

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」

平成11年度採択研究代表者

生島 豊

((独)産業技術総合研究所超臨界流体研究センター チーム長)

「機能環境流体を利用した資源循環
・低エミッション型物質製造プロセスの創製」

1. 研究実施の概要

従来の有害な溶媒や触媒を使用しない環境に配慮した資源のリサイクルシステムの構築やエネルギー消費を極力抑えた資源循環・低エミッション型の物質・材料の効率的な製造法の創製、およびそれに関する基礎研究を実施する。本研究では超臨界水、超臨界二酸化炭素を機能環境流体として反応場への展開を図ることで、環境、エネルギー消費に配慮した資源のリサイクルシステムの構築や物質・材料の効率的な製造法の創製を目指す。

近年、ポリフェノール類の抗酸化作用が注目されているが、その中でもスチルベン類のリスベラトールが有するアテローム性動脈硬化症や突然変異過程に対する化学的予防効果が大きいことが知られてきている。しかし、その合成過程は複雑でOne-pot合成は困難とされており、結局、多種類の有機溶媒、貴金属触媒触媒の使用する多段階プロセスにより生産されているのが現状である。そのため、結果的に目的生成物の収率、選択性の低下を招くだけでなく、製品中の有機溶媒の残存は、環境面だけでなく、食品、医薬品として使用する上で大きな問題となる。かくて、One-pot 2量化反応とその反応を利用する環境負荷低減型プロセスの実現は極めて重要である。

このような状況で、超臨界水有機合成の適用範囲をカプロラクタムのようなマスケミカル以外のファインケミカル分野への展開することを目的として、リスベラトールの基本骨格を形成しているスチルベンの合成を試みたので報告する。

本研究における物質生産プロセスの開発により、環境調和型物質製造法、高機能性材料製造、低エミッション型反応プロセス等の技術開発が今後期待される。

2. 研究実施内容

超臨界水を利用した有機物質の無触媒製造法の開発

Scheme 1とTable 1に示したように、超臨界水中ではスチレンとヨウ化ベンゼンのカップリング反応がPdのような触媒を用いなくても促進されることが、初めて確認された。生成物は、スチルベン (1) や1,1-ジフェニルエチレン (2) のようなアルキルアレンの他、ヨウ化水素が生成した。さらに、カップリング反応に加えて、水素化反応が起こり、ビベ

ンジル (4)、1,1-ジフェニルエタン (5) やエチルベンゼンが生成した。

本システムにおいて、塩基の存在はC-Cカップリング反応で生成するヨウ化水素と結合させるために不可欠であることから、塩基の選択は反応速度や生成物分布に大きな影響を

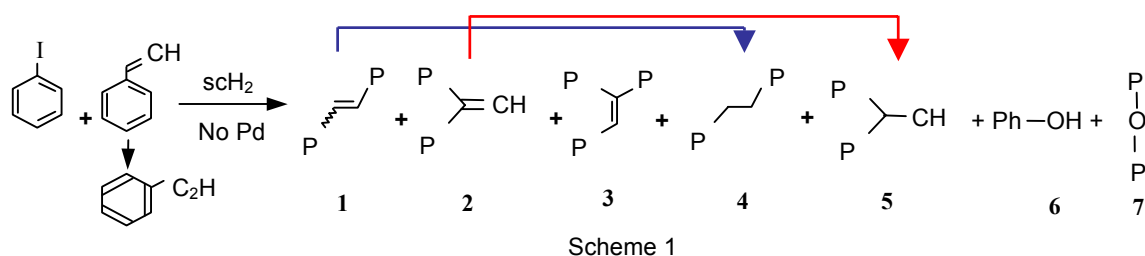


Table 1

Base	Conversion (%)		Yield (%)					E/Z
	Styrene	Iodobenzene	1	2	3	6	7	
			5.0	0	0			
^{-b}	100.0	39.7				0	0	
			(3.3)	(1.3) ^d	(1.8)			
			13.9	0				
N(Et) ₃ ^c	94.1	45.1			0	0	0	
			(5.0)	(1.8)				
KOAc	72.5	77.5	55.6	2.3	3.0	0	0	4.3/1
NaOAc	65.4	65.6	43.8	1.9	2.0	6.3	0	4.2/1
K ₃ PO ₄	60.4	77.2	42.2	1.8	1.4	25.7	1.9	4.3/1
Na ₂ CO ₃	64.6	100.0	27.8	1.2	0.5	44.3	5.2	4.9/1
K ₂ CO ₃	39.0	93.1	10.7	0.5	0.1	58.2	7.7	4.4/1
NaHCO ₃	55.2	95.0	10.2	0.4	0.1	52.8	4.1	5.0/1
NaOH	41.4	100.0	7.7	0.3	0	59.4	11.5	4.1/1

^a 650K and water density 0.51g/cm³, ^b Ethylbenzene 10.2%, ^c Ethylbenzene 10.5%, ^d The numbers in the parentheses are yields of corresponding hydrogenated products

与えることが考えられる。そこで、塩基添加効果を検討した。使用した塩基は、N(Et)₃、NaOAc、KOAc、K₃PO₄、K₂CO₃、Na₂CO₃、NaHCO₃、NaOHの8種である。Table1に示したように、KOAcがスチルベンのようなカップリング化合物を合成するには最も効果的であることが分かった。ヨウ化ベンゼンとスチレンの転化率は70%を越え、その収率は55.6%に達した。トランス/シス比は81/19で、トランススチルベンの白結晶が容易に分離できた。

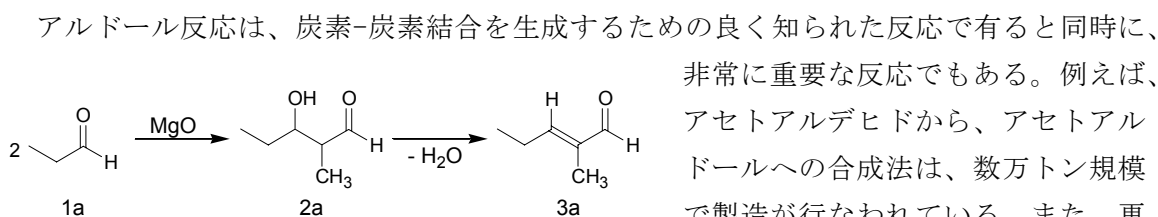
N(Et)₃を用いると、塩基を使用しない場合と同様に、スチレンの高転化率が観測されたが、スチルベン収率は低く、エチルベンゼンと水素化化合物 (4、5) が10%程度の収率で

得られた。また、このときにスチレンの水素化反応とカップリング反応が起こったことは興味深い。超臨界水中ではヨウ化水素が存在する時のみ水素化反応が進行したことから、これらの水素化反応は、結果として生じたヨウ化水素によって引き起こされたと考えられる。しかし、一方でヨウ化水素非存在下では、少量の1-フェニルアルコールがスチレンから生成したことから、超臨界水自身からの水素供与も否定できない。強塩基のNaOHを使用すると、ヨウ化ベンゼンの転化率が高く、フェノールが主に生成した。その他の塩基 (K_3PO_4 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$) については、KOAcとNaOHの中間の結果が得られた。また、超臨界水中ではヨウ化ベンゼンのビフェニルへのカップリング反応は塩基の種類に関わらず観察されなかった。

実験：インコネル製のバッチ反応器（内容積10.2cm³）に、所定量のスチレン、ヨウ化ベンゼン、水、塩基（1.0mmol）を挿入し、アルゴン置換後、塩浴中に浸漬し反応を行なった。室温から反応温度までの昇温時間は約30秒であった。反応時間10分経過後、反応器を塩浴から取り出し、氷水中で急速冷却した。全生成物はGC-MS、GC(FID)により、定性、定量分析を行なった。スチルベン収率はスチレン量を基に決定した。

②超臨界二酸化炭素 (scCO₂) の高度化による低エミッション反応プロセスの構築

1. アルドール自己縮合（基質：プロピオンアルデヒド、触媒：MgO等）



Scheme 1 Self-aldol reaction of propionaldehyde.

しかし、その製造方法は、反応制御性が難しく、収率を犠牲にした製造が行なわれ、更に強アルカリを用いるので、その後の処理に、大量の酸を必要とする。そこで、超臨界二酸化炭素の圧力制御による溶媒特性の変化を上手く利用することで、自己アルドール縮合に関して、容易で優れた反応制御性を有し、かつ製造後の処理を簡便化する合成方法の開拓を行なった。

実験は、プロピオンアルデヒドをモデル化合物とし、触媒は粒径100Åの標準的な酸化マグネシウムを用いた (Scheme 1)。その結果、二酸化炭素を用いると、圧力増加に伴い、一気に添化率が98%から下がり、2MPa以上ではほぼ40%と一定になった (Figure 1)。しかし化合物2aと化合物3aの選択率は、圧力により大きく変化することが分かった。即ち、5MPaの亜臨界領域では、アルドール体2aが選択率は85%となり、更に12MPaの超臨界領域では、不飽和アルデヒド体3aが選択率94%が得られた (Figure 2)。更に、アルドール体2aの選択率は、表面を脱水させた触媒を用いることで、93%にまで向上させることが出来た。更に、圧力による転化率の低下の問題点は、少量の酸を転化することにより、37%から99%に向上させることに成功し、実際の製造に必要な90%以上の収率および選択率を十分カ

バーできるレベルまで達成出来た。

なお、圧力のみにより、アルドール体と不飽和アルデヒド体の選択性を制御できる本結果は、未だかつて報告例が無く、超臨界二酸化炭素の特長を生かした大きな発見として、Green Chemistry誌2004年のHotArticleとして早々に紹介された。

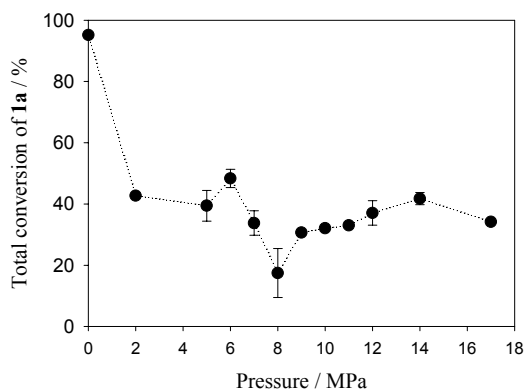


Fig. 1 Pressure dependence of the total conversion of **1a** in the presence of MgO and water.

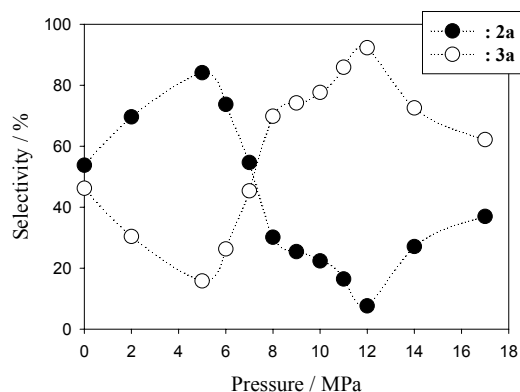
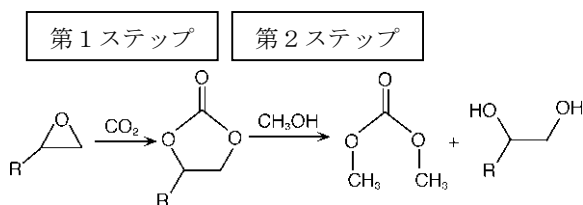


Fig. 2 Pressure dependence of the selectivity of **2a** and **3a** in the presence of MgO and water.

最近、二酸化炭素を有用物質に変換する反応としてジメチルカーボネート（DMC）合成が注目されている。その一つの反応として金属錯体触媒、塩基触媒あるいは金属酸化物触媒を用いる直接DMC合成 ($\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) が報告されているが、低い収率しか得られていないのが現状である。一方、DMCはエポキシへの CO_2 付加による環状カーボネート合成と環状カーボネートとメタノールのエステル交換の二段階の反応で合成でき (Scheme 1), 塩基触媒が有効であることが知られている。本研究では、反応後の触媒の回収・リサイクルの観点から、固体塩基触媒の応用を検討することとした。当研究グループで開発した種々の多孔質アルカリ含有スメクタイト触媒を用い、プロピレンオキサイド (PO) への CO_2 付加反応 (第1ステップ), およびエチレンカーボネート (EC) あるいはプロピレンカーボネート (PC) とメタノールのエステル交換反応 (第2ステップ) を行うとともに、 CO_2 , PO およびメタノールから一段でDMCを合成する反応も試みた。



Scheme 1

多孔質スメクタイト触媒は水熱法 (既報) で調製した。反応は体積50 mLのオートクレーブを用いて回分式で行った。反応器にPO, 触媒0.5 gを充填した後に、 CO_2 を約1 MPaの

圧力まで導入した。その後、反応器を反応温度まで昇温した後に、さらに8 MPaの圧力までCO₂を導入し、反応を行った。ECあるいはPCとメタノールの反応も同様の手段により、気相CO₂存在下で行った。原料および生成物の分析はガスクロで行った。

(i) 第1ステップ反応-CO₂付加-

各種の組成、表面積を有するスメクタイト触媒によるPOへのCO₂付加反応の結果をTable 1に示す。反応の転化率、PC選択性は触媒により異なるが、これらはBET面積とは無関係である。副生成物はPOあるいはプロピレングリコール(PG)の縮合物であった。Fig. 1はPC収率と触媒中のアルカリ量の関係である。若干のばらつきはあるが、PC収率はアルカリ量と共に増加する。触媒活性は二価金属原子やアルカリ原子の種類ではなく、アルカリ原子の量に強く依存することが分かった。

Table 1 Composition of smectite catalysts prepared and results on the reaction of PO and CO₂.

Catalyst	Number of atoms in a unit cell						BET (m ² /g)	Conversion (%)	Selectivity (%)	PC Yield (%)
	Si	Mg	Ni	Na	K	Li				
(a) S-Mg-Na	8	6.62	-	1.10	-	-	333	47.7	53.7	25.6
(b) S-Mg-Na-K-1	8	6.17	-	0.63	0.02	-	339	64.2	55.7	35.8
(c) S-Mg-Na-K-2	8	6.43	-	1.5	0.06	-	273	55.1	65.9	36.3
(d) S-Mg-Na-K-3	8	6.44	-	2.28	0.12	-	186	60.9	85.3	51.9
(e) S-Mg-Na-K-4	8	6.44	-	2.81	0.13	-	110	85.6	94.3	80.7
(f) S-Mg-Na-Li	8	5.58	-	0.66	-	0.61	293	24.2	82.6	20.0
(g) S-Ni-Na-1	8	-	5.75	0.14	-	-	413	31.6	43.9	13.9
(h) S-Ni-Na-2	8	-	5.97	0.56	-	-	394	21.0	99.2	20.9
(i) S-Ni-Na-3	8	-	5.9	1.4	-	-	333	44.2	84.5	37.4
(j) S-Ni-Na-Li-1	8	-	5.69	0.4	-	0.31	387	26.8	81.0	21.8
(k) S-Ni-Na-Li-2	8	-	5.61	0.97	-	0.39	302	39.3	96.9	38.1
(l) S-Ni-Na-Li-3	8	-	7.04	1.54	-	0.79	159	39.1	82.1	32.3
(m) S-Mg-Ni-Na	8	3.08	3.08	1.21	-	-	370	77.7	14.7	11.4
(n) S-Mg-Ni-Na-K	8	2.87	3.45	1.5	0.74	-	154	32.6	89.2	29.1

Reaction conditions: PO : 57 mmol, CO₂ = 8 MPa, Catalyst : 0.9 g, Temperature : 150 °C, Time : 15 h.

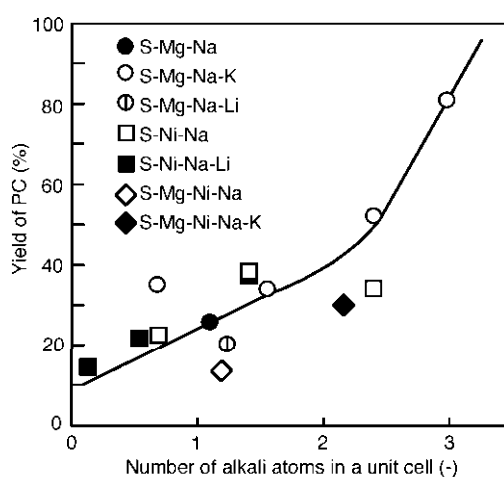


Fig. 1 PC yield versus the number of alkali atoms in a unit cell.

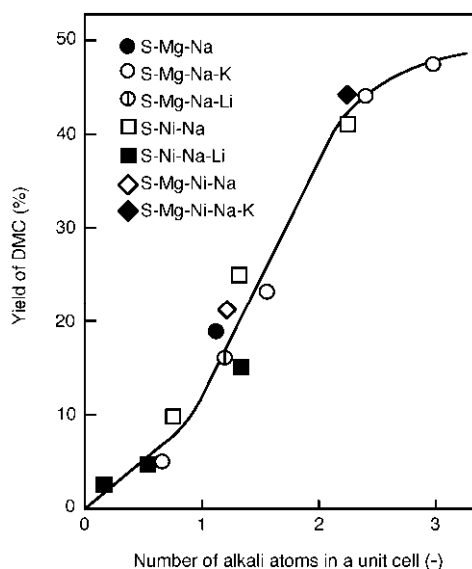


Fig. 2 DMC yield versus the number of alkali atoms in a unit cell. Reaction conditions: EC 25 mmol; methanol, 200mmol; Catalyst, 0.25 g; 150°C; 1 h.

(ii) 第2ステップーエステル交換反応ー

次にECとメタノールの反応を行った。この反応では高選択的にDMCとエチレングリコール(EG)が生成し、両者の生成量の比は触媒によらずほぼ1であった。Fig. 2にDMC収率と触媒中のアルカリ量の関係を示す。POとCO₂の反応の場合と同様に、DMC収率はアルカリ量と共に増加する。時間を変えてECとメタノールの反応を行った。DMC収率は反応初期には時間と共に増加したが、2時間以上では約70%で一定になった。また、反応時間4時間で触媒量を増加して反応を行っても収率の増加は認められなかった。これらから、反応時間が長い場合には反応は平衡状態に到達していることが分かる。このような条件で原料中のメタノール/EC比を変化させた実験から、比が大きいほどEC基準のDMC収率は増加し、比16では90%以上のDMC収率が得られることが分かった。

ECとメタノールの反応を行った後の触媒を濾過、アセトン洗浄、乾燥し、再び次の反応実験に再使用したが、活性の劣化は認めずリサイクルが可能であることが分かった。

種々のアルコールを用いてECあるいはPCとのエステル交換反応を行った。メタノール、エタノール、プロパノールを用いた反応ではジアルキルカーボネートとEGあるいはプロピレングリコールが生成した。ジアルキルカーボネート収率はアルコールの炭素鎖が長くなると減少し、また、いずれのアルコールを用いてもECの方がPCより高い収率を与えることが分かった。PCのメチル基が吸着を阻害していると思われる

(iii) 一段DMC合成

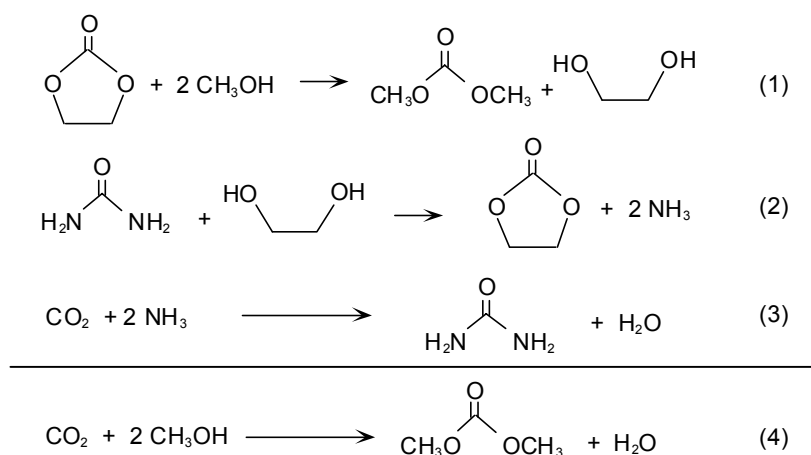
Table 2はCO₂、POおよびメタノールから一段でDMC合成 (PO + CO₂ + MeOH → DMC + PG) を行った結果である。比較のために、市販のMgOを用いた結果も合わせて示す。いずれの触媒でもPC、DMCおよびPGと共に、POのアルコールシスにより1-メトキシ-2-プロパノール(1)と2-メトキシ-1-プロパノール(2)が副生するが、アルカリを多く含むスメクタイトが最も高いDMC収率を与える。触媒の塩基特性の違いが生成物分布の違いになって現れたのであろう。スメクタイトの塩基触媒としての性能を向上させることで、より選択的にDMCを合成できると期待される。

上述したように炭酸ジメチル (DMC) を製造する反応の一つとして炭酸エチレン (EC) とメタノールのエステル交換 (反応1) に対し塩基触媒が優れている (Scheme 2)。しかし、この反応ではDMCと等モルのエチレングリコール (EG) が副生することが問題となる。一方、EGは尿素との反応でECに変換可能であり (反応2) , さらにCO₂とアンモニアからの尿素合成 (反応3) はプロセスとして確立されている。したがってこれらの反応を組み合わせれば尿素を用いた (仲立ちとした) CO₂とメタノールからのDMC合成 (反応4) が可能である。このような考えから、尿素とEGとの反応による環状カーボネート合成 (反応2) についても研究を進めている。

Table 2 One-pot synthesis of DMC from PO, CO₂ and methanol.

Catalyst	PO conv. (%)	Selectivity (%)				
		PC	DMC	PG	1	2
S-Mg-Na-K-4	95.2	23.8	33.6	35.7	14.7	6.3
S-Mg-Na-K-1	95.2	20.0	3.9	4.5	43.1	27.7
MgO	99.2	14.4	13.6	14.5	21.6	29.9

PO, 21 mmol; methanol, 200 mmol; Catalyst, 0.5 g; CO₂, 8 MPa;
150°C; 15 h.



Scheme 2

3. 研究実施体制

研究グループ名：有機反応 1（超臨界水）

①研究分担グループ長名（所属、役職）

生島 豊（産総研 超臨界流体研究センター、チーム長）

②研究項目

- ・ 超臨界水を利用した有機物質の無触媒製造法の開発
- ・ 循環的資源化プロセスの構築

研究グループ名：有機反応 2（超臨界二酸化炭素）グループ

①研究分担グループ長名（所属、役職）

生島 豊（産総研 超臨界流体研究センター、チーム長）

②研究項目

- ・ 超臨界二酸化炭素を反応溶媒あるいは気質とした触媒反応
- ・ 両親媒性化合物の開発と反応場としての利用

研究グループ名：無機材料グループ

①研究分担グループ長名（所属、役職）

林 拓道（産総研 超臨界流体研究センター、チーム長）

②研究項目

- ・超臨界水を利用した機能性金属酸化物微粒子の製造法の開発
- ・超臨界水中での機能性材料の合成
- ・超臨界水中での無機化学反応機構

研究グループ名：溶媒物性グループ

①研究分担グループ長名（所属、役職）

生島 豊（産総研 超臨界流体研究センター、チーム長）

②研究項目

- ・赤外及びラマン法による溶媒機能や反応性の発現機構の解明
- ・過渡吸収法による溶媒機能や反応性の発現機構の解明
- ・高温高圧NMRプローブの設計・開発
- ・NMR法による溶媒機能や反応性の発現機構の解明
- ・溶媒構造の計算機シミュレーション
- ・平衡物性測定及びMD計算による溶媒機能の解明

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- 著者名（所属）：B. M. Bhanage^{a,c}, Shin-ichiro Fujita^a, Yutaka Ikushima^{bc} and Masahiko Arai^{a,c} (^a北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, ^b産総研 超臨界流体研究センター, ^cCREST)

タイトル：Synthesis of cyclic ureas and urethanes from alkylene diamines and amino alcohols with pressurized carbon dioxide in the absence of catalysts

掲載雑誌名：Green Chemistry

巻 号 頁：5, 340-342

発 行 年：2003

- 著者名（所属）：Rong Zhang^a, Fengyu Zhao^{ab}, Masahiro Sato^a, Yutaka Ikushima^{ab} (^a産総研 超臨界流体研究センター, ^bCREST)

タイトル：Noncatalytic Heck coupling reaction using supercritical water

掲載雑誌名：CHEM, COMMUN

巻 号 頁：1548-1549

発 行 年：2003

- 著者名 (所属) : B.M.Bhanage^{a,c}, Shin-ichiro Fujita^a, Yutaka Ikushima^{bc} and Masahiko Arai^{a,c} (^a北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, ^b産総研 超臨界流体研究センター, ^cCREST)
タイトル : Transesterification of urea and ethylene glycol to ethylene carbonate as an important step for urea based dimethyl carbonate synthesis
掲載雑誌名 : Green Chemistry
巻 号 頁 : 5, 429-432
発 行 年 : 2003
- 著者名 (所属) : Fengyu Zhao^{a,b,c}, Yutaka Ikushima^{b,c} and Masahiko Arai^{c,d} (^a日本学術振興会 ^b産総研 超臨界流体研究センター, ^cCREST, ^d北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻)
タイトル : Hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol to butane-1,4-diol in supercritical carbon dioxide
掲載雑誌名 : Green Chemistry
巻 号 頁 : 5, 656-658
発 行 年 : 2003
- 著者名 (所属) : Tatsuya Umecky*^{† ‡}, Mituhiro Kanakubo*[†] and Yutaka Ikushima[†] (産総研 超臨界流体研究センター, CREST)
タイトル : Experimental Determination of Reorientational Correlation Time of CO₂ over a Wide Range of Density and Temperature
掲載雑誌名 : J.Phys. Chem. B
巻 号 頁 : 107, 12003-12008
発 行 年 : 2003
- 著者名 (所属) : Keitaro Matui^a, Hajime Kawanami*^{ab}, Yutaka Ikushima^{ab}, Hiromichi Hayashi^a (^a産総研 超臨界流体研究センター, ^bCREST)
タイトル : Control of self-aldol condensation by pressure manipulation under compressed CO₂[†]
掲載雑誌名 : Chem. Commun
巻 号 頁 : 2502-2503
発 行 年 : 2003
- 著者名 (所属) : M. Chatterjee^a, F. Y. Zhao^a, Yutaka Ikushima^{ab*} (^a産総研 超臨界流体研究センター, ^bCREST)
タイトル : Effect of synthesis variables on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-MCM-48 in supercritical CO₂ medium
掲載雑誌名 : Applied Catalysis A: General
巻 号 頁 : 262, 93-100

発行年：2004

- 著者名(所属)：Juncheng Liu^a, Yutaka Ikushima^{a,b}, Zameer Shervani^{a,b} (^a産総研 超臨界流体研究センター, ^bCREST)

タイトル：Environmentally benign preparation of metal nano-particles by using water-in-CO₂ microemulsions technology

掲載雑誌名：Current Option in Solid State & Materials Science

巻号頁：7, 255-261

発行年：2003

- 著者名(所属)：Fengyu Zhao^{a,b,c}, Yutaka Ikushima^{b,c}, Masahiko Arai^{a,b,c,d}, (^aJapan Society for the Promotion of Science Domestic Research Fellow, ^b産総研 超臨界流体研究センター, ^cCREST, 北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻)

タイトル：Hydrogenation of nitrobenzene with supported platinum catalysts in supercritical carbon dioxide : effects of pressure, solvent, and metal particle size

掲載雑誌名：Journal of Catalysis

巻号頁：224, 479-483

発行年：2004

- 著者名(所属)：M. Chatterjee^a, F. Y. Zhao^a, Yutaka Ikushima^{ab*} (^a産総研 超臨界流体研究センター, ^bCREST)

タイトル：Hydrogenation of Citral using Monometallic Pt and Bimetallic Pt-Ru Catalysts on a Mesoporous Support in Supercritical Carbon Dioxide Medium

掲載雑誌名：Adv. Synth. Catala.

巻号頁：346, 459-466

発行年：2004

- 著者名(所属)：Rong Zhang^{ac}, Osamu Sato^{ab}, Fengyu Zhao^{ab}, Masahiro Sato^a, and Yutaka Ikushima^{*ab} (^a産総研 超臨界流体研究センター, ^bCREST, ^cState Key Laboratory of Coal Conversion Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences Taiyuan)

タイトル：Heck Coupling Reaction of Iodobenzene and Styrene Using Supercritical Water in the Absence of a Catalyst

掲載雑誌名：Chem. Eur. J.

巻号頁：10, 1501-1506

発行年：2004

- 著者名(所属)：Zameer Shervani[†], Juncheng Liu, and Yutaka Ikushima^{*†} (産総研 超臨界流体研究センター, [†]CREST)

タイトル : Preparation of Hydrogenated Surfactant/SC CO₂ Micelles and Their Micropolarity Determination

掲載雑誌名 : Chemistry Letters

巻 号 頁 : Vol. 33, No. 3

発 行 年 : 2004

- 著者名 (所属) : Maya Chatterjee^a, Abhijit Chatterjee^b, Yutaka Ikushima^{*ab} (^a産総研 超臨界流体研究センター, ^b産総研 メンブレン化学研究ラボ, ^cCREST)

タイトル : Pd-catalyzed completely selective hydrogenation of conjugated and isolated C=C of citral (3, 7-dimethyl-2, 6-octadienal) in supercritical carbon dioxide

掲載雑誌名 : Green Chem

巻 号 頁 : 6, 114-118

発 行 年 : 2004

- 著者名 (所属) : B. M. Bhanage^{ac}, Shin-ichiro Fujita^a, Yutaka Ikushima^{ab}, and Masahiko Arai^{*ac} (^a北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻, ^b産総研 超臨界流体研究センター, ^cCREST)

タイトル : Non-catalytic clean synthesis route using urea to cyclic urea and cyclic urethane compounds

掲載雑誌名 : Green Chem

巻 号 頁 : 6, 78-80

発 行 年 : 2004

- 著者名 (所属) : 生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)

タイトル : 超臨界水を利用したアミノ酸、ペプチド合成

掲載雑誌名 : Jasco Report,

巻 号 頁 : 超臨界最新技術特集第7号、P33

発 行 年 : 2003

- 著者名 (所属) : 川波 肇、生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)

タイトル : 超臨界二酸化炭素を反応基質および反応媒体とする有機合成の展開

掲載雑誌名 : Jasco Report,

巻 号 頁 : 超臨界最新技術特集第7号、P44

発 行 年 : 2003

- 著者名 (所属) : 生島 豊 (産総研 超臨界流体研究センター)

タイトル : 超臨界水を用いた環境にやさしいカプロラクタム合成

掲載雑誌名 : PETROTECH SEP.

巻 号 頁 : VOL. 26, NO. 9

発 行 年 : 2003

- 著者名（所属）：生島 豊（産総研 超臨界流体研究センター）
タイトル：超臨界水を用いた環境調和型合成プロセスの開発
掲載雑誌名：超臨界流体の最新応用技術
巻 号 頁：p045
発 行 年：2004
- 著者名（所属）：生島 豊、川波 肇（産総研 超臨界流体研究センター）
タイトル：高温・高圧だが低負荷プロセス
掲載雑誌名：IP&Technology
巻 号 頁：2月, p4
発 行 年：2004
- 著者名（所属）：生島 豊、川波 肇（産総研 超臨界流体研究センター）
タイトル：環境にやさしい物質製造プロセスの新展開
掲載雑誌名：
巻 号 頁：2月号、p23
発 行 年：2004

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（研究期間累積件数2件）