(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
2017 年 9 月 28 日(28.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/163681 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/89 (2006.01) *C07D 213/73* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005584

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 15 日(15.02.2017)

(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 2016-058062 2016 年 3 月 23 日(23.03.2016) JP

(71) 出願人: 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: 鈴鹿 弘康(SUZUKA Hiroyasu); 〒3060608 茨城県坂東市幸神平２５－３エヌ・イー ケムキャット株式会社内 Ibaraki (JP). 水崎 智照(MIZUSAKI Tomoteru); 〒3060608 茨城県坂東市幸神平２５－３エヌ・イー ケムキャット株式会社内 Ibaraki (JP). 中矢 裕介(NAKAYA Yusuke); 〒3060608 茨城県坂東市幸神平２５－３エヌ・イー ケムキャット株式会社内 Ibaraki (JP). 和田 佳之(WADA Yoshiyuki); 〒3060608 茨城県坂東市幸神平２５－３エヌ・イー ケムキャット株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 仲 晃一, 外 (NAKA Koichi et al.); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田１丁目１２番１２号東京建物梅田ビル１０階 Osaka (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, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: REACTION COMPOSITION AND REACTION SYSTEM USING THIS

(54) 発明の名称 : 反応組成物及びこれを用いた反応システム

(57) **Abstract**: An aromatic nitro compound has a structure in which a nitro group and a halogen atom, in a separated state, are directly bonded as substituents to the ring structure of the same ring; a reaction composition is provided which, in a hydrogenation reaction of the nitro group of said aromatic nitro compound, allows selectively hydrogenating the nitro group, and sufficiently reducing the separation of the halogen atom from the ring; also provided is a reaction system that uses this reaction composition. This reaction composition includes a solvent, and a catalyst which, with the aforementioned aromatic nitro compound as reactant, is used in a hydrogenation reaction of at least one of the one or more nitro groups of said reactant. The catalyst includes a carrier, and Fe oxide particles and Pt particles supported by the carrier. Further, the components of the solvent satisfy expression (1): $0.00\% \leqq \{100\times(Vh/Vs)\} \leqq 10.00\%$. In expression (1), Vh represents the volume (L) of water introduced other than reaction-produced water, and Vs represents the volume (L) of the organic solvent which can dissolve at least part of the aforementioned reactant.

(57) 要約: ニトロ基とハロゲン原子とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ニトロ化合物のニトロ基の水素化反応において、ニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できる反応組成物の提供及び反応組成物を使用する反応システムの提供。本発明の反応組成物は、上記芳香族ニトロ化合物を反応物とし、この反応物の１以上あるニトロ基のうちの少なくとも１つの水素化反応に用いられる触媒と、溶媒とを含んでいる。触媒は、担体と、この担体上に担持されるＰｔ粒子とＦｅ酸化物粒子と、を含んでいる。また、溶媒の構成成分が式（１）：０.００%≦｛１００×（Ｖｈ／Ｖｓ）｝≦１０．００%の条件を満している。式（１）中、Ｖｈは反応生成水以外に投入される水の体積（Ｌ）を示し、Ｖｓは前記反応物の少なくとも一部を溶解可能な有機溶媒の体積（Ｌ）を示す。

WO 2017/163681 A1

明　細　書

発明の名称 ： 反応組成物及びこれを用いた反応システム

技術分野

[0001] 本発明は、触媒と有機溶媒とを含む反応組成物及びこれを用いた反応システムに関する。より詳しくは、本発明は、１以上のニトロ基が環骨格に直接結合した構造を有する不飽和環式化合物（芳香族ニトロ化合物）の当該ニトロ基の水素化反応に使用される触媒と有機溶媒とを含む反応組成物に関する。また、本発明は、本発明の反応組成物を使用し、反応物である芳香族ニトロ化合物のニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できる水素化反応を実現することができる反応システムに関する。

背景技術

[0002] １以上のニトロ基と１以上のアミノ基とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ハロゲンアミンは、医薬、染料、殺虫剤、除草剤の重要な原料である。

[0003] この芳香族ハロゲンアミンは、例えば、これに相応する化学構造を有する芳香族ハロゲンニトロ化合物（１以上のニトロ基と１以上のハロゲン原子とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ニトロ化合物）の水素化反応（接触水素化反応）により製造することができる。

[0004] この水素化反応においては、ニトロ基がアミノ基へ還元される還元反応（望みの水素化反応）の他に、ハロゲン原子が環から脱離し水素原子に置換される反応（望まない副反応。以下、必要に応じて「脱ハロゲン反応」という）も進行する。脱ハロゲン反応により生成するハロゲン化水素は反応容器を腐食する。

[0005] そのため、芳香族ハロゲンニトロ化合物の水素化反応においては、脱ハロゲン反応を十分に低減し、ニトロ基を選択的に還元することが重要となる。

[0006] 芳香族ハロゲンニトロ化合物のニトロ基を選択的に還元するためにこれまで様々な提案がなされている。

[0007] 例えば、特許文献１には、脱ハロゲン反応を避けることを意図して、芳香族ハロゲンニトロ化合物（特許文献１では「芳香族核に結合したハロゲン原子を有する芳香族ニトロ誘導体」）の水素化反応を、炭化タングステンと、強酸（硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素酸）の存在下で実施することが提案されている。

[0008] また、特許文献２には、芳香族ハロゲンニトロ化合物のニトロ基の水素化を選択的に進行させることを意図して、活性炭を担体の活性炭上にＰｔとＣｕとがそれぞれ所定の担持量で微細に分配された貴金属触媒が提案されている。

[0009] 更に、特許文献３には、芳香族ハロゲンニトロ化合物（例えば、１－ニトロ－３，４－ジクロロベンゼン、４－ニトロクロロベンゼン）のニトロ基の水素化を選択的に進行させることを意図して、Ｐｔ担持カーボンと、Ｆｅ酸化物担持カーボン（又はＦｅ水酸化物担持カーボン）とを含む触媒が提案されている。

[0010] また、特許文献４には、芳香族ハロゲンニトロ化合物（４－クロロ－２，５－ジメトキシ－１－ニトロベンゼン）のニトロ基の水素化反応において、生成物の４－クロロ－２，５－ジメトキシアニリンを溶媒（キシレン）から結晶化させなくても単離できるようにすることなどを意図して、亜硫酸化したＰｔ担持炭素触媒と、脂肪族開鎖アミン（特にモルホリン）と、アルカリ性水溶液｛水溶液中でｐＨ８～１０を与える化合物（例えば、ホウ酸二ナトリウム、ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、水酸化ナトリウム）｝と、所定量の水（特許文献４の実施例１では３０ｍＬ、触媒に含まれる水分１．５ｍＬ）と、所定量の芳香族有機溶剤（特許文献４の実施例１では６７５ｍＬ）、を含む反応系が提案されている。

[0011] なお、本件特許出願人は、上記文献公知発明が記載された刊行物として、

以下の刊行物を提示する。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平５－２７１１０５号公報

特許文献2：特開平６－７１１７８号公報

特許文献3：米国特許第４２１２８２４号公報

特許文献4：特開平２－４５４５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、芳香族ハロゲンニトロ化合物の水素化反応において、脱ハロゲン反応を十分に低減し、ニトロ基を選択的に還元する観点からは、上述した従来技術であっても未だ改善の余地があることを本発明者らは見出した。

[0014] 本発明は、かかる技術的事情に鑑みてなされたものであって、ニトロ基とハロゲン原子とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ニトロ化合物のニトロ基の水素化反応において、ニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できる反応組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上述の課題の解決に向けて鋭意検討を行った結果、Ｐｔ粒子に加えＦｅ酸化物粒子を担体に担持した触媒と、所定の有機溶媒と、を有する反応組成物の構成が有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] より具体的には、本発明は、以下の技術的事項から構成される。

すなわち、本発明は、

（Ｎ１）１以上のニトロ基と１以上のハロゲン原子とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ニ

トロ化合物を反応物とし、前記１以上のニトロ基のうちの少なくとも１つをアミノ基に変換する水素化反応に用いられる触媒と、

溶媒と、

を含んでおり、

前記触媒は、担体と、前記担体上に担持されるＰｔ粒子とＦｅ酸化物粒子と、を含んでおり、

前記溶媒の構成成分が下記式（１）の条件を満たしている、

反応組成物。

０．００％≦｛１００×（Ｖｈ／Ｖｓ）｝≦１０．００％・・・（１）

［式（１）中、Ｖｈは反応生成水以外に投入される水の体積（Ｌ）を示し、Ｖｓは前記反応物の少なくとも一部を溶解可能な有機溶媒の体積（Ｌ）を示す。］

[0017] 芳香族ハロゲンニトロ化合物のニトロ基の選択的水素化反応を実施するに当たり、本発明者らは、Ｐｔ粒子とＦｅ酸化物粒子とが共存する触媒の化学系において、水分量を上述のように比較的少なく設定することにより、詳細なメカニズムは解明されていないが、上記の構成を満たす反応組成物が、芳香族ハロゲンニトロ化合物のニトロ基の水素化反応において、ニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できることを見出した。

[0018] ここで、（Ｎ１）に記載の本発明の反応組成物は、反応物である、

（Ｎ２）芳香族ニトロ化合物が更に含まれていてもよい。

[0019] また、この場合、（Ｎ２）に記載の本発明の反応組成物は、

（Ｎ３）芳香族ニトロ化合物の水素化反応により生成物として得られる少なくとも１つのアミノ基を有する芳香族アミンが更に含まれていてもよい。

[0020] 更に、本発明の効果をより確実に得る観点から、（Ｎ１）～（Ｎ３）のうちのいずれか１つに記載の本発明の反応組成物は、

（Ｎ４）溶媒の構成成分が下記式（２）の条件を更に満していることが更に好ましい。

１．００％≦｛１００×（Ｖｈ／Ｖｓ）｝≦５．００％・・・（２）

[0021] 更に、（Ｎ１）～（Ｎ４）のうちのいずれかの本発明の反応組成物は、（Ｎ５）脱水剤が更に含まれていてもよい。

[0022] このように、脱水剤を予め混合することにより、本発明の反応組成物における水分量を低減でき、本発明の効果を容易に得ることができる場合がある。

[0023] また、本発明は、（Ｎ１）～（Ｎ６）のうちのいずれか１つに記載の本発明の反応組成物を反応物として収容可能な反応容器を含む、反応システムを提供する。

[0024] 本発明の反応システムは、本発明の反応組成物を使用するため、反応物である芳香族ニトロ化合物のニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できる水素化反応を実現することができる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、ニトロ基とハロゲン原子とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ニトロ化合物（芳香族ハロゲンニトロ化合物）のニトロ基の水素化反応において、ニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できる反応組成物が提供される。

[0026] 更に、本発明によれば、反応物である芳香族ニトロ化合物のニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できる水素化反応を実現することができる反応システムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

本実施形態の反応組成物は、触媒と、溶媒とを含んでいる。

[0028] 触媒は、担体と、担体上に担持されるＰｔ粒子とＦｅ酸化物粒子と、を含んでいる。また、有機溶媒は反応物の少なくとも一部を溶解可能な化学的性質を有する。

[0029] 反応組成物に含まれる触媒は、担体と、担体上に担持されるＰｔ粒子とＦ

ｅ酸化物粒子を含んでいればよく特に限定されない。

[0030] 触媒の担体は、Ｐｔ粒子とＦｅ酸化物粒子を担持することができ、かつ表面積の大きいものであれば特に制限されない。活性炭、活性炭の粉砕物、グラッシーカーボン（ＧＣ）、ファインカーボン、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、等の炭素系材料や酸化物等のガラス系あるいはセラミックス系材料などから適宜採択することができる。

[0031] 担体の比表面積は、５００ｍ^3／ｇ以上であることが好ましく、８００ｍ^3／ｇ以上であることがより好ましく、１０００ｍ^3／ｇ以上であることが更に好ましい。

[0032] 反応組成物に含まれる触媒のＦｅ酸化物粒子において、Ｆｅ酸化物は特に限定されないが、Fe_2O_3を主成分とすることが好ましい。

[0033] 本実施形態の反応組成物においては、溶媒の構成成分が下記式（１）の条件を満たすように調製されている。

０．００％≦｛１００×（Ｖｈ／Ｖｓ）｝≦１０．００％・・・（１）

［式（１）中、Ｖｈは反応生成水以外に投入される水の体積（Ｌ）を示し、Ｖｓは前記反応物の少なくとも一部を溶解可能な有機溶媒の体積（Ｌ）を示す。］

[0034] 更にこの場合、溶媒の構成成分が下記式（２）の条件を更に満していることがより好ましい。

１．００％≦｛１００×（Ｖｈ／Ｖｓ）｝≦５．００％・・・（２）

[0035] 更に、反応組成物は脱水剤が更に含まれていてもよい。

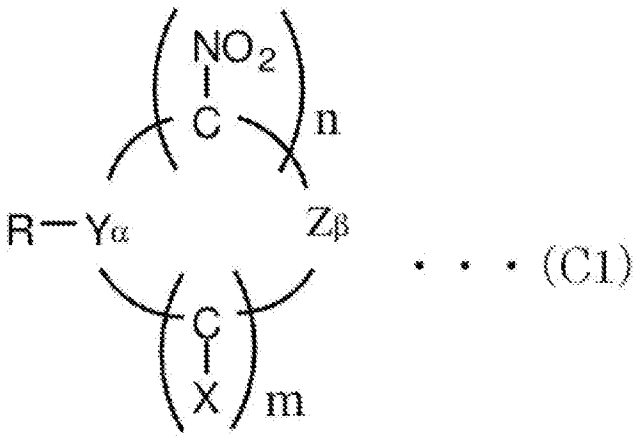
脱水剤は、Ｐｔ粒子、Ｆｅ酸化物粒子と混合された状態において、常温、常圧でこれらと化学反応が進行しない安定性を有していれば特に制限されない。例えば、脱水剤としては、入手容易性などの観点から、ゼオライト、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムが好ましく挙げられる。

[0036] 反応組成物に含まれる有機溶媒としては、反応物（芳香族ハロゲンニトロ化合物）の少なくとも一部が溶解できる化学的性質を有していれば特に限定されない。例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、クロロベンゼン、ジク

ロロベンゼン、炭素数が１～３のアルコールが好ましく挙げられる。これらを任意の割合で混合した混合物を採用してもよい。

[0037] また、反応組成物が使用される反応系における反応物（芳香族ハロゲンニトロ化合物）は、特に限定されないが、下記一般式（Ｃ１）で表される構造を有していることが好ましい。

[化1]



・・・(C1)

[0038] ここで、式（Ｃ１）中、

ｎは、１以上の整数を示し、

ｍは、１以上の整数を示し、

αは、０以上の整数を示し、

βは、０以上の整数を示し、

５≦（ｎ＋ｍ＋α＋β）≦６であり、

Ｒは、水素原子、アミノ基、水酸基、又は、炭素原子を１以上有する１価以上の有機基を示し、

Ｘは、ハロゲン原子のうちのいずれかを示し、

Ｙは、α＝１の場合には、Ｃ、Ｎ、Ｏ、又は、Ｓの原子を示し、α≧２の場合は、Ｃ、Ｎ、Ｏ、及び、Ｓからなる群から選択される少なくとも２種の原子を示し、

Ｚは、β＝１の場合には、Ｃ、Ｎ、Ｏ、又は、Ｓの原子を示し、β≧２の場合は、Ｃ、Ｎ、Ｏ、及び、Ｓからなる群から選択される少なくとも２種の原子を示し、かつ、

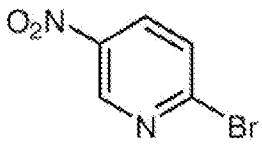
ＹとＺとは同一であっても異なっていてもよい。

[0039] ここで、αが２以上のとき、Ｒは隣り合う２つのＹ原子に結合する２価の有機基となってもよい。この場合、芳香族ニトロ化合物が縮合環化合物の構造を有することとなってもよい。

[0040] また、１価以上の有機基であるＲは、Ｙαと結合する部分が「－Ｏ－」、又は「－Ｓ－」で示される構造を有していてもよい。

[0041] 例えば、式（Ｃ１）において、α＝２、Y_1＝Ｃ、Y_2＝Ｎ、Ｒ＝Ｈ、β＝２、Z_1＝Ｃ、Z_2＝Ｃ、ｍ＝１、Ｘ＝Ｂｒ、ｎ＝１、（ｎ＋ｍ＋α＋β）＝６の場合には、（Ｃ１）は、下記式（Ｃ１－１）で示される２－ブロモ－５－ニトロピリジンとなる。

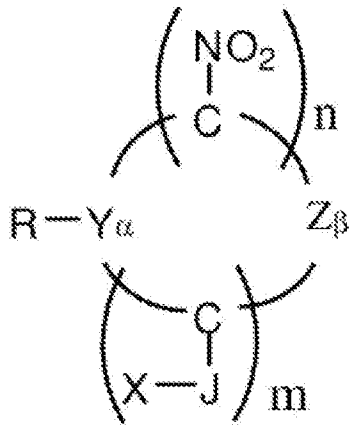
[化2]



・・・(C1-1)

[0042] 更に、反応組成物が使用される反応系における反応物（芳香族ハロゲンニトロ化合物）は、下記一般式（Ｃ２）で表される構造を有していてもよい。

[化3]



・・・(C2)

[0043] ここで、式（Ｃ２）中、

ｎは、１以上の整数を示し、

ｍは、１以上の整数を示し、

αは、０以上の整数を示し、

βは、０以上の整数を示し、

５≦（ｎ＋ｍ＋α＋β）≦６であり、

Ｒは、水素原子、アミノ基、水酸基、又は、炭素原子を１以上有する１価以上の有機基を示し、

Ｘは、ハロゲン原子のうちのいずれかを示し、

Ｙは、α＝１の場合には、Ｃ、Ｎ、Ｏ、又は、Ｓの原子を示し、α≧２の場合には、Ｃ、Ｎ、Ｏ、及び、Ｓからなる群から選択される少なくとも２種の原子を示し、

Ｚは、β＝１の場合には、Ｃ、Ｎ、Ｏ、又は、Ｓの原子を示し、β≧２の場合には、Ｃ、Ｎ、Ｏ、及び、Ｓからなる群から選択される少なくとも２種の原子を示し、

ＹとＺとは同一であっても異なっていてもよく、

Ｊは炭素原子を１以上有する２価の有機基を示し、ｍ≧２の場合には、Ｊは同一であっても異なっていてもよい。

[0044] また、１価以上の有機基であるＲは、Ｙαと結合する部分が「－Ｏ－」、又は「－Ｓ－」で示される構造を有していてもよい。

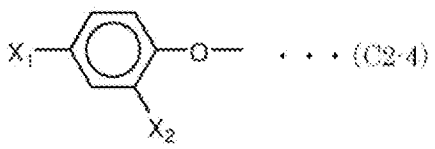
[0045] 例えば、式（Ｃ２）において、「Ｘ－Ｊ－」で示される部分は、以下の式（Ｃ２－１）、（Ｃ２－２）、（Ｃ２－３）、及び（Ｃ２－４）で示す構造を有していてもよい。

Ｘ－Ｃ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｎ－　・・・（Ｃ２－１）

Ｘ－Ｃ＝Ｃ－Ｃ－　・・・（Ｃ２－２）

Ｘ－Ｃ－Ｃ－　・・・（Ｃ２－３）

[化4]



・・・(C2-4)

[0046] ここで、式（Ｃ２－４）において、X_1及びX_2はそれぞれハロゲン原子のうちのいずれかを示し、X_1及びX_2は同一であってもよく異なっていてもよ

い。

[0047] 反応組成物には、反応物である芳香族ニトロ化合物が予め含まれていてもよい。

また、この場合、芳香族ニトロ化合物の水素化反応により生成物として得られる少なくとも１つのアミノ基を有する芳香族アミンが更に含まれていてもよい。

[0048] また、「１以上のアミノ基を有する芳香族アミン」は、望ましくは主生成物の芳香族ハロゲンアミンであるが、本発明の効果が得られる範囲内において（使用される反応系において許容される範囲内において）脱ハロゲン体である芳香族アミンが僅かに含まれる場合があってもよい。

[0049] ＜反応組成物の製造方法＞

反応組成物の製造方法は、特に限定されず公知の手法の組合せを採用できる。

[0050] 反応組成物に含まれる触媒は、例えば、担体に、Ｐｔ化合物、Ｆｅ化合物、水を含む分散液を還元処理することにより、担体にＰｔ粒子とＦｅ酸化物粒子が担持された触媒を得てもよい。Ｐｔの担持と、Ｆｅ酸化物の担持は、上記のように同時におこなってもよいし、どちらか一方を先に行い他方を後に行ってもよい。

[0051] 触媒と、溶媒（有機溶媒と、必要に応じて使用する水）とを混合する場合、混合の順序はそれぞれの化学的性質を考慮し、これらが望まない化学反応を起こさずに十分に混合できれば特に限定されない。

[0052] 更に、触媒と、溶媒と、脱水剤とを混合する場合、混合の順序はこれらが望まない化学反応を起こさずに十分に混合できれば特に限定されない。

[0053] 反応組成物に反応物を予め含める場合、混合の順序は当該反応物が他の構成成分と望まない化学反応を起こさずに十分に混合できれば特に限定されない。

[0054] 本実施形態の反応組成物は、製造後に、容器や袋などの包装体に保存可能に収容してもよい。反応組成物に接触する包装体の内部の構成は、反応組成

物と化学反応を起こさない構成とする必要がある。反応組成物包装体に収容した状態とすることで、反応組成物の製造場所と利用場所が異なる場合に、反応組成物を製造場所から利用場所へ容易に移動させることができる。

[0055] 次に、本発明の反応システムの好適な実施形態について説明する。

本実施形態の反応システムは、本発明の反応組成物を反応物として収容可能な反応容器を含む構成を有している。

[0056] 本実施形態の反応システムは、本発明の反応組成物を反応物として収容可能な反応容器を含む構成を有していればよく、他の構成は特に限定されない。本実施形態の反応システムは、１以上のニトロ基と１以上のハロゲン原子とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ニトロ化合物（芳香族ハロゲンニトロ化合物）を反応物とし、そのニトロ基のうちの少なくとも１つをアミノ基に変換する水素化反応に使用される公知の反応システムと同じ構成を採用することができる。

[0057] 本実施形態の反応システムには、本発明の反応組成物が構成要素として予め含まれていてもよい。この場合、反応システムは、本発明の反応組成物は反応容器に予め含まれていてもよいし、反応容器以外に反応組成物を予め収容・保持できる他の容器を更に有し、反応を実施する際に、当該他の容器から反応容器に反応組成物を移動させる構成を有していてもよい。

[0058] 更に、本実施形態の反応システムには、本発明の反応組成物の構成要素をそれぞれ予め収容・保持できる他の容器を更に有し、水素化反応の実施場所において水素化反応を実施する前に、反応組成物の構成要素を所定の容器内に投入して反応組成物を製造し、製造した反応組成物を水素化反応に使用できる構成を有していてもよい。

[0059] この場合、反応システムは、本発明の反応組成物の構成要素の全てについてそれぞれを予め収容・保持できる他の容器を有する構成としてもよいし、本発明の反応組成物の構成要素のうちの一部を予め収容・保持できる他の容器を有する構成としてもよい。例えば、反応システムは、有機溶媒をそれぞれ予め収容・保持できる他の容器を更に有する構成を有し、触媒は他の触媒

の製造場所から持ち込む構成であってもよい。

[0060] 本実施形態の反応システムは、本発明の反応組成物を使用するため、反応物である芳香族ニトロ化合物のニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できる水素化反応を実現することができる。

実施例

[0061] 以下、実施例により本発明を更に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い。

[0062] ＜反応組成物の調製＞

（実施例１）

触媒として、カーボン担体に、Ｐｔ粒子と、Ｆｅ酸化物粒子とが担持された触媒｛商品名「ＮＥ－０１Ｍ０２」、Ｐｔの含有量１．０ｗｔ％、Ｆｅの含有量０．２０ｗｔ％、Ｎ．Ｅ．ＣＨＥＭＣＡＴ社製（以下、必要に応じて「Ｐｔ-ＦｅＯｘ／Ｃ」と表記）｝を用意した。

このＰｔ-ＦｅＯｘ／Ｃは、カーボン担体が活性炭（ＢＥＴ測定に基づく比表面積が９００：m^2/g）であり、Ｆｅ酸化物粒子は主成分がFe_2O_3（ＸＰＳ分析に基づく結果ではFe_2O_3が略１００％）のものである。

有機溶媒として市販のトルエンを用意した。

Ｐｔ-ＦｅＯｘ／Ｃの粉体１２７．０ｍｇ（含水量０．１４１ｍＬ）と、トルエン１０ｍＬ（有機溶媒）を混合し、反応組成物を得た。

[0063] （実施例２）

実施例１と同一のＰｔ-ＦｅＯｘ／Ｃ触媒の粉体１２７．０ｍｇ（含水量０．１４１ｍＬ）を乾燥処理（乾燥機を使用し、空気中、３００℃、１５分間保持）し、水分率計で計測される含水量を０ｍＬに調製したものを使用したこと以外は、実施例１と同様の調製条件、同一の原料を使用して、実施例２の反応組成物を調製した。

[0064] （実施例３）

実施例１と同一のＰｔ-ＦｅＯｘ／Ｃ触媒の粉体１２７．０ｍｇ（含水量０

．１４１ｍＬ）に脱水剤を添加し混合し、その後、トルエン１０ｍＬ（有機溶媒）を混合し、反応組成物を得たこと以外は実施例１と同様の調製条件、同一の原料を使用して、実施例３の反応組成物を調製した。

脱水剤は、市販されている構造コード「ＬＴＡ」型のゼオライト（Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｓｉｅｖｅｓ　４Ａ）を２ｇ使用した。脱水剤の使用量はＰｔ－ＦｅＯｘ／Ｃ触媒に含まれる水分の全てを十分に脱水可能な量である。

[0065] （実施例４）～（実施例９）

｛１００×（Ｖｈ／Ｖｓ）｝の値を表１に示した値に変更したこと以外は、実施例１と同様の調製条件、同一の原料を使用して、実施例４～実施例９の反応組成物を調製した。

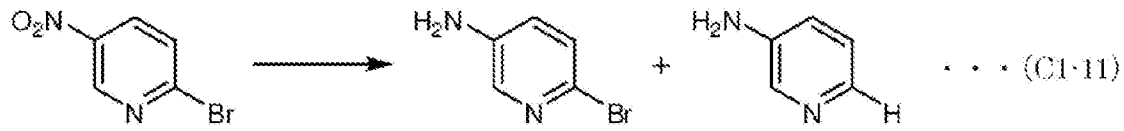
[0066] （比較例１）

実施例１と同一の反応組成物に対し、水を１ｍＬ添加したこと以外は実施例１と同様の調製条件、同一の原料を使用して、比較例１の反応組成物を調製した。

[0067] ＜水素化反応＞

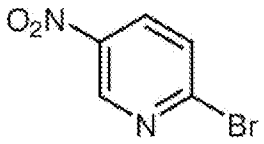
実施例１～実施例３、比較例１の反応組成物を使用して、下記式（Ｃ１－１１）で示される水素化反応（ニトロ基の水素化反応）を実施した。

[化5]



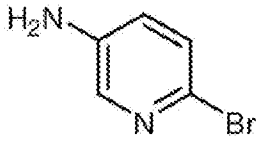
・・・(C1-11)

[化6]



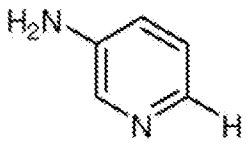
・・・(C1-1)

[化7]



・・・(C1-2)

[化8]



・・・(C1-3)

[0068] ここで、式（Ｃ１－１１）で示される水素反応において、式（Ｃ１－１）で示される２－ブロモ－５－ニトロピリジンは、Ｎ原子を有するヘテロ環構造を有している。このヘテロ環の中のＮ原子をＣ原子に置き換えた構造を有する２－ブロモ－５－ニトロベンゼンに比較して、２－ブロモ－５－ニトロピリジンは、主反応のニトロ基の水素化（主生成物は式（Ｃ１－２）で示され５－アミノ－２－ブロモピリジン）の他に、副反応の脱臭素反応（副生成物は式（Ｃ１－３）で示される３－アミノピリジン）が進行しやすい反応物である。

[0069] （反応条件）

反応物：式（Ｃ１-１）で示される２－ブロモ－５－ニトロベンゼン　２．５ｍｍｏｌ

水素圧　：０．６ＭＰａ

反応温度：５０℃（実施例１、実施例２、実施例４～実施例９）、１００℃（実施例３、比較例１）

反応時間：５時間

[0070] 実施例１～実施例９、比較例１～比較例９の反応組成物について得られた結果を表１及び表２に示す。

[表1]

	触媒構成	Vh 水体積 /mL	Vs 有機溶媒 (トルエン) 体積/mL	100×(Vh/Vs) %	転化率 %	選択率 % 5-アミノ-2-ブロモピリジン 主生成物	選択率 % 3-アミノピリジン 副生成物 (脱Br体)
実施例1	Pt-FeOx/C	0.141	10.0	1.41	100	81.5	18.5
実施例2	Pt-FeOx/C	0.000	10.0	0.00	100	88.5	11.5
実施例3	Pt-FeOx/C	0.000	10.0	0.00	100	86.0	14.0
実施例4	Pt-FeOx/C	0.050	10.0	0.50	100	81.9	18.1
実施例5	Pt-FeOx/C	0.100	10.0	1.00	100	82.9	17.1
実施例6	Pt-FeOx/C	0.136	10.0	1.36	100	82.0	18.0
実施例7	Pt-FeOx/C	0.200	10.0	2.00	100	81.0	19.0
実施例8	Pt-FeOx/C	0.300	10.0	3.00	100	81.8	18.2
実施例9	Pt-FeOx/C	0.460	10.0	4.60	100	80.3	19.7
比較例1	Pt-FeOx/C	1.141	10.0	11.41	100	21.5	78.5
比較例2	Pt/C	0.113	10.0	1.13	100	48.9	51.1

[0071] 表１に示した結果から、本発明の構成を満たす実施例１～実施例９の反応

組成物を使用した反応組成物は、比較例１の反応組成物と比較し、（Ｃ１－３）で示される３－アミノピリジンへの脱臭素反応の進行が十分に低減され、望みの生成物である（Ｃ１－２）で示され５－アミノ－２－ブロモピリジンの選択率が向上していることが明らかとなった。

[0072] 以上の結果から、本実施例の反応組成物は、ニトロ基とハロゲン原子とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ニトロ化合物のニトロ基の水素化反応において、ニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明の反応組成物は、ニトロ基とハロゲン原子とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ニトロ化合物（芳香族ハロゲンニトロ化合物）のニトロ基の水素化反応において、ニトロ基を選択的に水素化でき、ハロゲン原子の環からの脱離を十分に低減できる触媒活性を有する。

[0074] 従って、本発明は、医薬、染料、殺虫剤、除草剤の重要な原料である芳香族ハロゲンアミンの効率的な量産技術の発達に寄与し、ひいては医薬、染料、殺虫剤、除草剤の産業の発達に寄与にする。

請求の範囲

[請求項1] １以上のニトロ基と１以上のハロゲン原子とが置換基として同一の環の環骨格にそれぞれ分かれた状態で直接結合した構造を有する芳香族ニトロ化合物を反応物とし、前記１以上のニトロ基のうちの少なくとも１つをアミノ基に変換する水素化反応に用いられる触媒と、

溶媒と、

を含んでおり、

前記触媒は、担体と、前記担体上に担持されるＰｔ粒子とＦｅ酸化物粒子と、を含んでおり、

前記溶媒の構成成分が下記式（１）の条件を満たしている、

反応組成物。

０．００％≦｛１００×（Ｖｈ／Ｖｓ）｝≦１０．００％・・・（１）

［式（１）中、Ｖｈは反応生成水以外に投入される水の体積（Ｌ）を示し、Ｖｓは前記反応物の少なくとも一部を溶解可能な有機溶媒の体積（Ｌ）を示す。］

[請求項2] 前記芳香族ニトロ化合物が更に含まれている、

請求項１に記載の反応組成物。

[請求項3] 前記芳香族ニトロ化合物の前記水素化反応により生成物として得られる少なくとも１つのアミノ基を有する芳香族アミンが更に含まれている

請求項２に記載の反応組成物。

[請求項4] 前記溶媒の構成成分が下記式（２）の条件を更に満している、

請求項１～３のうちのいずれか１項に記載の反応組成物。

１．００％≦｛１００×（Ｖｈ／Ｖｓ）｝≦５．００％・・・（２）

[請求項5] 脱水剤が更に含まれている、

請求項１～４のうちのいずれか１項に記載の反応組成物。

[請求項6] 請求項１～５のうちのいずれか１項に記載の反応組成物を反応物として収容可能な反応容器を含む、反応システム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/005584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/89(2006.01)i, *C07D213/73*(2006.01)i

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)
B01J23/89, C07D213/73

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WANG, Xiangdong, et al., Enhanced Catalytic Hydrogenation Activity and Selectivity of Pt-M_xO_y/Al_2O_3 (M = Ni, Fe, Co) Heteroaggregate Catalysts by in Situ Transformation of PtM Alloy Nanoparticles, The journal of physical chemistry C, 2013.03.20, 117, ISSN:1932-7455, p. 7294-7302, particularly, ABSTRACT, EXPERIMENTAL SECTION, Table 2	1-4,6 5
X A	HAN, Xiaoxiang, et al., Influence of support and transition metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu)on the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over supported platinum catalysts, Catalysis Today, 93-95, ISSN:0920-5861, 2004.07.08, p. 433-437, particularly, Abstract, Experimental, Table 7	1-4,6 5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 April 2017 (14.04.17)	09 May 2017 (09.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/005584

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	XU, Xiangsheng, et al., A highly active and chemoselective assembled Pt/C(Fe) catalyst for hydrogenation of o-chloronitrobenzene, Applied Catalysis A : General, 2012.04.04, 429-430, ISSN:0926-860X, p. 17-23, particularly, ABSTRACT, Experimental, Table 2	1-4,6 5
A	JP 6-71178 A (Degussa AG.), 15 March 1994 (15.03.1994), & US 5512529 A & EP 573910 A1	1-6
A	JP 2000-302738 A (Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), 31 October 2000 (31.10.2000), (Family: none)	1-6
A	US 5068436 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 26 November 1991 (26.11.1991), (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００５５８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/89(2006.01)i, C07D213/73(2006.01)i

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.　B01J23/89, C07D213/73

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X A	WANG, Xiangdong, et al., Enhanced Catalytic Hydrogenation Activity and Selectivity of Pt-M_xO_y/Al_2O_3 (M = Ni, Fe, Co) Heteroaggregate Catalysts by in Situ Transformation of PtM Alloy Nanoparticles, The journal of physical chemistry C, 2013.03.20, 117, ISSN:1932-7455, p. 7294-7302, 特に、ABSTRACT、EXPERIMENTAL SECTION、Table 2	1-4,6 5

☑　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 １４．０４．２０１７	国際調査報告の発送日 ０９．０５．２０１７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｇ　５３７１ 吉野　涼 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
X A	HAN, Xiaoxiang, et al., Influence of support and transition metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu)on the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over supported platinum catalysts, Catalysis Today, 93-95, ISSN:0920-5861, 2004.07.08, p. 433-437, 特に、Abstract、Experimental、Table 7	1-4,6 5
X A	XU, Xiangsheng, et al., A highly active and chemoselective assembled Pt/C(Fe) catalyst for hydrogenation of o-chloronitrobenzene, Applied Catalysis A : General, 2012.04.04, 429-430, ISSN:0926-860X, p. 17-23, 特に、ABSTRACT、Experimental、Table 2	1-4,6 5
A	JP 6-71178 A (デグッサ　アクチェンゲゼルシャフト) 1994.03.15, & US 5512529 A & EP 573910 A1	1-6
A	JP 2000-302738 A (和歌山精化工業株式会社) 2000.10.31, (ファミリーなし)	1-6
A	US 5068436 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1991.11.26, (ファミリーなし)	1-6