



「超臨界CO₂の基礎と応用技術

超臨界CO₂を利用した反応 II

白井 誠之 (岩手大学)

固体触媒と超臨界二酸化炭素溶媒を用いる多相系水素化反応

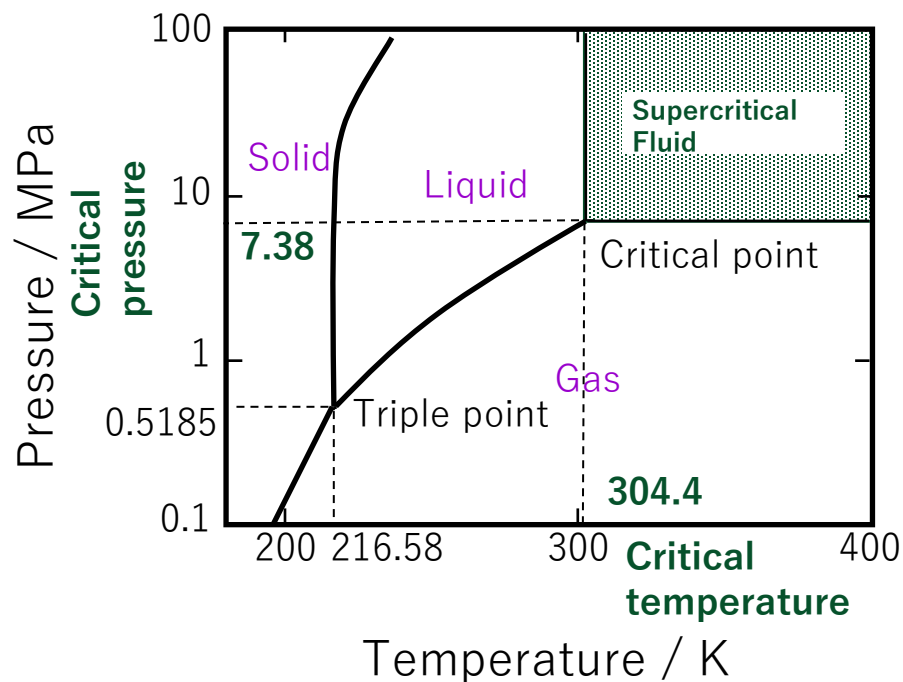
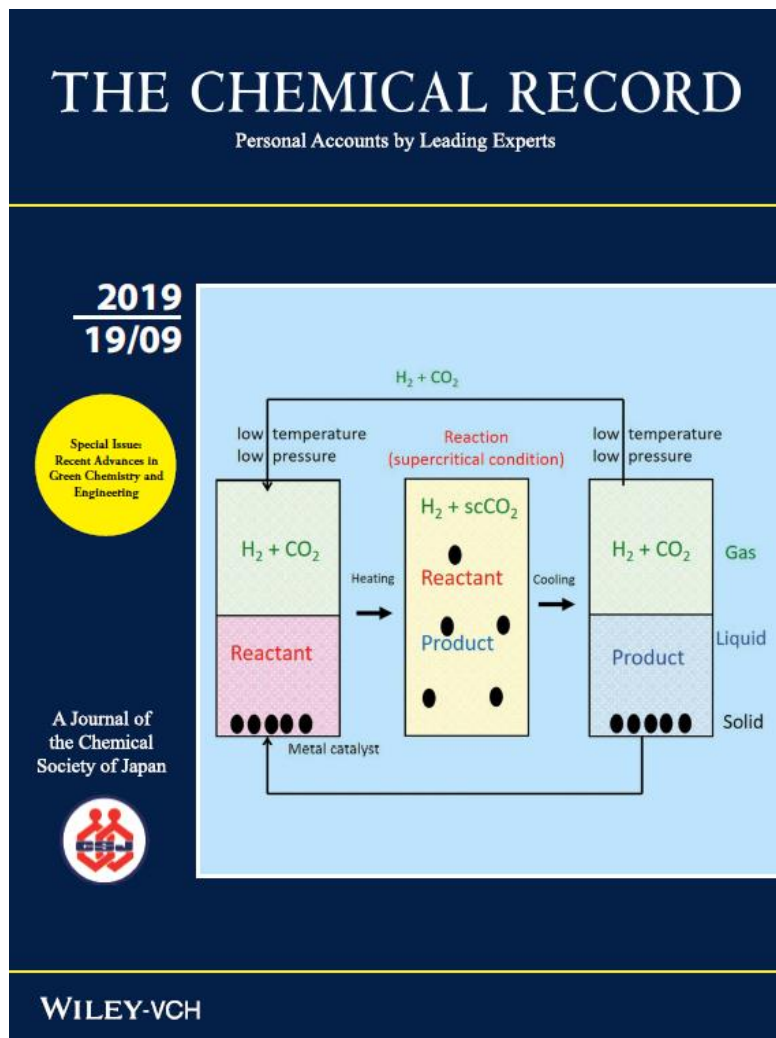
アルキルフェノールの立体選択的水素化反応

不飽和アルデヒドの官能基選択的水素化反応

炭酸水溶媒と固体触媒を用いる多相系水素化反応

固体触媒と超臨界二酸化炭素溶媒を用いる多相系水素化反応

超臨界二酸化炭素 有機溶媒の代替



無毒、不燃性

温和な条件（臨界温度31.1°C, 7.38 MPa）

高密度（溶解度大）、高拡散性（反応速度大）

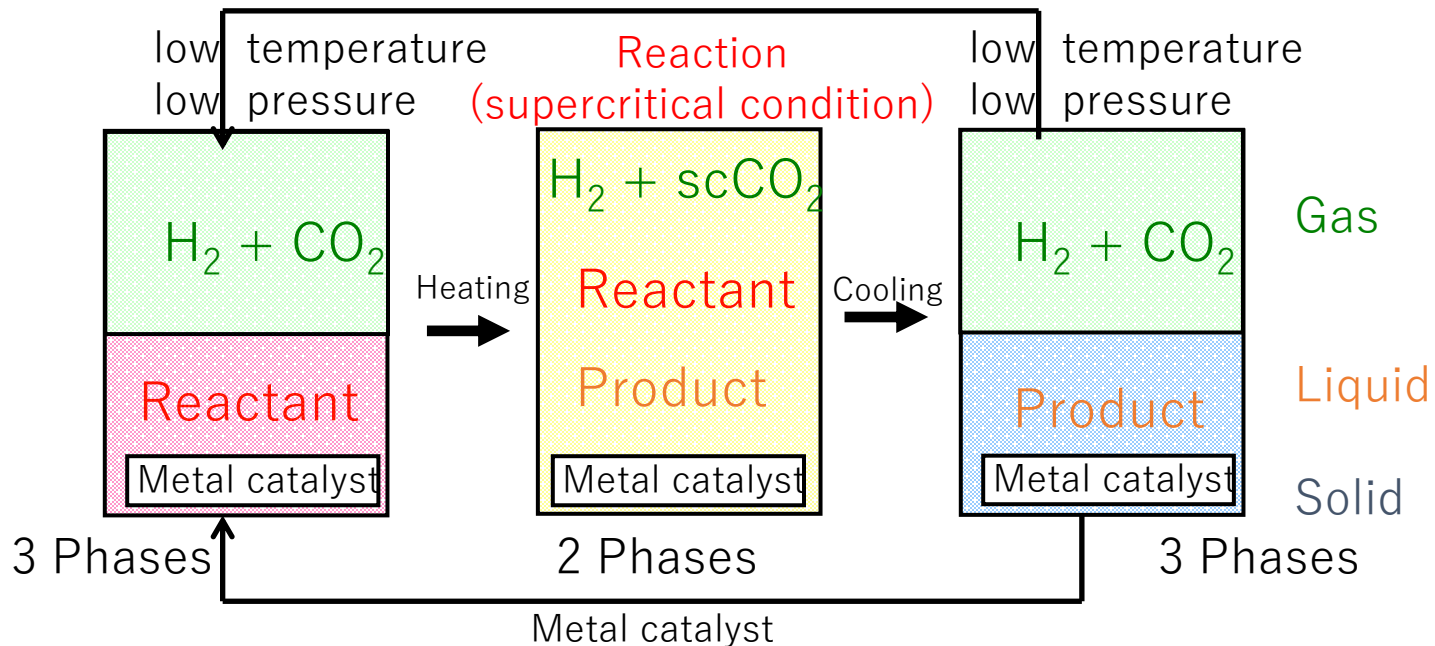
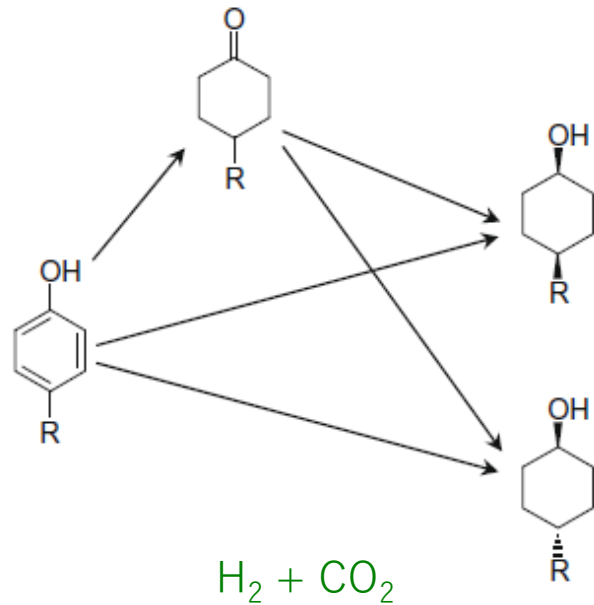
水素と完全混和

固体触媒と超臨界二酸化炭素溶媒を用いる多相系水素化反応

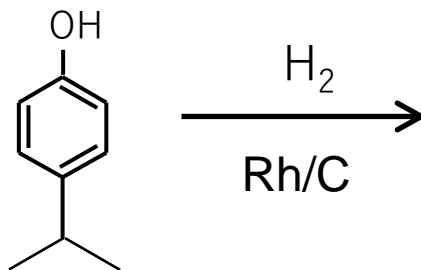
アルキルフェノールの立体選択的水素化反応

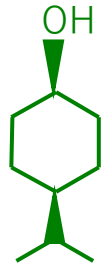
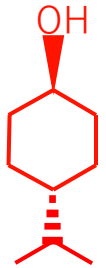
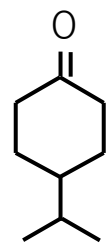
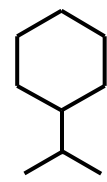
不飽和アルデヒドの官能基選択的水素化反応

炭酸水溶媒と固体触媒を用いる多相系水素化反応



イソプロピルフェノールの立体選択的水素化反応



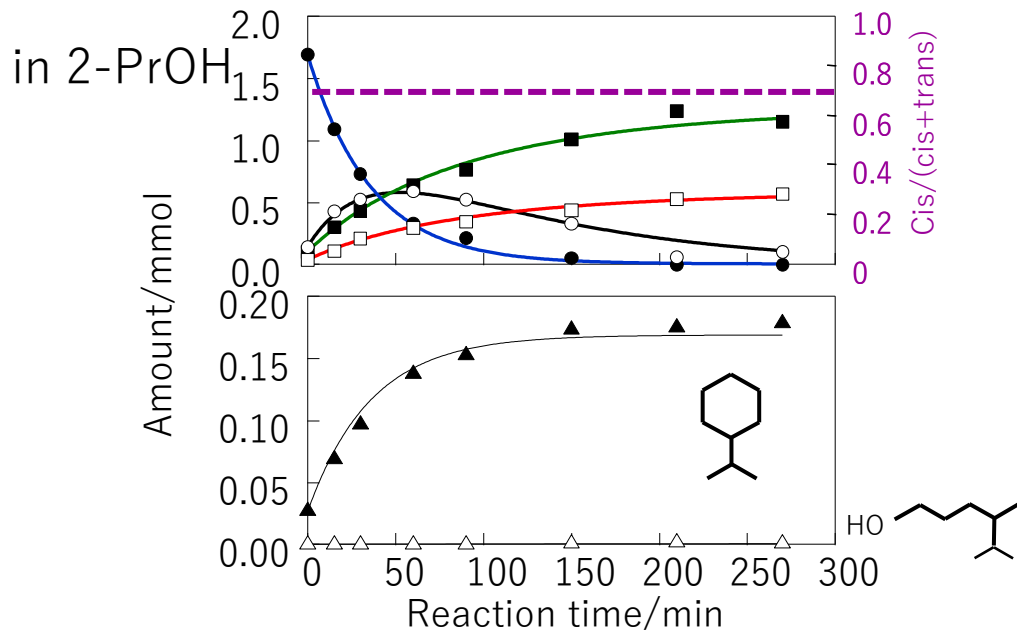
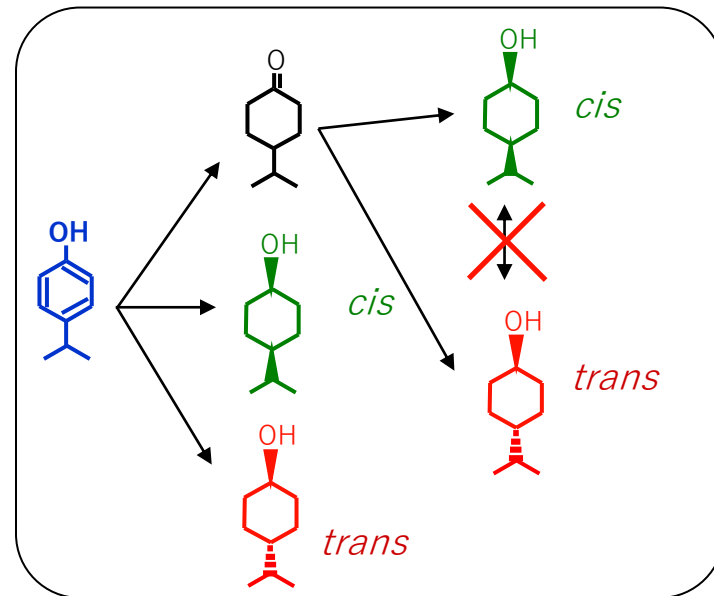
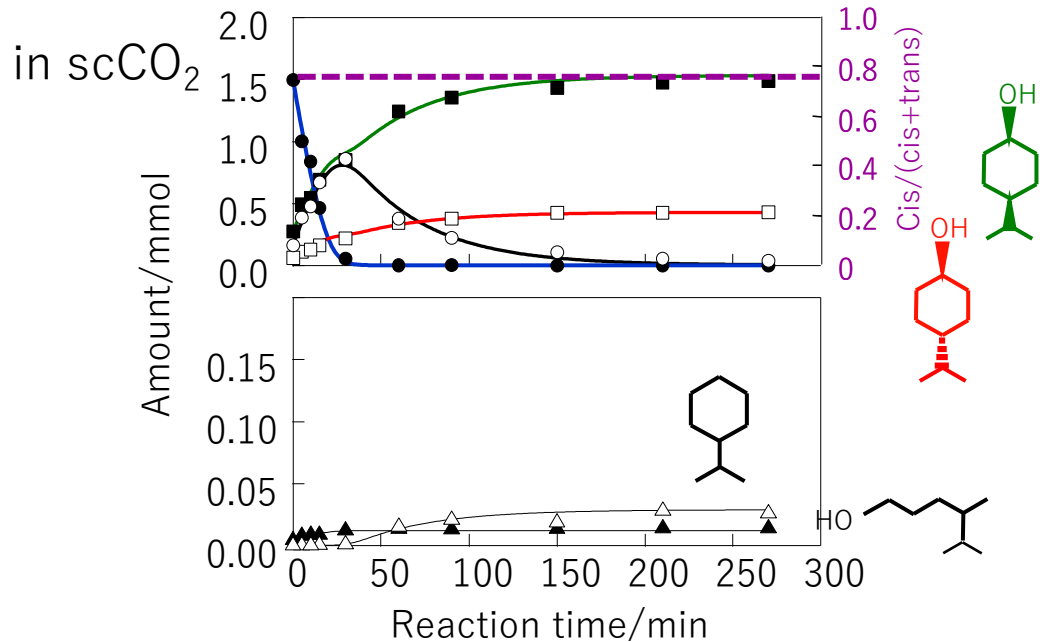
Ent.	Cat.	溶媒	Conv. (%)	選択性 (%)				シス比 ^a	
				 c-NOL	 t-NOL	 NONE	 IPCX		
1	Rh/C	CO₂ ^b	100	76.6	21.2	0.5	1.0	0.5	0.78
2	Rh/C	2-PrOH ^c	99.9	66.6	24.5	0.1	8.7	0.1	0.73
3	HCl-Rh/C	CO ₂ ^b	99.9	84.4	11.3	0.2	3.0	0.7	0.88
4	HCl-Rh/C	2-PrOH ^c	99.9	73.1	15.3	0.1	11.4	0.1	0.83

イソプロピルフェノール 2.0 mmol; 水素圧 2 MPa, Rh/C 0.06 g, 反応温度 313 K, 反応時間 60 min

^a **c-NOL / (c-NOL + t-NOL)**. ^b 全圧 12 MPa. ^c 2-propanol; 10 mL

イソプロピルフェノールの立体選択的水素化反応

Hiyoshi, Shirai *et al.*
Green. Chem., **14** (2012) 633.

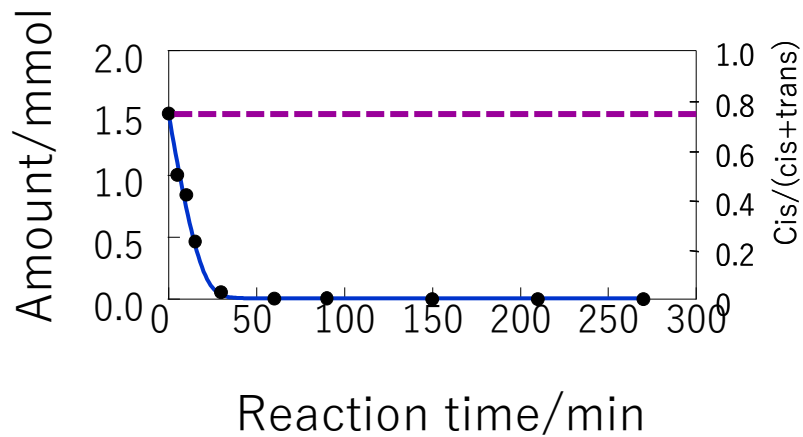


H₂ 2 MPa

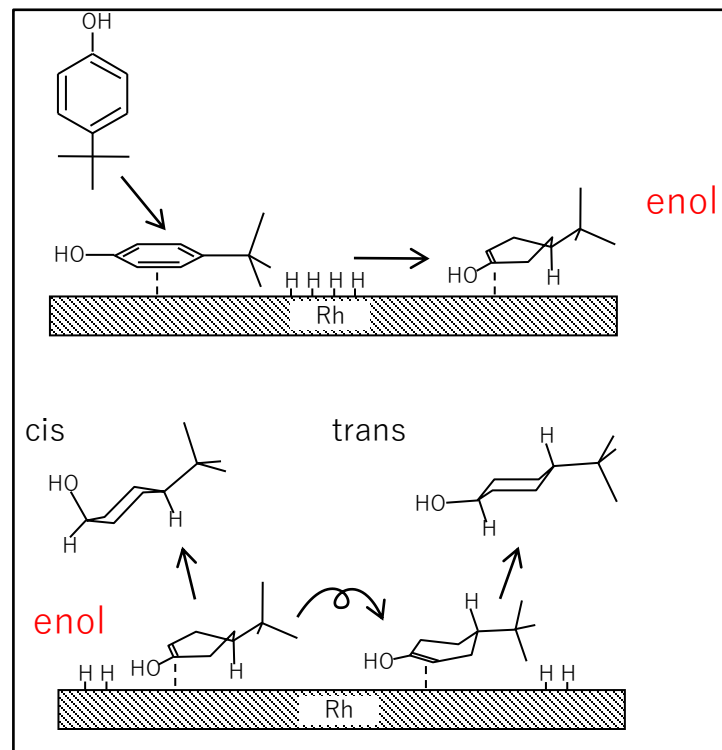
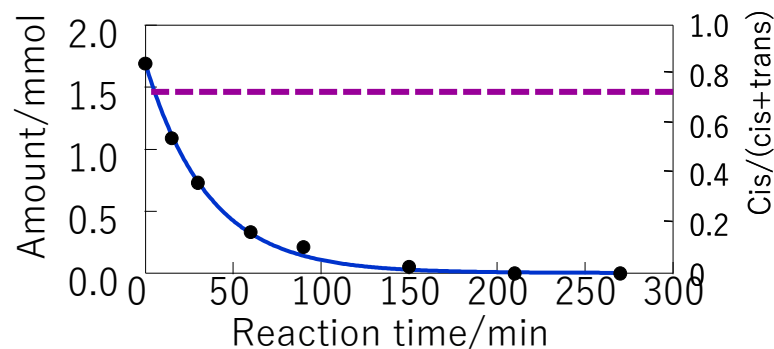
アルキルフェノールの立体選択的水素化反応

Hiyoshi, Shirai *et al. Green. Chem.*, **14** (2012) 633.

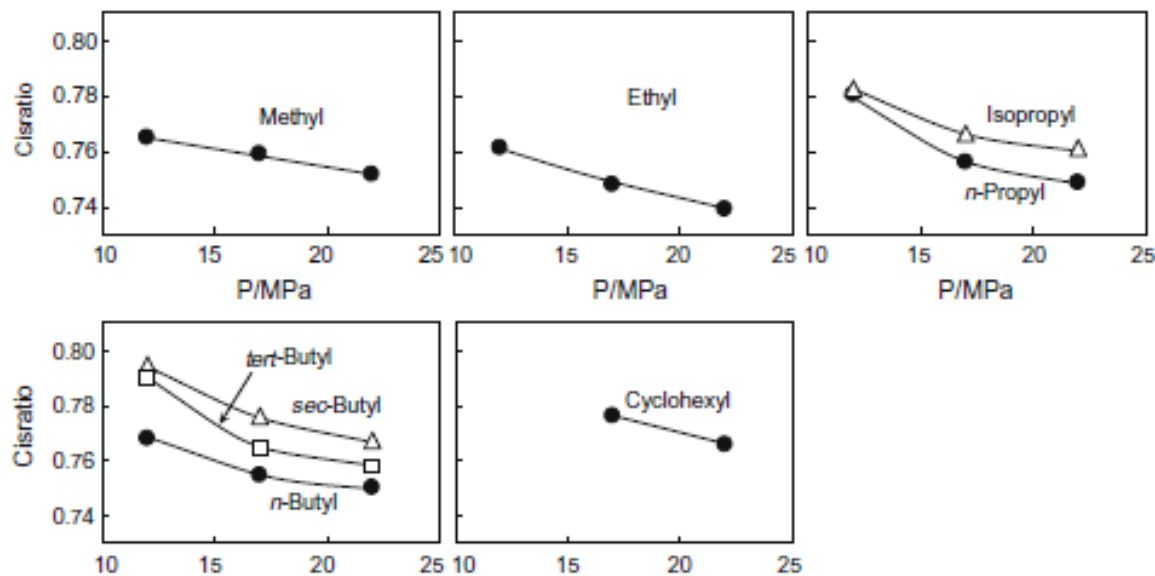
in scCO₂



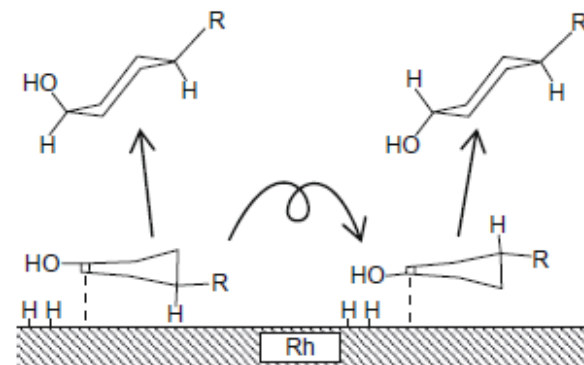
in 2-PrOH



アルキルフェノールの立体選択的水素化反応



Hiyoshi, Shirai *et al.*
Catal. Commun., **10** (2009) 1702.



Hydrogenation of various 4-alkylphenol over Rh/C.^a

Alkyl group	Solvent	Conv. (%)	Selectivity (%)				cis ratio
			cis-Alkyl-cyclohexanol	trans-Alkyl-cyclohexanol	Alkyl-cyclohexanone	Alkyl-cyclohexane	
Cyclohexyl ^b	scCO ₂ ^c	99.9	74.5	21.5	1.3	2.1	0.77
	2-Propanol ^d	99.8	58.7	28.6	0.2	12.5	0.67
tert-Butyl ^e	scCO ₂ ^f	99.9	75.0	20.0	2.7	0.6	0.79
	2-Propanol ^d	99.2	66.4	28.5	1.2	3.8	0.70
sec-Butyl	scCO ₂ ^f	99.9	77.5	20.0	0.8	1.3	0.80
	2-Propanol ^d	99.9	65.3	23.6	0.2	10.8	0.73
n-Butyl	scCO ₂ ^f	99.9	73.5	22.3	1.3	2.3	0.77
	2-Propanol ^d	99.9	59.2	26.8	0.2	13.5	0.69
Isopropyl	scCO ₂ ^f	100	76.6	21.2	0.5	1.0	0.78
	2-Propanol ^d	99.9	66.6	24.4	0.1	8.7	0.73
n-Propyl	scCO ₂ ^f	99.9	76.0	21.4	0.7	1.4	0.78
	2-Propanol ^d	99.9	59.3	26.8	0.2	13.6	0.69
Ethyl	scCO ₂ ^f	100	73.7	23.1	0.5	1.3	0.76
	2-Propanol ^d	99.8	60.1	26.1	0.1	12.6	0.70
Methyl	scCO ₂ ^f	100	72.7	22.3	3.0	1.5	0.77
	2-Propanol ^d	99.9	63.5	24.5	0.1	11.7	0.72

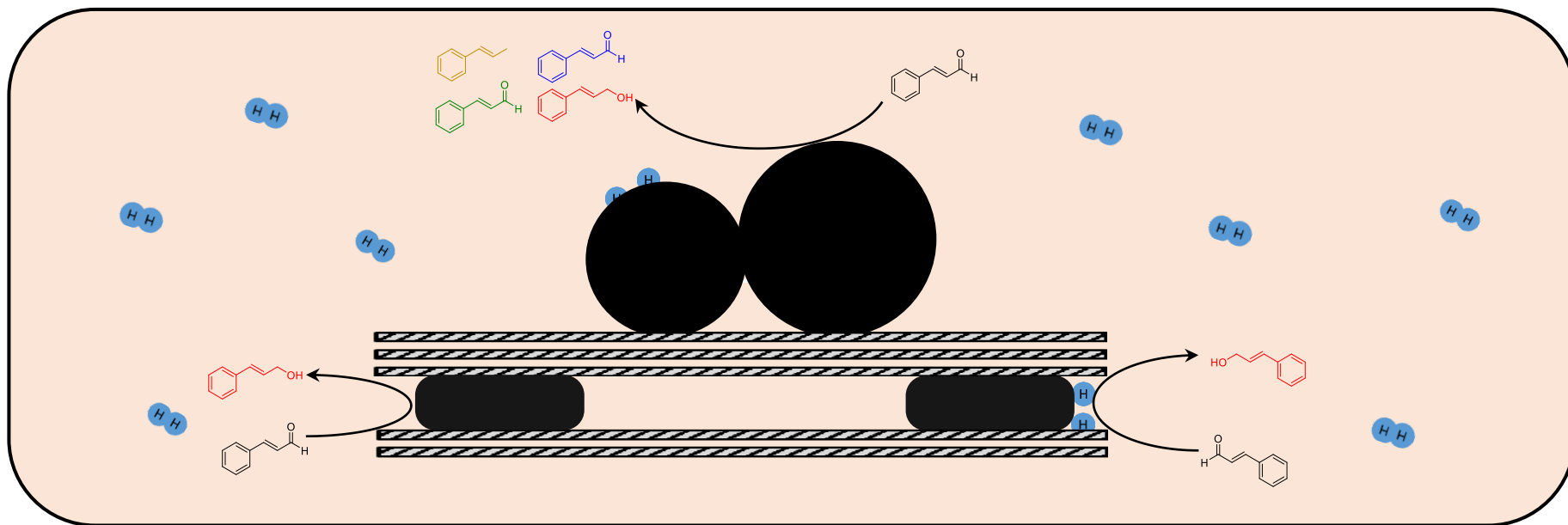
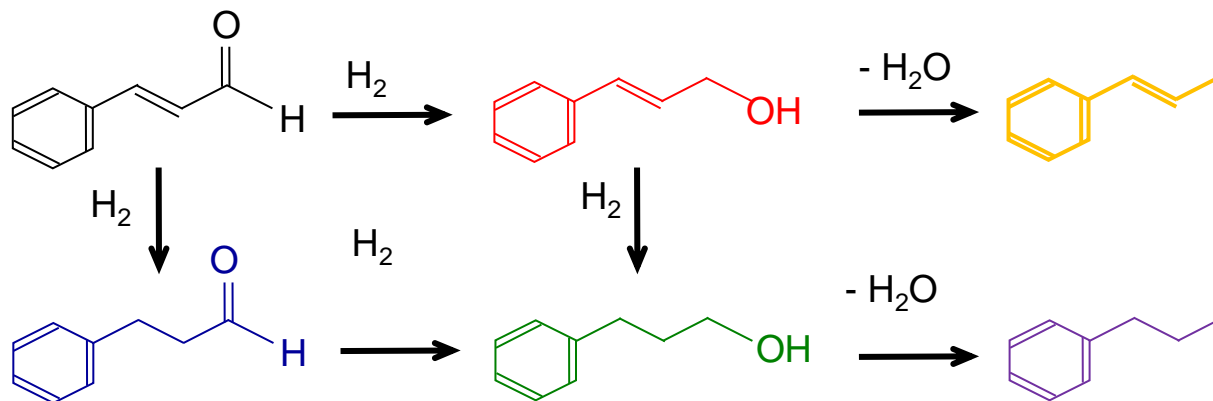
固体触媒と超臨界二酸化炭素溶媒を用いる多相系水素化反応

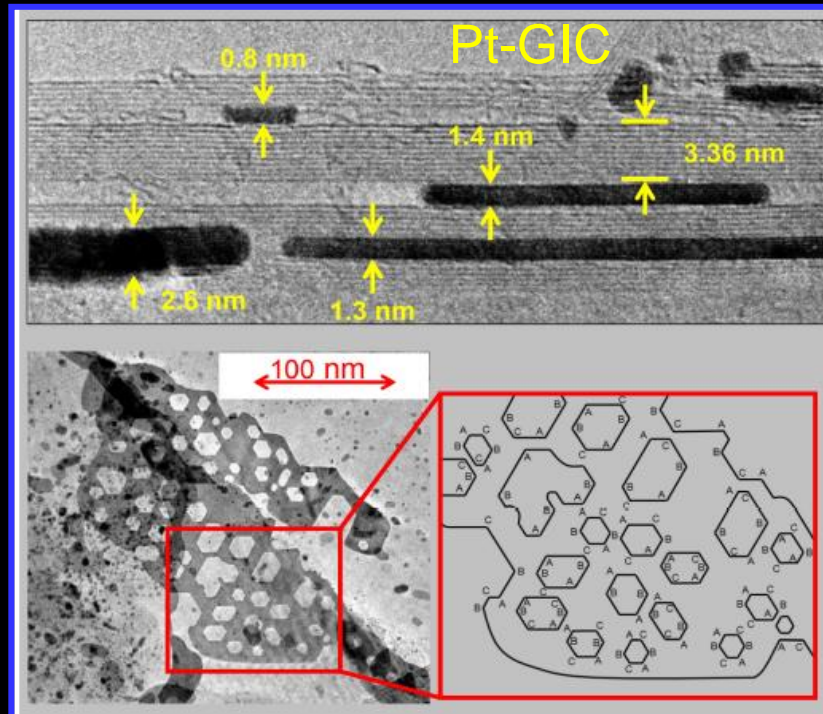
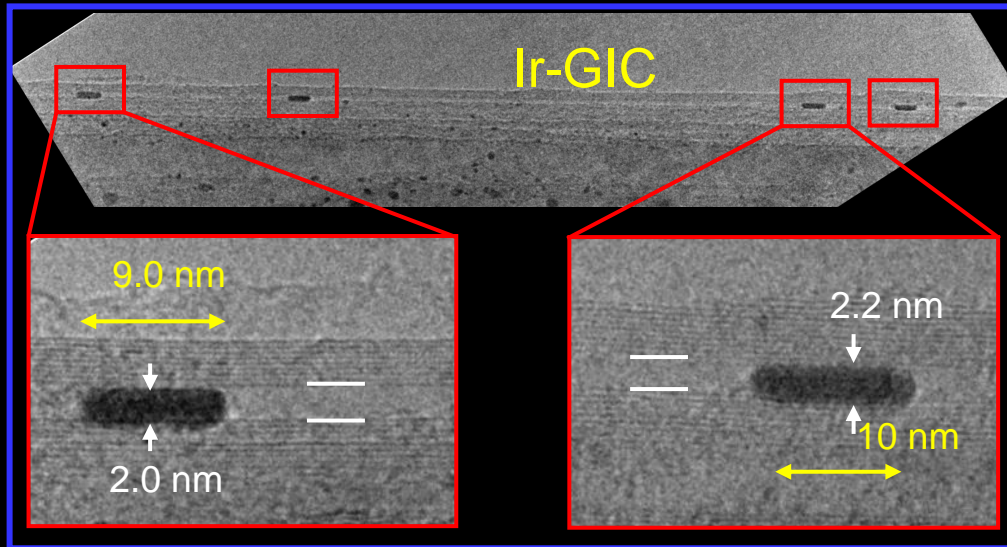
アルキルフェノールの立体選択的水素化反応

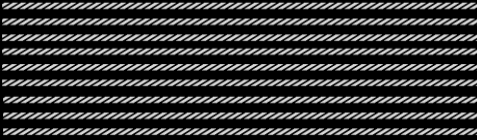
不飽和アルデヒドの官能基選択的水素化反応

炭酸水溶媒と固体触媒を用いる多相系水素化反応

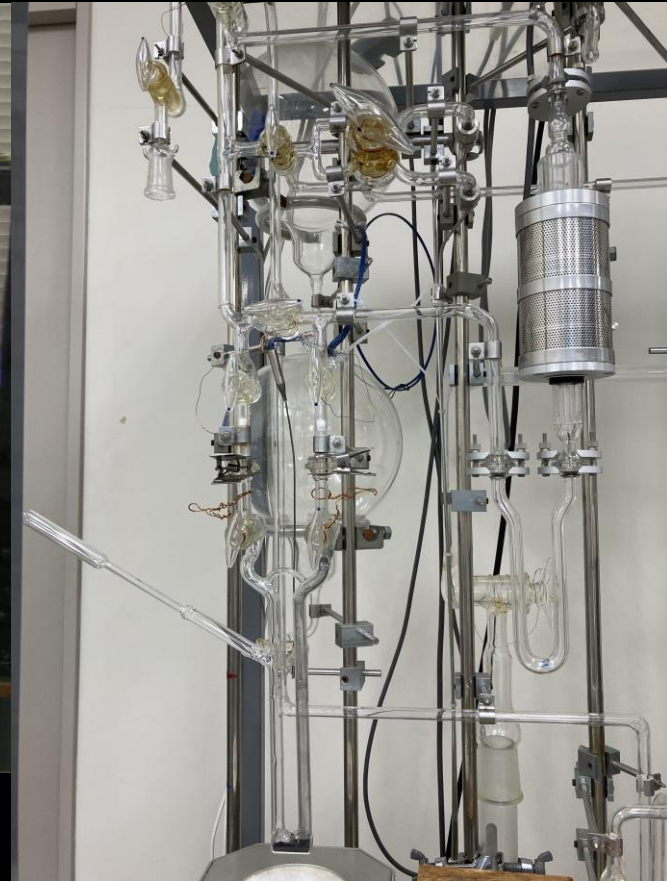
担持金属触媒を用いる不飽和アルデヒドの官能基選択的水素化反応



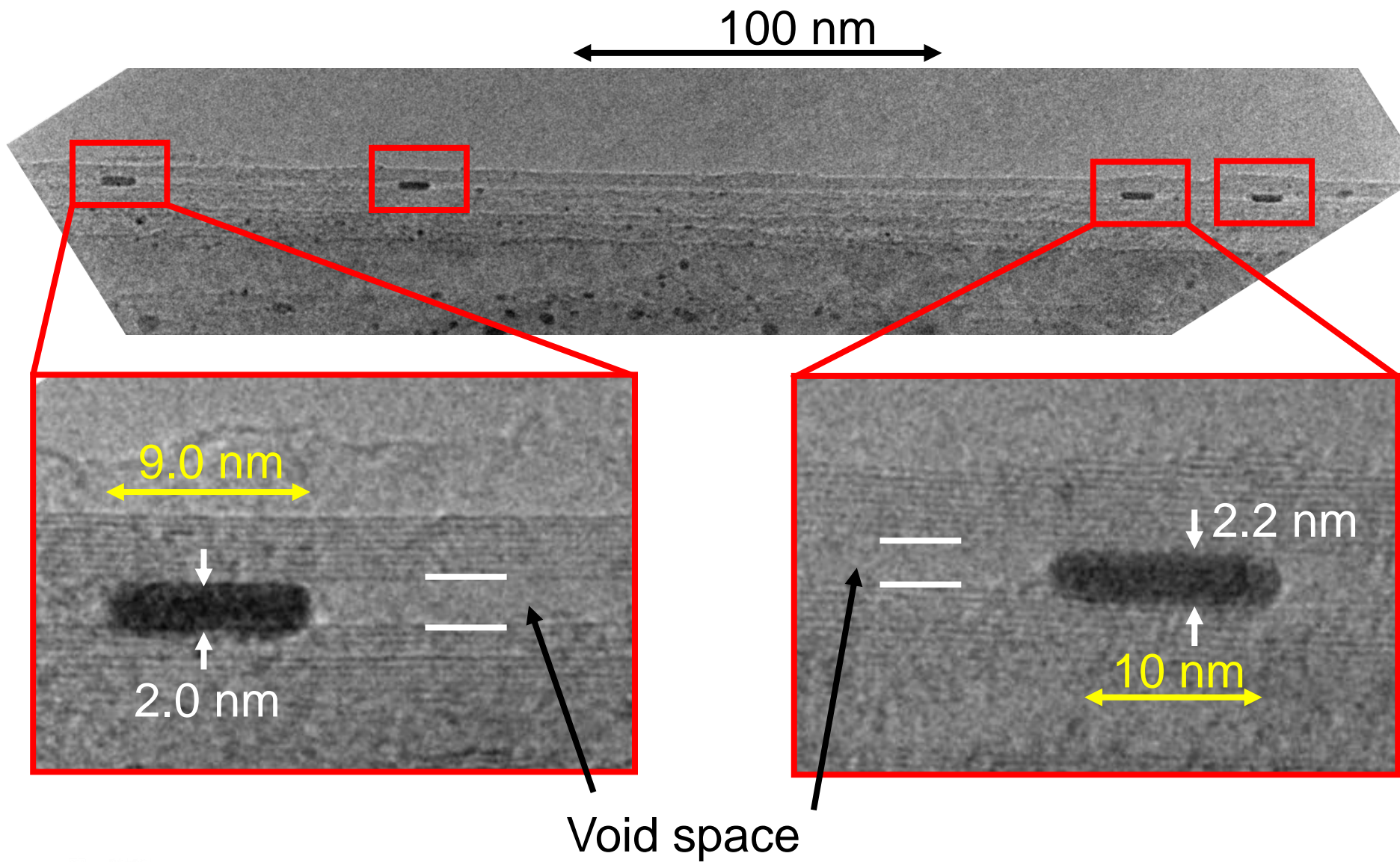




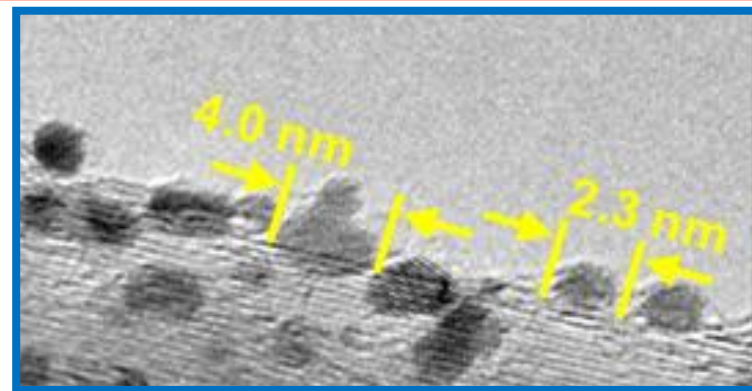
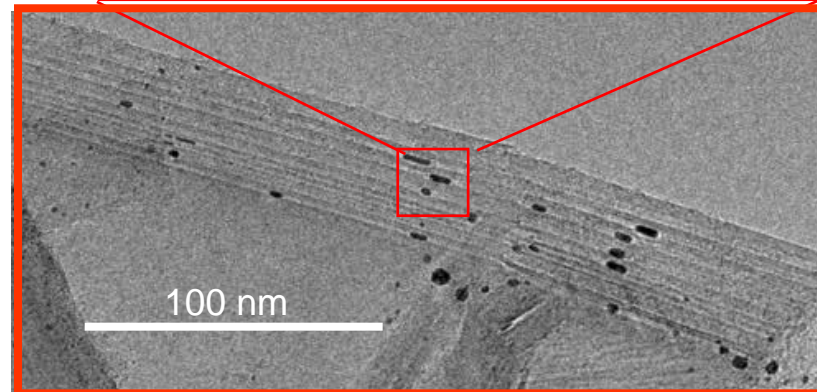
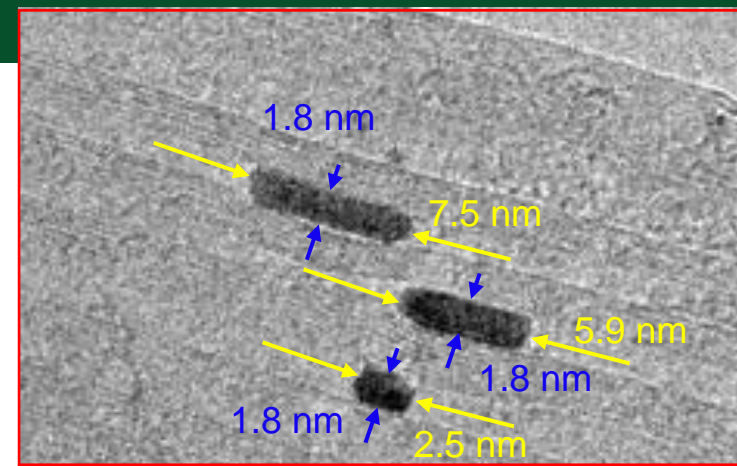
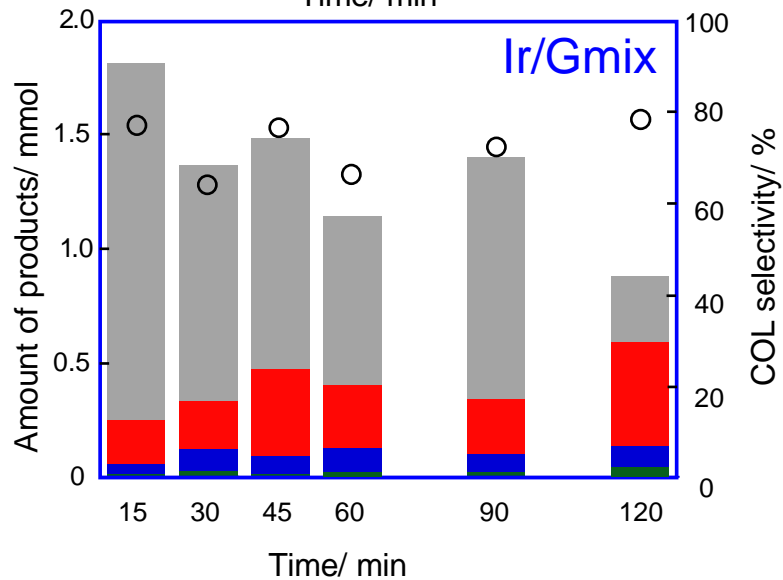
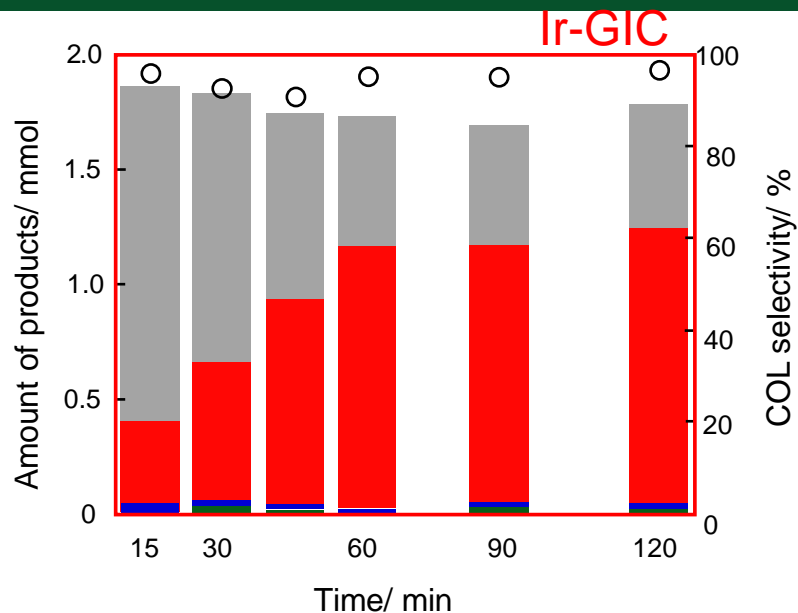
Graphite powder



黒鉛層間イリジウムナノ微粒子



超臨界二酸化炭素溶媒とイリジウム触媒を用いるシナムアルデヒドの水素化反応



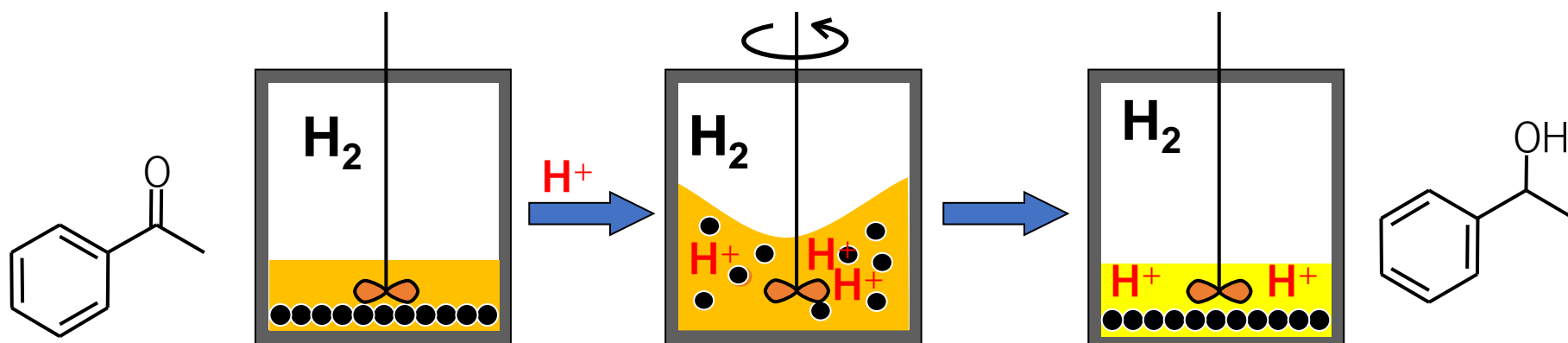
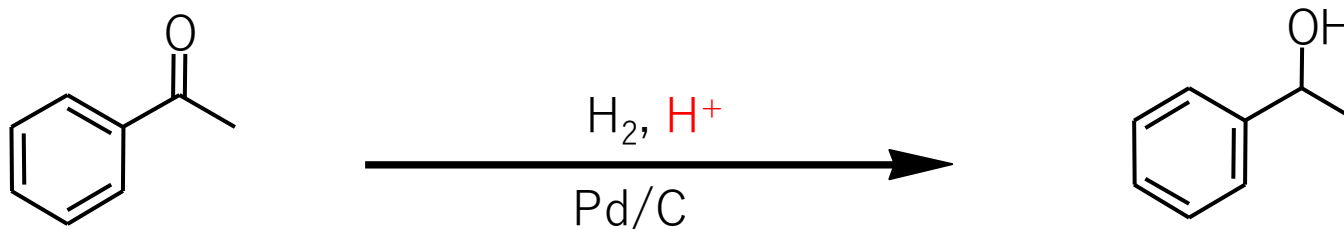
固体触媒と超臨界二酸化炭素溶媒を用いる多相系水素化反応

アルキルフェノールの立体選択的水素化反応

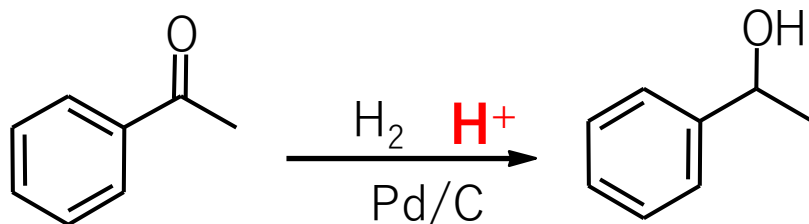
不飽和アルデヒドの官能基選択的水素化反応

炭酸水溶媒と固体触媒を用いる多相系水素化反応

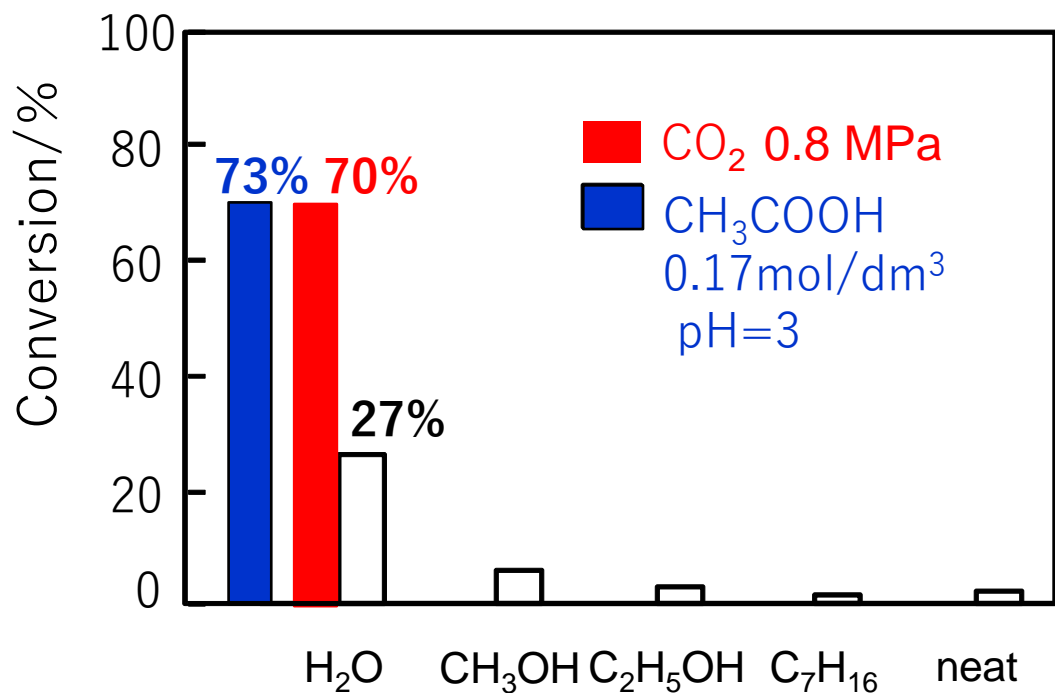
炭酸水溶媒と固体触媒を用いる多相系水素化反応



炭酸水溶媒と固体触媒を用いる多相系水素化反応



反応温度 313 K,
反応時間30分
アセトフェノン 2.6 mmol,
水素圧3 MPa,
Pd/C触媒 0.005 g,
溶媒 5 cm³

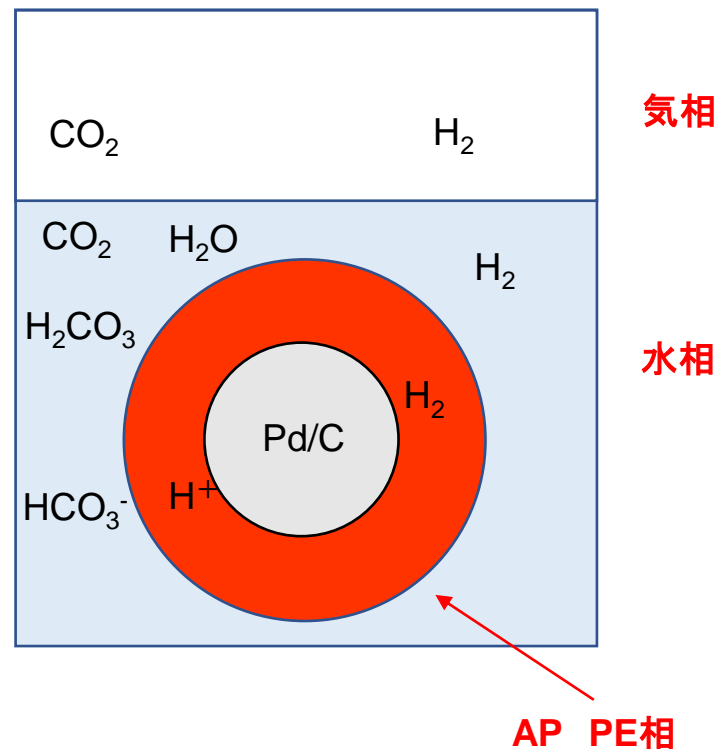
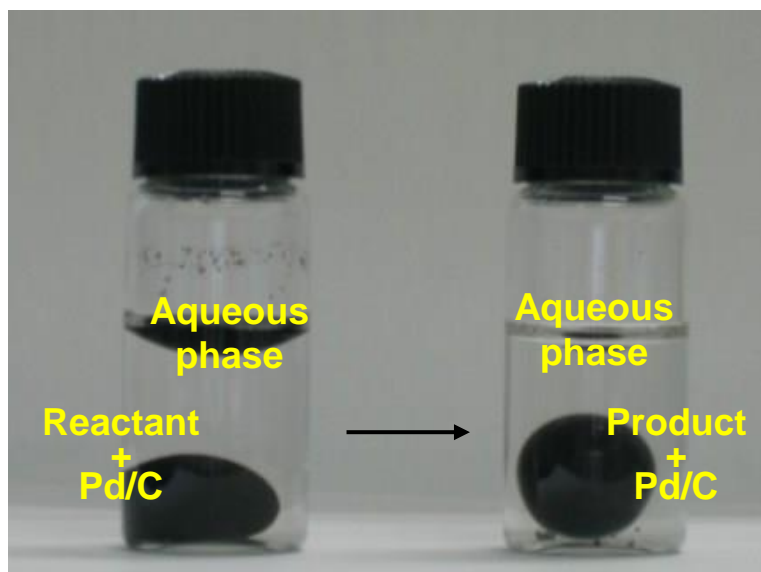


Pd/C触媒を用いるアセトフェノン水素化反応

炭酸水溶媒と固体触媒を用いる多相系水素化反応

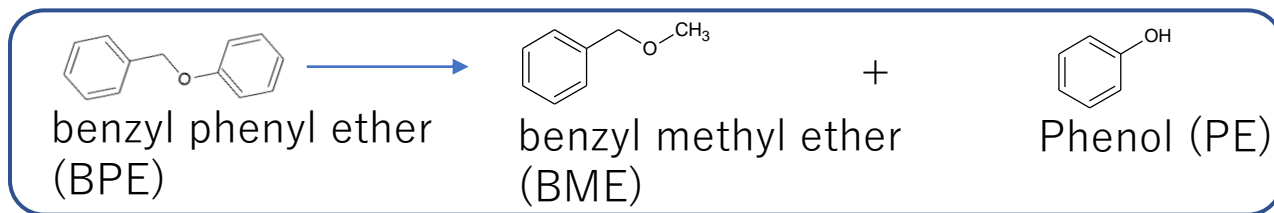
反応前

反応後

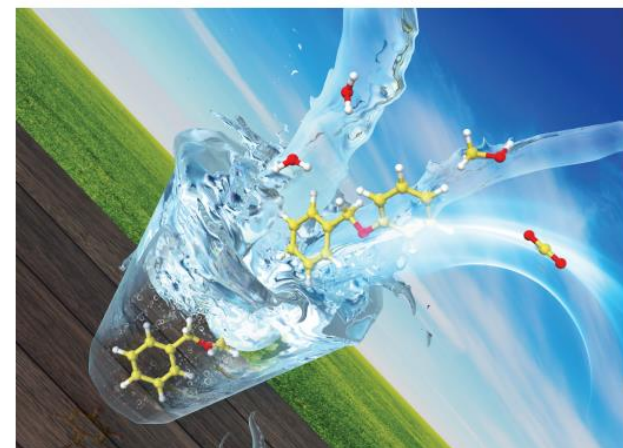
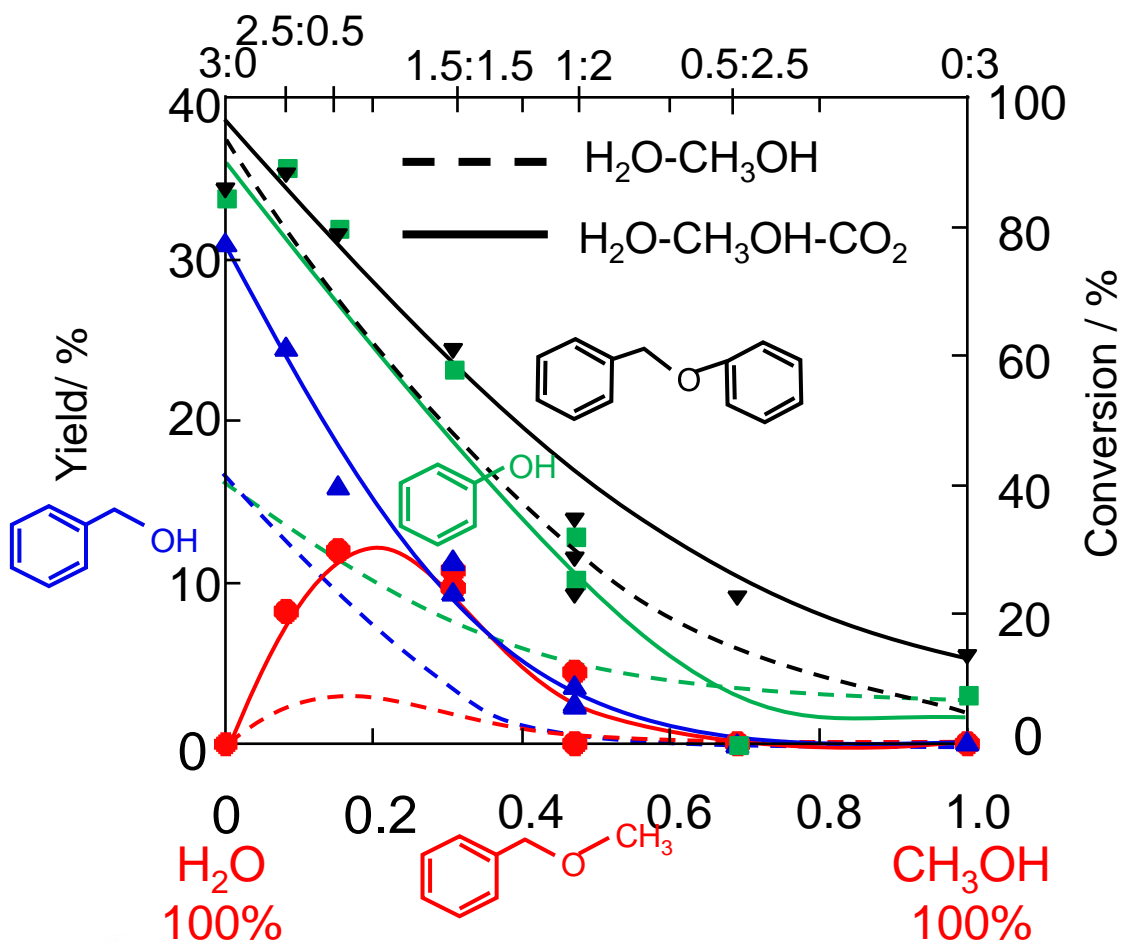


アセトフェノン水素化反応の混合状態

ベンジルフェニルエーテルのアルコリス反応



573 K 30 min.



Showing research from Professor Shirai's laboratory, School of Chemistry, Iwate University, Morioka, Japan.

Solvolysis of benzyl phenyl ether in high-temperature aqueous methanol solution under high-pressure carbon dioxide

Monocyclic aromatic hydrocarbons (benzyl methyl ether, benzyl alcohol and phenol) were obtained by treatment of benzyl phenyl ether in aqueous methanol solution. The highest yield of monocyclic aromatic hydrocarbons was obtained in aqueous methanol solution with 0.2 methanol molar fraction under 17.7 MPa of carbon dioxide at 573 K. The alcoholysis to benzyl methyl ether did not proceed in pure methanol. High-temperature carbonated water is effective for the alcoholysis.

As featured in:



See Masayuki Shirai et al., Green Chem., 2021, 23, 1658.



rsc.li/greenchem

Registered charity number: 207890

固体触媒と超臨界二酸化炭素溶媒を用いる多相系水素化反応
高活性 超臨界二酸化炭素への水素の完全混合
分離の優位性

アルキルフェノールの立体選択的水素化反応
担持Rh触媒
超臨界二酸化炭素溶媒への基質の溶解性（cis選択性）

不飽和アルデヒドの官能基選択的水素化反応
黒鉛層間Ir, Pt触媒
カルボニル基の選択的吸着
超臨界二酸化炭素の拡散性

炭酸水溶媒と固体触媒を用いる多相系水素化反応
担持Pd触媒
プロトン供給