

## 二国間交流事業 共同研究報告書

平成24年1月30日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 北海道大学・大学院工学研究院

職・氏名 教授 ・ 荒井 正彦  
(ふりがな) あらい まさひこ

1. 事業名 相手国(中国)との共同研究 振興会対応機関(CAS)

2. 研究課題名 環境流体(二酸化炭素と水)を用いた多相系反応場によるグリーン有機合成プロセス

3. 全採用期間

平成21年4月1日～平成23年12月31日 (2年9ヶ月)

4. 経費総額

(1) 本事業により執行した研究経費総額 4,100,000円

初年度経費1,100,000円、 2年度経費1,500,000円、 3年度経費1,500,000円

(2) 本事業経費以外の国内における研究経費総額 300,000円

## 5. 研究組織

### (1) 日本側参加者（代表者は除く）

氏名 (ふりがな)	所属・職名	研究協力テーマ
藤田 進一郎 ふじた しんいちろう	北海道大学・大学院工学研究院・ 講師	有機物の水素化実験，赤外分光実験（反応化学種間の相互作用の評価）
仙北 久典 せんぼく ひさのり	北海道大学・大学院工学研究院・ 准教授	有機物の水素化実験
浅井 厚貴 あさい こうき	北海道大学・大学院総合化学院・ 博士前期課程 2 年	有機物の水素化実験
孟 祥春 もう しょうしゅん	北海道大学・大学院工学研究科・ 博士研究員	有機物の水素化実験，反応場の相挙動観察
芳田 嘉志 よしだ ひろし	北海道大学・大学院総合化学院・ 博士後期課程 2 年	有機物の水素化実験，赤外分光実験，反応場の相挙動観察
王 禹 おう う	北海道大学・大学院総合化学院・ 博士前期課程 2 年	有機物の水素化実験
成澤 里美 なりさわ さとみ	北海道大学・大学院総合化学院・ 博士前期課程 1 年	赤外分光実験

（上記の職名は本事業に参加時のもの）

### (2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 中国科学院長春応用化学研究所・教授・趙 鳳玉 (Zhao Fengyu)

### (3) 相手国参加者（代表者は除く）

氏名	所属・職名（国名）	研究協力テーマ
Shuxia Cai	中国科学院長春応用化学研究所 (CIAC)・教授	有機物の水素化実験
Ruixia Lui	CIAC・博士課程 2 年	有機物の水素化実験，赤外分光実験
Haiyang Cheng	CIAC・博士課程 3 年	有機物の水素化実験，反応場の相挙動観察
Qiang Wang	CIAC・博士課程 3 年	有機物の水素化実験
Jun Ming	CIAC・博士課程 2 年	有機物の水素化実験
Jinyao Wang	CIAC・博士課程 3 年	有機物の水素化実験，分子動力学計算
Chaoyong Wu	CIAC・博士課程 3 年	有機物の水素化実験，赤外分光実験

（上記の職名は本事業に参加時のもの）

6. 研究実績概要（全期間を通じた研究の目的・研究計画の実施状況・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

本共同研究は、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と水を用いた多相系混合物のグリーン反応場としての可能性を詳しく検討することを目的とした。有機液体をCO<sub>2</sub>で加圧した有機基質-CO<sub>2</sub>気相系、更に水を加えた有機基質-CO<sub>2</sub>-水系を検討対象とした。これらの多相系反応場で幾つかの化学反応を行い、CO<sub>2</sub>加圧効果と水添加効果を研究した。更に、CO<sub>2</sub>と水の効果を分子レベルで明らかにするために、高圧その場赤外分光法を用いて反応に与かる分子間の相互作用を研究し、以下の成果を得た。

①CO<sub>2</sub>溶解膨張液相での有機合成反応 芳香族ニトロ化合物の液相水素化を担持ニッケル触媒を用いて行った。CO<sub>2</sub>で加圧すると水素化反応速度は圧力とともに向上し、その効果は10 MPaまで認められた。興味深いことに、転化率が100%に至るまで目的生成物のアニリンがほぼ100%の選択率で得られることが分った。ニトロソアニリン等の副生成物の生成は認められなかった。更に、CO<sub>2</sub>加圧効果を調べるために、担持白金触媒を用いてニトロスチレンの水素化反応を行ったところ、CO<sub>2</sub>の効果は溶媒の種類で大きく異なった。CO<sub>2</sub>不在のトルエンとエタノール、CO<sub>2</sub>で加圧したエタノールの場合、ニトロ基が水素化されたビニルアニリンが多く生成するのに対して、CO<sub>2</sub>加圧下のトルエンではビニル基が水素化されエチルニトロベンゼンが高選択的に生成することを見出した。CO<sub>2</sub>は反応物ではないにも拘わらず、反応速度や生成物選択性に大きな影響を与えることが確認された（加圧CO<sub>2</sub>の反応促進・調節作用）。

②CO<sub>2</sub>と有機基質との相互作用 上記のCO<sub>2</sub>の加圧効果を分子レベルで明らかにするために、高圧その場赤外分光法（透過法と全反射法）を用いてCO<sub>2</sub>分子と反応種との相互作用を調べた。第一の反応について、CO<sub>2</sub>は基質のニトロ基の反応性を低下させるが、反応中間体（ニトロソアニリン等）の反応性は向上させることが分った。これが低転化率から高転化率にわたって100%の選択率で最終生成物アニリン化合物が得られる主因であることを明らかにした。第二の反応について、反応基質、有機溶媒、CO<sub>2</sub>分子間の相対的な相互作用の強弱でCO<sub>2</sub>加圧効果の有無が決められる。即ち、極性を有するエタノールはニトロスチレン基質との相互作用が強いため、CO<sub>2</sub>の効果は低い。一方、非極性のトルエンの場合、基質-溶媒よりも基質-CO<sub>2</sub>の相互作用の方が強いため、CO<sub>2</sub>の効果が反応結果に現れることが分った。これはMolecular Dynamics Simulationからも示された。CO<sub>2</sub>分子と反応基質あるいは溶媒（使用時）分子との相互作用を利用して、反応を制御できることを示した。

③CO<sub>2</sub>-水多相系反応場での有機合成反応 ニトロ化合物の水素化を水存在下で行ったところ、CO<sub>2</sub>加圧効果（水素化速度の向上とほぼ100%の最終生成物選択性）が、1 MPa程度の低圧で現れるという興味ある結果が得られた。水を添加しない場合にCO<sub>2</sub> 10MPaで得られるものと同程度の効果が、水がある場合にはCO<sub>2</sub> 1 MPaで得られる。水の効果は現時点では明らかでないが、赤外分光法を用いて分子レベルでの解明を目指して実験を継続中である。