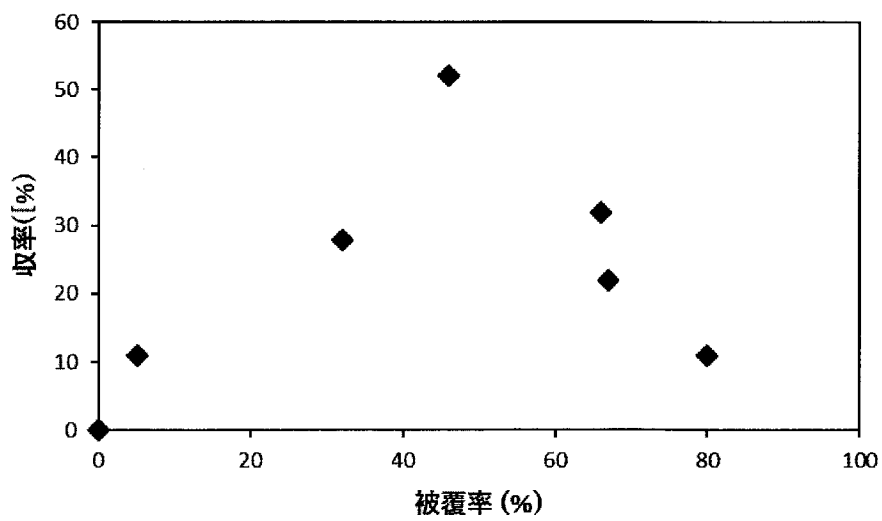
[図7]



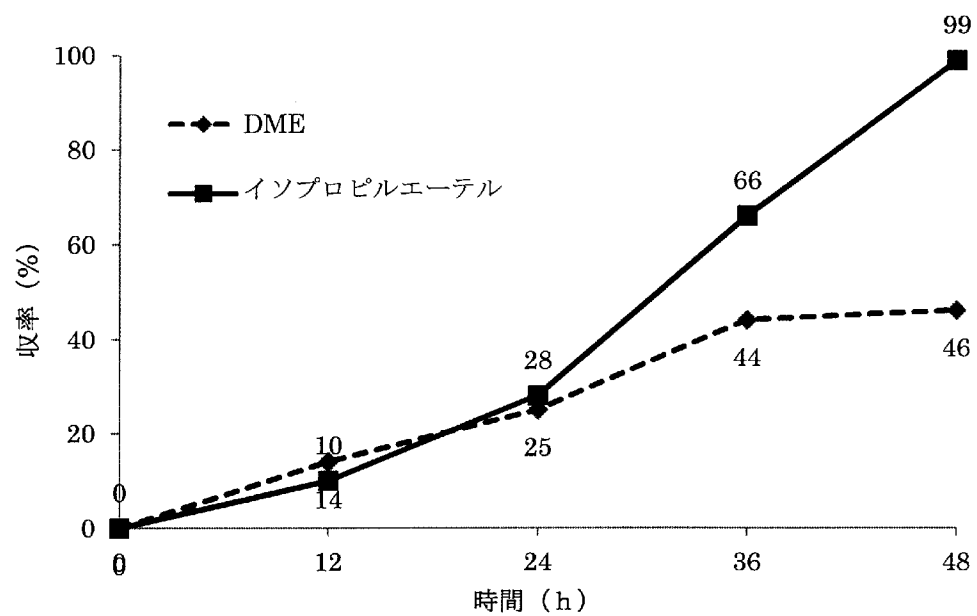
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. [see extra sheet]

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B01J27/198, B01J27/185, B01J37/04, C07C209/26, C07C211/08, C07C211/48, C07D207/46, C07D209/44, C07D215/06, C07D221/06, C07D223/04, C07D295/023, C07D295/027, C07D295/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/066112 A1 (AVANTIUM INTERNATIONAL B.V.) 21 July 2005, page 1, line 33 to page 5, line 9, page 6, lines 20-24, page 7, line 5 to page 9, line 36, fig. 1-3, table 2 & EP 1708986 A1	1-13
Y	JP 2016-160243 A (OSAKA UNIVERSITY) 05 September 2016, paragraphs [0014]-[0041] (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18.09.2019

Date of mailing of the international search report

01.10.2019

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	宮川和也他, Ru-V バイメタル触媒による分子状水素を用いたアミドからアミンへの高選択的還元反応, 第 116 回触媒討論会 討論会 A 予稿集, 2015, p. 136, 1. 緒言, 2. 実験, Table の Entry 6, (MIYAGAWA, Kazuya et al.), non-official translation (Highly selective reduction reaction of amide to amine using molecular hydrogen by Ru-V bimetal catalyst, Proceedings of the 116th Meeting of Catalysis Society of Japan, Meeting A, 1. Introduction, 2. Experiment, table, entry 6)	1-13
A	JP 2012-121843 A (DAICEL CORPORATION) 28 June 2012, entire text (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034075

(Continuation of Box No. A)

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/198(2006.01)i, B01J27/185(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i,
C07C209/26(2006.01)i, C07C211/08(2006.01)i, C07C211/48(2006.01)i,
C07D207/46(2006.01)i, C07D209/44(2006.01)i, C07D215/06(2006.01)i,
C07D221/06(2006.01)i, C07D223/04(2006.01)i, C07D295/023(2006.01)i,
C07D295/027(2006.01)i, C07D295/03(2006.01)i

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J27/198, B01J27/185, B01J37/04, C07C209/26, C07C211/08, C07C211/48, C07D207/46, C07D209/44, C07D215/06, C07D221/06, C07D223/04, C07D295/023, C07D295/027, C07D295/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2005/066112 A1 (AVANTIUM INTERNATIONAL B.V.) 2005.07.21, 第1頁第33行-第5頁第9行, 第6頁第20-24行, 第7頁第5行-第9頁第36行, 第1-3図, 表2 & EP 1708986 A1	1-13
Y	JP 2016-160243 A (国立大学法人大阪大学) 2016.09.05, [0014]-[0041] (ファミリーなし)	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.09.2019

国際調査報告の発送日

01.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 俊之

4 G

5576

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	宮川和也他, R u - V バイメタル触媒による分子状水素を用いたアミドからアミンへの高選択的還元反応, 第 1 1 6 回触媒討論会 討論会 A 予稿集, 2015, p. 136, 1. 緒言, 2. 実験, Table の Entry 6	1-13
A	JP 2012-121843 A (株式会社ダイセル) 2012.06.28, 全文 (ファミリーなし)	1-13

発明の属する分野の分類

B01J27/198(2006.01)i, B01J27/185(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i,
C07C209/26(2006.01)i, C07C211/08(2006.01)i, C07C211/48(2006.01)i,
C07D207/46(2006.01)i, C07D209/44(2006.01)i, C07D215/06(2006.01)i,
C07D221/06(2006.01)i, C07D223/04(2006.01)i, C07D295/023(2006.01)i,
C07D295/027(2006.01)i, C07D295/03(2006.01)i