

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360327

 研究課題名（和文）二酸化炭素と水の分子機能を利用した水共存有機膨張液相における
反応促進と選択性制御

 研究課題名（英文）Multiphase Reaction Medium Including Dense Phase Carbon Dioxide and Water
for Rate Acceleration and Selectivity Control of Synthetic Organic Reactions

研究代表者

荒井 正彦（ARAI MASAHIKO）

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60125490

研究成果の概要（和文）：有機液相（反応基質あるいは溶媒）、加圧二酸化炭素、水を構成要素とする多相系反応場を水素化反応や光触媒反応に応用して、その有用性を示すとともに二酸化炭素と水の役割・機能を分子レベルで解明した。対象とした反応は、ニトリル化合物からの第1級アミン合成、フェノール水素化、水の光分解による水素製造等である。有機液相に溶解した二酸化炭素分子と基質との相互作用、担持金属触媒と反応化学種（二酸化炭素と水素から生成する一酸化炭素、有機基質、水）との相互作用を赤外分光法（透過法、全反射法）で調べた。本多相系反応場で反応速度の向上、生成物分布の変化、あるいは触媒寿命の変化が見られ、二酸化炭素と水の機能はそれぞれの反応で異なることを示した。

研究成果の概要（英文）：Multiphase reaction media including dense phase carbon dioxide and/or water have been applied for hydrogenation reactions, photocatalytic reactions, and so on. The practical usefulness of those reactions was examined and the physical and chemical functions of carbon dioxide and water were investigated. The reactions studied include selective hydrogenation of nitriles to primary amines, hydrogenation of phenol, photocatalytic water splitting, and others. In situ high pressure Fourier transform infrared spectroscopy was used to examine the interactions between carbon dioxide and organic substrates and those between supported catalytic metal particles and reacting species (carbon monoxide formed from carbon dioxide and hydrogen, organic substrates, water). There were observed acceleration of reaction rate, modification of product selectivity, and/or suppression of catalyst deactivation for those reactions in the multiphase media. The chemical functions of carbon dioxide and water depended on the chemical reactions examined.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2011年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2012年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：二酸化炭素，膨張液相，水，多相系反応場

1. 研究開始当初の背景

環境問題に関連して化学反応と反応場のグリーン化は工業的に重要な課題のひとつであり、超臨界二酸化炭素、超臨界水、イオン性液体、フルオラス液体等がグリーン反応場の構成要素として注目を集めている。超臨界二酸化炭素を反応場とする均一系反応では、反応基質や触媒の溶解度が大きな問題であり、応用の範囲が限られている。しかし、最近の研究によると CO₂-有機液体不均一系で、CO₂ 加圧により液相化学反応が加速される現象が見出されている。有機液体を CO₂ で加圧すると屢々その体積が膨張することから、この液相は CO₂ 溶解膨張液相 (CO₂-dissolved expanded liquids: CXL) と称される。CO₂ の溶解は O₂, H₂, CO 等の気体反応物の溶解を促進するので、酸化、還元、ヒドロホルミル化等の反応速度が向上する。反応場である液相の性質が CO₂ 溶解で大きく変化することも反応促進の一因となる。更に、この CXL 反応場に異相として水相を加えると、CO₂ 加圧効果がより低圧で発現する等の報告もある。このように CO₂ と水を含む多相系反応場の可能性・有用性について知られていたが、対象反応の範囲は十分ではなく、また CO₂ と水の効果・機能が分子レベルで説明されているとは言い難かった。

2. 研究の目的

本研究では、加圧 CO₂ 相、有機基質液相、水相、固体触媒相から構成される既往の研究では見られない新しいタイプの多相系反応場 (水が共存する CO₂ 溶解膨張液相) を研究対象として、本反応系を幾つかの化学反応に応用して、その有効性と適応範囲、反応速度と生成物分布を決定する物理化学的・反応工学的諸因子を解明する。更に、CO₂ と水の役割・機能を分子レベルで検討し明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では幾つかの反応基質を用いて水素化反応実験を行った。反応は主に容積 50 cm³ の回分式オートクレーブで行い、反応生成物の分析にはガスクロマトグラフと質量分析計を用いた。二酸化炭素と反応基質との相互作用は赤外吸収で調べた。加圧二酸化炭素に反応基質が溶解した混合物を透過法で測定する方法と液体反応基質に二酸化炭素を溶解させた混合物を全反射法で測定する方法を用いた。測定は反応と同じ温度で行った。また、固体触媒の分散状態を高圧あるいは常圧条件下目視で調べた。反応条件の詳細は以下のそれぞれの基質の結果のところに記す。

4. 研究成果

(1) ベンゾニトリルの選択的水素化—第 1 級アミンの選択的合成—

① 実験方法・条件

反応は市販の 5 wt.%-Pd/Al₂O₃ (和光) を触媒とした。触媒 20 mg, ベンゾニトリル (BN) 1 g, H₂ 圧力 2 MPa, 温度 50°C, 時間 4 h の条件で反応させた。水を共存させる場合、その添加量を 5 cm³ とし、CO₂ 圧力は 0–14 MPa の範囲で変化させた。

② 実験結果と考察

BN 水素化ではベンジルアミン (BA) と共に、BA と反応中間体であるベンジリイミンの反応でジベンジルアミン (DBA) も生成する。Fig. 1a に水が存在しない系での BN 転化率、BA 選択率および DBA 選択率に対する CO₂ 圧力の影響を示す。CO₂ で加圧すると、圧力の上昇と共に BN 転化率と BA 選択率は減少し、DBA 選択率は増加する。これらの影響は 10 MPa 以上で顕著である。同様の実験を水共存下で行なった結果が Fig. 1b である。

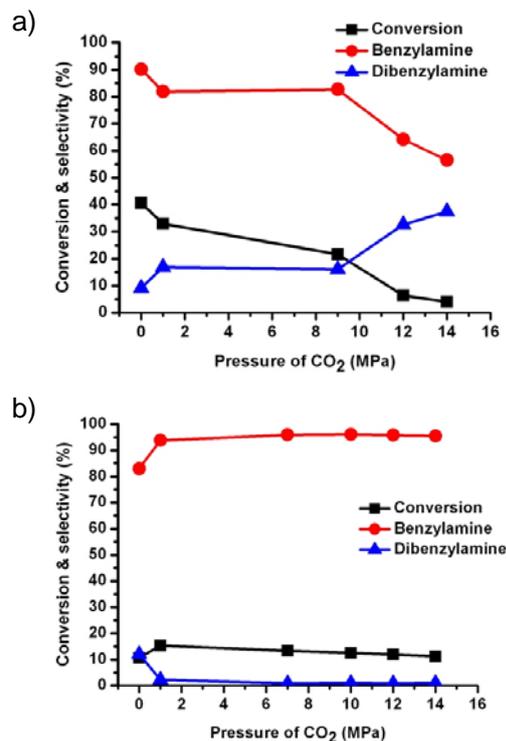


Figure 1 Influence of CO₂ pressure on BN hydrogenation with Pd/Al₂O₃ catalyst in the absence (a) and presence (b) of water.

この水が共存する系では BN 転化率は CO₂ 圧力に依らずほぼ一定であるが、BA 選択率は CO₂ が共存するとその圧力に依らず高い値 (> 96%) が得られる。反応に対する CO₂ 加圧の影響は水の有無により異なり、CO₂-水共存系では総括の反応速度は遅くなるが、高い BA 選択率が得られることが分かる。これは

生成した BA が水中に溶解し、一方原料の BN は水に不溶であるために DBA 生成が抑制されたためと考えられる。しかし、Fig. 1a と 1b の比較から明らかなように、単に水のみを反応系内に添加しても (CO₂ 加圧なし) BA 選択率は向上せず、むしろ低下する。即ち、CO₂ 自身も BA 選択性向上へ何らかの役割を果たしている。BA は CO₂ と反応して水溶性のカーバメート種となり、その結果 DBA への変換が抑制されると考えている。以上から、水共存下の CXL 反応場はニトリル水素化による第 1 級アミンの選択的合成に有用であることが分った。

(2) フェノールの水素化

①実験方法・条件

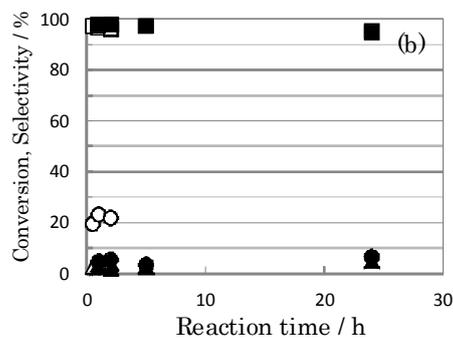
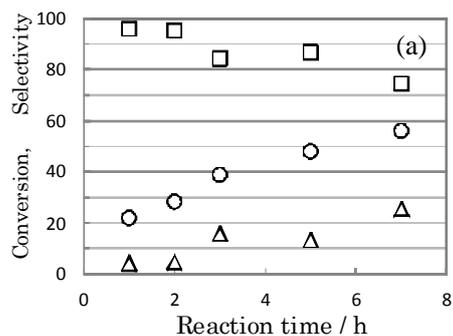
上記と同じ Pd/Al₂O₃ 触媒と体積 50 cm³ の回分式反応器を用いた。反応は、触媒 100 mg、フェノール 1 g、H₂ 圧力 4 MPa、CO₂ 圧力 0 または 8 MPa、温度 50°C の条件で行った。添加する水は 1 cm³ とした。触媒上に生成した吸着 CO の赤外吸収スペクトルを透過型高圧赤外セルで測定した。一部の測定はセル内にフェノールや水を導入した後に行なった。

②実験結果と考察

Fig. 2 に H₂、H₂-CO₂、H₂-CO₂-H₂O 系で得られた反応の経時変化を示す。CO₂ も H₂O も存在しない系では、反応時間と共に転化率とシクロヘキサノール選択率は上昇し、シクロヘキサノン選択率は減少した (Fig. 2a)。一方、加圧 CO₂ 存在下での転化率はある時間以降は一定となった (Fig. 2b)。これは、Pd 触媒のフェノール水素化活性が加圧 CO₂ の存在で消失したことを示す。この触媒失活は H₂O を共存させても抑制できず、むしろ失活の程度は大きかった (Fig. 2b)。

触媒の赤外吸収スペクトル測定の結果によれば CO₂-H₂ から Pd のエッジサイトおよびステップサイトに吸着した二種類の架橋型 CO が触媒上に生成すること、これらの吸着 CO 生成にフェノールは影響しないこと、およびフェノールと H₂O が共存するとステップサイト上の吸着 CO 生成のみを著しく減少させることが分かった。したがって、触媒が失活する CO₂-H₂O 系ではエッジサイトの吸着 CO のみが Pd 上に存在することになる。このことから、フェノール水素化の活性点は Pd のエッジサイトであり、この活性点が CO₂ から生成する吸着 CO に被覆されることが失活の原因ではないかと推測している。

本 CO₂ と水を含む多相系反応場は、フェノールからのシクロヘキサノンの選択的合成には有効でないことが分った。



反応場	転化率	2 選択率	3 選択率
H ₂	○	□	△
H ₂ -CO ₂	○	□	△
H ₂ -CO ₂ -H ₂ O	●	■	▲

2: シクロヘキサノール, 3: シクロヘキサノール

Figure 2 Time profiles of phenol hydrogenation in multiphase reaction media including CO₂ and/or H₂O

(3) CXL 反応場における CO 生成—高圧その場 FTIR 測定—

①実験方法・条件

自家製の高圧セルを用いて FTIR 測定を行った。試料として市販の Pt, Pd, Rh および Ru 担持 Al₂O₃ 触媒 (5 wt%, Wako) を用いた。触媒をペレット状に成型してから高圧透過セルに取り付け、H₂ で前還元を行った (4 MPa, 343 K, 1 h)。続いてセル内を H₂ でパージしたのち 323 K に冷却してから H₂ 4 MPa および CO₂ を所定の圧力 (0-16 MPa) まで導入して FTIR 測定を行った。また水が共存する系ではセルの底部に少量の水または重水を加え、上記と同様の手法で測定を行った。

②結果と考察

H₂-CO₂ および H₂-CO₂-水反応場において Pt/Al₂O₃ 上に生成する CO の FTIR スペクトルを Fig. 3 に示す。1750 - 1850 cm⁻¹ と 1900 - 2100 cm⁻¹ に見られるピークはそれぞれ直線型と架橋型の吸着 CO の伸縮振動に帰属され、CO 生成量が CO₂ 加圧によって増加することが分かる。また生成した CO は減圧後も一部が脱離せずに触媒上に残っており、これは他の貴金属触媒でも観測された。興味深いことに、本反応系では水の共存により架橋型 CO

の割合が増加すること、さらに直線型 CO の低波数側へのシフトが見られた。これは D₂O を用いた場合でも同様に発現し、H₂O を用いた場合との相違も見られなかったことから水分子と CO との直接的な相互作用ではないと結論できる。一般に Pt 上の CO ピークは吸着する Pt 原子の配位数が低いほど低波数側に現れるため、H₂-CO₂-水反応場では水分子が Pt の高配位サイトへ選択的に吸着していると考えられる。CO ピークの低波数側へのシフトは Pd, Rh および Ru を用いた場合にも観測されており、水分子が貴金属上の高配位サイトに選択的に吸着すること、また水分子が CO に優先して吸着することが明らかになった。

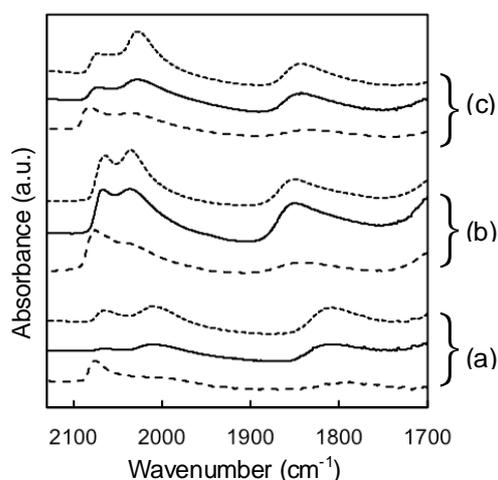


Figure 3 High-pressure FTIR spectra of CO adsorbed on Pt/Al₂O₃ (a) after reduction, (b) at H₂ 4 MPa and CO₂ 16 MPa and (c) after depressurization to ambient pressure. Dotted, solid and broken lines indicate the spectra in the presence of D₂O and H₂O and in the absence of water, respectively.

(4)CXL 反応場の光化学反応への応用

①実験方法・条件

自家製の透明窓付き高压反応器を用いて水の光分解による水素製造を検討した。市販のチタン酸化物（チタニア）と界面活性剤を水に分散させ、CO₂で加圧した。この反応混合物に高压水銀ランプを用いて紫外光を照射し、発生した水素量を測定した。反応温度は 50℃とした。更に、ガラス表面に作成したチタニア薄膜を試料として高压その場 UV/Vis 測定を行った。

②実験結果と考察

チタニアの外に水、水と界面活性剤、水と加圧 CO₂ (3 MPa)、水と界面活性剤と加圧 CO₂ (3 MPa)を含む反応系で 5 時間反応させた結果を Fig. 4 に示す。CO₂で加圧すると水素発生速度が僅かに大きくなる。界面活性剤が存在する場合に CO₂で加圧すると水素発生速度

が飛躍的に増加することが分った。

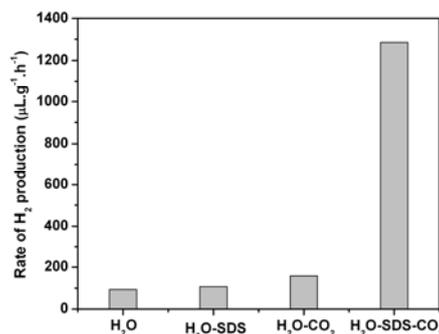


Figure 4 Rate of photocatalytic H₂ production from water with TiO₂ in different aqueous media. Reaction conditions: TiO₂ 100 mg, H₂O 20 cm³, CO₂ 3 MPa, SDS 20.25 mM, 323 K, 8 h. SDS: sodium dodecyl sulfate.

この CO₂加圧効果は、親二酸化炭素および親チタニア性を有する界面活性剤の存在が必須であった。ガラス基板上に作成したチタニア薄膜を試料とした UV/Vis 測定によれば、界面活性剤と CO₂が共存すると、350 nm 以上の吸収が大きくなることが分った（水にチタニア粉末を分散した系では UV/Vis 測定は不可能であった）。この結果から、チタニア表面に二酸化炭素分子が集積して、その光触媒活性を変えたものと推測した。

上記したように、CO₂分子は有機反応基質の特定官能基と相互作用してその反応性を変えることが出来る（制御可能）。更に、固体触媒表面と相互作用して触媒機能を修飾出来ることも分った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 13 件)

- ① H. Yoshida, Y. Wang, S. Narisawa, S. Fujita, R. Liu, M. Arai, "A multiphase reaction medium including pressurized carbon dioxide and water for selective hydrogenation of benzonitrile with a Pd/Al₂O₃ catalyst", *Appl. Catal. A Gen.* 456 (2013) 215-222. 査読有
DOI:10.1016/j.apcata.2013.03.004
- ② R. Liu, H. Yoshida, S. Fujita, N. Lu, W.-H. Tu, M. Arai, "Selective photoreduction of CO₂ to CO in CO₂-dissolved expanded liquid phase with heterogeneous CO₂-philic Pd complex catalysts", *Appl. Catal. A Gen.* 455 (2013) 32-38. 査読有
DOI:10.1016/j.apcata.2013.01.018
- ③ R. Liu, H. Yoshida, S. Narisawa, S. Fujita, M. Arai, "The dispersion of TiO₂ modified by the accumulation of CO₂ molecules in water: An effective medium for photocatalytic H₂ production", *RSC Adv.* 2 (2012) 8002-8006.

- 査読有 DOI: 10.1039/C2RA21102E
- ④ H. Yoshida, S. Narisawa, S. Fujita, R. Liu, M. Arai, "In situ FTIR study on the formation and adsorption of CO on alumina-supported noble metal catalysts from H₂ and CO₂ in the presence of water vapor at high pressures", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 4724-4733. 査読有 DOI: 10.1039/C2CP23590K
- ⑤ H. Senboku, Y. Yamauchi, N. Kobayashi, A. Fukui, S. Hara, "Some mechanistic studies on electrochemical carboxylation of flavones to yield flavanone-2-carboxylic acids", *Electrochimica Acta* 82 (2012) 450-456. 査読有 DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.131
- ⑥ X. Meng, H. Cheng, S. Fujita, Y. Yu, F. Zhao, M. Arai, "An effective medium of H₂O and low-pressure CO₂ for the selective hydrogenation of aromatic nitro compounds to anilines", *Green Chem.* 13 (2011) 570-752. 査読有 DOI: 10.1039/c0gc00246a
- ⑦ H. Yoshida, K. Kato, X. Meng, S. Narisawa, S. Fujita, J. Wang, Z. Wu, F. Zhao, M. Arai, "Hydrogenation of nitrostyrene with a Pt/TiO₂ catalyst in CO₂ - dissolved expanded polar and non-polar organic liquids: Their macroscopic and microscopic features", *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2257-2267. 査読有 DOI:10.1021/jp1105339.
- ⑧ H. Senboku, Y. Yamauchi, N. Kobayashi, A. Fukui, S. Hara, "Electrochemical carboxylation of flavones: facile synthesis of flavanone-2-carboxylic acids", *Electrochemistry*, 79 (2011) 862-864. 査読有 DOI: 10.5796/electrochemistry.79.862
- ⑨ H. Senboku, J. Michinishi, S. Hara, "Facile synthesis of 2,3-dihydrobenzofuran-3-ylacetic acids by novel electrochemical sequential aryl radical cyclization-carboxylation of 2-allyloxybromobenzenes using methyl 4-tert-butylbenzoate as an electron-transfer mediator", *Synlett* (2011) 1567-1572. 査読有 DOI: 10.1055/s-0030-1260794
- ⑩ X. Meng, H. Cheng, S. Fujita, Y. Hao, Y. Shang, Y. Yu, S. Cai, F. Zhao, M. Arai, "Selective hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline in supercritical carbon dioxide over Ni/TiO₂: Significance of molecular interactions", *J. Catal.* 269, (2010) 131-139. 査読有 DOI:10.1016/j.jcat.2009.10.024
- ⑪ R. Liu, Y. Yu, K. Yoshida, G. Li, H. Jiang, M. Zhang, F. Zhao, S. Fujita, M. Arai, "Physically and chemically mixed TiO₂-supported Pd and Au catalysts: unexpected synergistic effects on selective hydrogenation of citral in supercritical CO₂", *J. Catal.* 269 (2010) 191-200. 査読有 DOI:10.1016/j.jcat.2009.11.007
- ⑫ J. Wang, M. Wang, J. Hao, S. Fujita, M. Arai, Z. Wu, F. Zhao, "Theoretical study on interaction between CO₂ and carbonyl compounds: Influence of CO₂ on infrared spectroscopy and activity of C=O", *J. Supercrit. Fluids*, 54 (2010) 9-15. 査読有 DOI:10.1016/j.supflu.2010.03.002
- ⑬ S. Fujita, T. Yamada, Y. Akiyama, H. Cheng, F. Zhao, M. Arai, "Hydrogenation of phenol with supported Rh catalysts in the presence of compressed CO₂: Its effects on reaction rate, product selectivity and catalyst life", *J. Supercrit. Fluids* 54 (2010) 190-201. 査読有 DOI:10.1016/j.supflu.2010.05.008
- [学会発表] (計 16 件)
- ① 田中雅大, 藤田進一郎, 荒井正彦, 「アルカリ添加合成スメクタイト触媒による CO₂ の化学的固定化—CO₂ と 2-アミノベンゼンニトリルからの 2,4(1H,3H)-キナゾリンジオン合成—」, 第 22 回化学工学・粉体工学研究発表会, 2013 年 2 月 1 日, 函館市産官学交流プラザ (函館市)
- ② 仙北久典, 峯村嘉一, 米田賢司, 原正治, 「電解カルボキシル化反応を用いる α-アミノ酸誘導体の合成」, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 立命館大学びわこくさつキャンパス (草津市)
- ③ H. Yoshida, Y. Wang, S. Fujita, M. Arai, "Effects of water in liquid-phase hydrogenation of benzonitrile in dense phase CO₂ over Pd/Al₂O₃ catalyst", 15th International Congress on Catalysis, 2012 年 7 月 4 日, International Congress Centre (Munich, German)
- ④ R. Liu, S. Fujita, M. Arai, "An effective medium of CO₂ and surfactant for H₂ production by photocatalytic splitting of H₂O over TiO₂", 15th International Congress on Catalysis, 2012 年 7 月 3 日, International Congress Centre (Munich, German)
- ⑤ H. Senboku, "Electrochemical Fixation of Carbon Dioxide to Benzyl Carbonates: Synthesis of Phenylacetic Acids and 2-Phenylpropanoic Acids", 17th Malaysian Chemical Congress (招待講演), 2012 年 10 月 16 日, Putra World Trade Centre (Kuala Lumpur, Malaysia)
- ⑥ H. Yoshida, S. Narisawa, R. Liu, S. Fujita, M. Arai, "In situ FTIR study on the formation and adsorption of CO on alumina-supported noble metal catalysts from H₂ and CO₂ in the presence of water vapor at high pressures", 5th GCOE international Symposium, 2012 年

- 2月21日, Hokkaido University (Sapporo, Japan)
- ⑦ H. Yoshida, K. Kato, X. Meng, S. Narisawa, S. Fujita, J. Wang, Z. Wu, F. Zhao, M. Arai, “Hydrogenation of nitrostyrene with a Pt/TiO₂ catalyst in CO₂ – dissolved expanded polar and non-polar organic liquids: Their macroscopic and microscopic features”, 6th Asia Pacific Chemical Engineering Symposium, 2011年9月20日, Jihua Resort & Convention Centre (Beijing, China)
- ⑧ R. Liu, S. Fujita, F. Zhao, M. Arai, “Selective Hydrogenation of Citral with Ru/TPPTS Complexes in scCO₂/H₂O”, 6th Asia Pacific Chemical Engineering Symposium, 2011年9月20日, Jihua Resort & Convention Centre (Beijing, China)
- ⑨ Y. Wang, H. Yoshida, S. Narisawa, S. Fujita, M. Arai, “Selective hydrogenation of benzonitrile in dense phase CO₂ and water system”, 6th Asia Pacific Chemical Engineering Symposium, 2011年9月21日, Jihua Resort & Convention Centre (Beijing, China)
- ⑩ H. Yoshida, K. Kato, X. Meng, S. Narisawa, S. Fujita, J. Wang, Z. Wu, F. Zhao, M. Arai, “Effects of CO₂ pressurization on liquid phase selective hydrogenation of nitrostyrene with a Pt/TiO₂ catalyst”, The 11th International Conference on CO₂ Utilization, 2011年6月30日, Université de Bourgogne (Dijon, France)
- ⑪ 加藤克昌, 成澤里美, 芳田嘉志, 藤田進一郎, 荒井正彦, “Pt/TiO₂触媒を用いたニトロスチレンの液相水素化反応に対するCO₂加圧の影響”, 第20回化学工学・粉体工学研究発表会, 2011年2月4日, JST イノベーションプラザ (札幌市)
- ⑫ H. Senboku, “Synthesis of Fluorinated Analogues of Non-steroidal Anti-inflammatory Agents by Electrochemical Fixation of Carbon Dioxide”, 14th Asia Chemical Congress, 2011年, 9月6日, Queen Srikrit National Convention Center (Bangkok, Thailand) (招待講演)
- ⑬ H. Senboku, Y. Yamauchi, N. Kobayashi, S. Hara, “Electrochemical Carboxylation of Flavones”, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011年, 9月12日, Toki Messe (新潟市)
- ⑭ H. Senboku, M. Ohkoshi, J. Michinishi, K. Yoneda, S. Hara, “Electrochemical reduction of benzyl carbonates in the presence and absence of carbon dioxide: Synthesis of phenylacetic acids and 2-phenylpropanoic acids”, 10th International Symposium on Organic Reaction 2011 (ISOR 10), 2011年, 11月22日, Keio University (横浜) (招待講演)
- ⑮ 藤田進一郎, 芳田嘉志, 孟祥春, 荒井正彦, “ニトロベンゼンの液相水素化反応における高圧二酸化炭素の化学的機能と水添加効”, 第106回触媒討論会, 2010年9月16日, ベルクラシック甲府 (甲府市)
- ⑯ S. Fujita, K. Asai, X. Meng, M. Arai, “Influence of dense phase carbon dioxide on the selective hydrogenation of nitrostyrene to aminostyrene over Pt/TiO₂ catalysts”, 9th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications, 2010年9月6日, Hilton Sorrento Palace (Sorrento, Italy)
- [図書] (計6件)
- ① 藤田進一郎, 芳田嘉志, 荒井正彦 (分担執筆), 「新しい溶媒を用いた有機合成」, S&T出版, 2013年, pp. 56-66.
- ② 仙北久典 (分担執筆), 「新しい溶媒を用いた有機合成」, S&T出版, 2013年, pp. 130-142.
- ③ R. Liu, H. Yoshida, S. Fujita, M. Arai, “Chemical functions of dense phase CO₂ as accelerator/ modifier in organic synthetic reactions” in S. L. Suib (Ed.) “New and Future Developments in Catalysis. Activation of Carbon Dioxide”, Elsevier, 印刷中.
- ④ S. Fujita, H. Yoshida, R. Liu, M. Arai, “Catalytic transformation of CO₂ into value-added organic chemicals” in S. L. Suib (Ed.) “New and Future Developments in Catalysis. Activation of Carbon Dioxide”, Elsevier, 印刷中.
- ⑤ J. Sun, R. Liu, S. Fujita, M. Arai, “Ionic Liquids in Green Carbonate Synthesis”, in “Ionic Liquids”, InTech, Croatia, 2011, pp. 273-310.
- ⑥ S. Fujita, X. Meng, F. Zhao, M. Arai, “Heterogeneous Reaction Media Using Dense Phase Carbon Dioxide for Catalytic Selective Hydrogenation”, in “Supercritical Fluids” (M. R. Belinsky, Ed.), Nova, New York, 2010, pp.609-631.
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
荒井 正彦 (ARAI MASAHIKO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 60125490
- (2) 研究分担者
藤田 進一郎 (FUJITA SHINICHIRO)
北海道大学・大学院工学研究院・講師
研究者番号: 80156869
仙北 久典 (SENBOKU HISANORI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 50241360