



# CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 绿色溶剂体系的特性及对催化加氢反应的作用

程海洋<sup>①②</sup>, 赵凤玉<sup>①②\*</sup>

① 中国科学院长春应用化学研究所, 电分析化学国家重点实验室, 长春 130022;

② 中国科学院长春应用化学研究所, 绿色化学与过程吉林省重点实验室, 长春 130022

\* 联系人, E-mail: zhaofy@ciac.ac.cn

2015-04-14 收稿, 2015-05-07 接受, 2015-05-18 网络版发表

国家自然科学基金(21273222, 21202159, 21311140166, 21473179)资助

**摘要** H<sub>2</sub>O与超临界CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>)作为绿色溶剂取代传统挥发性有机溶剂在催化反应中的应用研究取得了较大的进展. 本文主要介绍CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O绿色溶剂体系的特性及其在催化加氢反应中的作用, 从体系的特性及H<sub>2</sub>O分子、CO<sub>2</sub>分子与反应物分子、中间产物、产物分子间的相互作用, 阐述CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系对催化加氢反应速率、产物选择性的影响及促进作用.

**关键词**

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 体系

催化加氢

酸性

相行为

分子间相互作用

传统的化学化工过程通常需要使用大量挥发性有机溶剂, 这些溶剂易燃、易爆、有毒, 易引起污染和资源浪费. 因此, 使用无毒无害的溶剂代替挥发性有机溶剂已成为绿色化学的重要研究方向之一. 在绿色化学研究领域常用的绿色溶剂包括H<sub>2</sub>O, 超临界CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>), 离子液体和聚乙二醇等. CO<sub>2</sub>具有无毒、阻燃、价廉、易于分离并可循环利用等优点. 在临界点附近, CO<sub>2</sub>可调变的物理性质是传统有机溶剂无法比拟的, 如降低黏度、减小气液传质阻力、加快传质和传热等. scCO<sub>2</sub>在催化加氢反应中具有优势: CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>以及有机反应物可以互溶形成均一相态, 降低动力学黏度, 提高传质和扩散速率, 提高反应速率; 并且CO<sub>2</sub>和反应物及其中间体分子间存在相互作用, 可提高目标产物的选择性<sup>[1,2]</sup>. H<sub>2</sub>O作为溶剂具有价格低廉、无毒、阻燃等特点, 但由于大部分有机反应物在H<sub>2</sub>O中的溶解度小, 限制了其在有机合成反应中的应用. Sharpless课题组<sup>[3]</sup>于2005年提出“on water”反应的概念, 即反应物及产物均不溶于H<sub>2</sub>O, 在搅拌状态下反应体系形成乳液, H<sub>2</sub>O对反应有明显的加速效应, 且产物易于分离. 近期“on water”反应成为了绿色合成领域的研究热点<sup>[4-8]</sup>. 对H<sub>2</sub>O或scCO<sub>2</sub>中的合成反应

研究已经有相关的综述性报道<sup>[9-18]</sup>, 本文不涉及如上单一体系的研究, 主要介绍CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O联用体系在催化加氢反应中的作用及进展. CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O在有机反应中可发挥各自的优点, 应用于催化加氢反应时, 可提高反应体系中H<sub>2</sub>的溶解度, 有利于进一步提高加氢活性; 反应后采用scCO<sub>2</sub>萃取, 便于产物、H<sub>2</sub>O及催化剂的分离<sup>[19]</sup>. 且CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中易于形成碳酸, 由于低温和高压有利于CO<sub>2</sub>在H<sub>2</sub>O中溶解, 因此pH随温度降低和压力升高而降低<sup>[20]</sup>, 20℃, 5 MPa CO<sub>2</sub>时pH达到3.19<sup>[21]</sup>. 可以替代无机强酸如硫酸和盐酸, 应用于酸催化反应如还原反应、水解反应、脱水反应等<sup>[22]</sup>, 并且反应结束后通过减压, H<sub>2</sub>O溶液即可恢复至中性, 不需要碱中和的后处理步骤<sup>[23]</sup>. 本文通过CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O形成的酸性、CO<sub>2</sub>对相行为的调变以及CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O与反应物、中间体的相互作用等方面综述CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中催化加氢反应的作用.

## 1 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系酸性及对加氢反应的影响

### 1.1 酸性对加氢反应活性的影响

Tan课题组<sup>[24]</sup>研究了CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O介质中Ru/MCM-

**引用格式:** 程海洋, 赵凤玉. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 绿色溶剂体系的特性及对催化加氢反应的作用. 科学通报, 2015, 60: 2482-2489

Cheng H Y, Zhao F Y. Characteristics of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O green solvent systems and their functions playing in the catalytic hydrogenation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2482-2489, doi: 10.1360/N972015-00397

41催化苯甲醛、苯甲醇及苯甲酸的加氢反应。苯甲醛首先加氢生成苯甲醇,苯甲醇继续加氢生成环己基甲醇。对于苯甲醇的加氢反应, $\text{H}_2\text{O}$ 相加氢反应活性明显高于无溶剂中的结果,而在 $\text{H}_2\text{O}$ 中加入3 MPa  $\text{CO}_2$ ,转化率由38%提高至53%。3 MPa  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 两相体系明显优于无溶剂、单一的 $\text{H}_2\text{O}$ 或sc $\text{CO}_2$ (8 MPa)溶剂中的结果。对于苯甲醛的加氢,3 MPa  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 两相体系和 $\text{H}_2\text{O}$ 中的转化率均为100%,但对环己基甲醇的收率,前者(43.6%)远大于后者(7.1%)。对于苯甲醛及苯甲醇的加氢, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系和0.01 mol/L醋酸体系中的结果相当。说明 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系的酸性可促进苯甲醇加氢到环己基甲醇。乙酸具有更低的相对介电常数,使反应溶液的相对介电常数降低,有利于提高苯甲醇的加氢活性<sup>[25]</sup>。 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系可能与乙酸的作用相似。另一方面, $\text{H}^+$ 有利于金属-碳键的劈裂<sup>[26]</sup>,有利于环己基甲醇从催化活性位的脱附,从而促进苯甲醇的加氢。而对于苯甲酸的加氢反应,在 $\text{H}_2\text{O}$ 中加入3 MPa  $\text{CO}_2$ ,活性降低;在0.01 mol/L醋酸 $\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,活性没有改变;由于苯甲酸的 $\text{H}_2\text{O}$ 溶液pH约为3,加入 $\text{CO}_2$ 或醋酸对酸性影响不大,而 $\text{CO}_2$ 加入产生的稀释效应<sup>[27]</sup>,降低了加氢活性。

Shirai等人<sup>[28]</sup>也研究了 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 介质中苯甲醛催化加氢反应。使用Pd/C催化剂,主要产物为苯甲醇,选择性>98%。 $\text{CO}_2$ 压力由0增加至5 MPa,苯甲醇的收率由46.4%增加至65.6%; $\text{CO}_2$ 压力继续增加,苯甲醇的收率缓慢降低。3 MPa  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中的转化率和选择性与0.05 mol/L醋酸 $\text{H}_2\text{O}$ 溶液中的结果相当。说明 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系的酸性可促进苯甲醛的加氢反应。Shirai课题组<sup>[29]</sup>还研究了 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中Pd/C催化苯乙酮加氢生成苯乙醇的反应, $\text{H}_2\text{O}$ 相中的转化率(27%)高于无溶剂中的结果(2%)。当在 $\text{H}_2\text{O}$ 中加入0.8 MPa  $\text{CO}_2$ 后,转化率提高至70%; $\text{CO}_2$ 压力继续增加至5 MPa,转化率没有明显变化。使用pH 3的醋酸 $\text{H}_2\text{O}$ 溶液,转化率达到73%,说明酸性能促进苯乙酮的催化加氢反应, $\text{H}^+$ 和苯乙酮的羰基氧的相互作用,促进了羰基的加氢。Guo课题组<sup>[30]</sup>研究了 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 介质中的乙酰丙酸加氢,使用50%的乙酰丙酸 $\text{H}_2\text{O}$ 溶液,以 $\text{RuCl}_3$ -三苯基膦为催化剂。没有 $\text{CO}_2$ 时,收率为45%; $\text{CO}_2$ 压力升至4 MPa,收率升至~100%。乙酰丙酸的羰基首先加氢为醇,再发生分子内脱水反应生成 $\gamma$ -戊内酯。 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 形成的酸性可能会促进羰基的加氢和脱水反应。

## 1.2 酸性对产物选择性的影响

本课题组<sup>[31]</sup>研究了 $\text{CO}_2$ 介入对苯甲腈、乙醇、正己烷及 $\text{H}_2\text{O}$ 中Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化苯甲腈加氢反应的影响。在苯甲腈、正己烷、乙醇中加入 $\text{CO}_2$ ,苯甲腈加氢活性降低,但对苄胺的选择性提高;在 $\text{H}_2\text{O}$ 中加入 $\text{CO}_2$ ,加氢活性提高,但对苄胺的选择性降低。在苯甲腈及正己烷中加入 $\text{CO}_2$ ,形成的氨基甲酸盐不溶于反应溶液,附着于催化剂表面导致加氢活性降低;而在乙醇中加入 $\text{CO}_2$ , $\text{CO}_2$ 膨胀乙醇的稀释效应导致加氢活性降低。在 $\text{H}_2\text{O}$ 中加入 $\text{CO}_2$ ,由于催化剂分散在 $\text{H}_2\text{O}$ 相, $\text{CO}_2$ 能增加 $\text{H}_2\text{O}$ 相中苯甲腈和 $\text{H}_2$ 的浓度,导致加氢活性提高。在上述体系中,初始主要产物为中间体1-氨基-二苄胺,随着反应的进行,1-氨基-二苄胺加氢生成苄胺,或脱氢加氢生产二苄胺。在苯甲腈、乙醇、正己烷中加入 $\text{CO}_2$ , $\text{CO}_2$ 和1-氨基-二苄胺反应形成相应的氨基甲酸盐,抑制了其脱氢加氢生产二苄胺的进程,而苄胺一旦生成也会和 $\text{CO}_2$ 反应形成相应的氨基甲酸盐,在这3个体系中 $\text{CO}_2$ 的加入显著提高了苄胺的收率。而在 $\text{H}_2\text{O}$ 中加入 $\text{CO}_2$ ,该酸性体系将促进1-氨基-二苄胺的脱氨过程,并且促进苄亚胺水解脱氨生成苯甲醛,导致副产物二苄胺和三苄胺收率提高,苄胺收率降低<sup>[31]</sup>。Arai课题组<sup>[32]</sup>在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 介质中研究了苯甲腈的加氢反应,Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,主要产物为苄胺。在 $\text{H}_2\text{O}$ 中加入 $\text{CO}_2$ ,转化率提高不明显,但苄胺的选择性由83%提高到96%。 $\text{CO}_2$ 体系的初始活性高于 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 中的结果,但生成的氨基甲酸盐不溶于 $\text{CO}_2$ ,附着于催化剂表面,导致催化剂失活。在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 中, $\text{CO}_2$ 和苄胺形成相应的氨基甲酸盐,同时苄胺也会和碳酸中和形成盐,抑制了苄胺和苄亚胺的亲核加成反应,对苄胺的选择性提高;形成的氨基甲酸盐溶于 $\text{H}_2\text{O}$ ,使催化剂保持催化活性。 $\text{CO}_2$ 和苯甲腈的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 作用,使其反应活性降低,但在 $\text{H}_2\text{O}$ 中加入 $\text{CO}_2$ ,反应活性却略有提高,归因于 $\text{CO}_2$ 的加入提高了反应体系中的 $\text{H}_2$ 浓度。Arai课题组<sup>[33]</sup>也研究了 $\text{CO}_2$ -正己烷/ $\text{H}_2\text{O}$ 介质中Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化苯乙腈的加氢反应,在正己烷/ $\text{H}_2\text{O}$ 中加入3 MPa  $\text{CO}_2$ ,对苯乙胺的选择性由24%提高至93%,说明酸性有利于苯乙胺在 $\text{H}_2\text{O}$ 相中的稳定存在。但是对苯乙腈的转化率由73%降至56%,一方面由于 $\text{CO}_2$ 和苯乙腈的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 作用,使其反应活性降低;另一方面是由于 $\text{CO}_2$ 的加入带来的稀释效应导致活性降低。

### 1.3 酸性促进的水解反应及脱水反应

木质素含有芳香醚键, 芳香醚C-O键非常稳定难以活化、转化. Chatterjee等人<sup>[34,35]</sup>研究了CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O介质中Rh/C催化二苯醚的加氢反应. 在10 MPa CO<sub>2</sub>中, 二苯醚几乎被完全加氢生成二环己基醚, 选择性达到98%; 在H<sub>2</sub>O中, 转化率仅为15%, 主要产物仍为二环己基醚, 但其产生了水解及加氢的产物环己醇, 而且在CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中, 低压区(7~12 MPa), 完全生成环己醇(100%); 然而随CO<sub>2</sub>压力的继续增加至18 MPa, 环己醇选择性降为~50%, 加氢产物二环己基醚升至~50%. CO<sub>2</sub>压力低时, 主要起酸性作用, 促进二苯醚C-O断裂水解生成苯酚, 然后加氢生成环己醇; 高压时, 随着二苯醚在CO<sub>2</sub>中溶解度增大, 加氢活性提高, 导致加氢产物增多. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O形成的酸性能促进水解反应, 从而提高水解产物的继续加氢形成目标产物.

苯甲醛加氢合成苯甲醇时会发生氢解反应, 生成甲苯. Tan课题组<sup>[36]</sup>研究了CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O介质中苯甲醇的氢解反应, Pd/C催化剂催化苯甲醇的氢解反应时, 加入1 MPa CO<sub>2</sub>, 转化率由75%提高至~90%; 继续升高压力至3 MPa, 活性没有明显变化. 加入CO<sub>2</sub>, 酸性提高, 导致活性提高. 对于其他苯基醇如1-苯乙醇、2-苯基-2-丙醇以及二苯甲醇的氢解, 加入1 MPa的CO<sub>2</sub>, 氢解活性同样提高显著. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O形成的酸性能促进脱水反应, 从而提高了氢解反应活性.

## 2 scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中的反应相行为

Arai课题组<sup>[37]</sup>研究了scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中水溶性Ru基催化剂催化肉桂醛的选择性加氢反应. scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O两相体系中的转化率和选择性均高于甲苯/H<sub>2</sub>O两相体系以及单独的甲苯或scCO<sub>2</sub>均相体系中的结果. CO<sub>2</sub>的加入提高了H<sub>2</sub>O中H<sub>2</sub>的溶解度, 导致其活性优于其他体系. 但当肉桂醛完全溶解入超临界相时, 继续增加CO<sub>2</sub>压力所产生的稀释效应导致活性降低, 但对肉桂醇的选择性没有明显变化<sup>[38]</sup>. Chatterjee等人<sup>[39]</sup>研究了CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O中5-羟甲基糠醛(HMF)的选择性加氢反应, 使用Pd/C催化剂, 在不同的反应体系中主要发生如下反应: (1) HMF加氢并脱1个羟基生成5-甲基-2-呋喃甲醇(MFM); (2) MFM的呋喃环加氢生成5-甲基-2-四氢呋喃甲醇(MTHFM); (3) 加氢并脱2个羟基生产2,5-二甲基呋喃; (4) 2,5-二

甲基呋喃的呋喃环加氢生成2,5-二甲基四氢呋喃(DMTHF). 温度为8℃时, 在H<sub>2</sub>O中主要生成MFM(收率95.8%); 在10 MPa CO<sub>2</sub>中主要生成MTHFM(收率95.3%); 而在10 MPa CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O中主要生成2,5-二甲基呋喃(收率~100%). 使用pH 3的醋酸H<sub>2</sub>O溶液为溶剂, 对2,5-二甲基呋喃的收率由4.2%增加至26.1%, 说明CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O形成的酸性有利于2,5-二甲基呋喃的生成, 但酸性并非决定性因素. 随着CO<sub>2</sub>压力由4增加至16 MPa, HMF基本完全转化; CO<sub>2</sub>压力由4增加至10 MPa, MTHFM的选择性由57.8%逐渐下降至0, 2,5-二甲基呋喃的选择性增加至100%; 随CO<sub>2</sub>压力继续增加至16 MPa, 对2,5-二甲基呋喃的选择性降至27%, 对DMTHF的选择性逐渐升高至~70%. 在低压区(4 MPa), 分为2相: CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>相和H<sub>2</sub>O, HMF及催化剂相; 10 MPa时, 形成3相: CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>相(上层)、H<sub>2</sub>O, HMF和催化剂相(下层) 以及具有中间层的液相, 认为该三相体系有利于疏水性产物2,5-二甲基呋喃转移入CO<sub>2</sub>相中, 抑制了其深度加氢, 有利于提高其选择性; 更高压力时, 中间层的液相膨胀, 有利于2,5-二甲基呋喃的深度加氢生成DMTHF, 说明可通过加入CO<sub>2</sub>调变反应体系的相行为, 从而改变产物分布.

Poliakoff 课题组<sup>[40]</sup>研究了scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O介质中乙酰丙酸的连续加氢反应. 利用产物γ-戊内酯与乙酰丙酸在CO<sub>2</sub>中溶解度的差异, 采用CO<sub>2</sub>萃取法对产物进行分离. 在管式固定床反应器中进行乙酰丙酸在scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中的连续加氢反应, 反应后CO<sub>2</sub>萃取出γ-戊内酯, 剩余反应物保留在H<sub>2</sub>O相中, 可循环进料. scCO<sub>2</sub>作为流动相代替传统有机溶剂, 萃取出弱极性的反应产物, 便于产物、H<sub>2</sub>O和催化剂的分离. 但对于中强极性的产物, 其易溶于H<sub>2</sub>O而难溶于scCO<sub>2</sub>中. 为解决这一问题, Hancu和Beckman<sup>[41]</sup>以亲CO<sub>2</sub>的Pd络合物为催化剂固定于scCO<sub>2</sub>相, 催化H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>反应生成溶于水的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 即反向scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系. 反应后经简单的相分离, 将产物与催化剂分离, scCO<sub>2</sub>溶解的催化剂可以循环使用. Leitner课题组研究了反向scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中的加氢甲酰化反应<sup>[42]</sup>和不对称加氢反应<sup>[43,44]</sup>. 将亲CO<sub>2</sub>的铑络合物催化剂固定于scCO<sub>2</sub>相, 催化水溶性烯烃的加氢甲酰化反应, 反应后的产物溶于H<sub>2</sub>O, 通过简单的相分离即可将溶解有催化剂的scCO<sub>2</sub>从水相中分离. 水相中催化剂流失低于0.1 ppm(1 ppm = 1 μg/mL), 但催化剂失活导致循环时转化率降低<sup>[42]</sup>. 将亲CO<sub>2</sub>的铑基手性络合



物均相催化剂溶于 $\text{scCO}_2$ 相, 催化2-乙酰氨基丙烯酸甲酯的不对称加氢反应, 加氢产物溶于 $\text{H}_2\text{O}$ 中, 反应后含有产物的 $\text{H}_2\text{O}$ 相与溶解有催化剂的 $\text{scCO}_2$ 相通通过简单的相分离, 实现了催化剂的循环使用, 循环5次后催化剂的活性、对映体选择性均没有明显变化, 维持在97%以上<sup>[43,44]</sup>。

多数有机物极性小, 难溶于 $\text{H}_2\text{O}$ , 但易溶于 $\text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2$ 难溶于溶剂液体相, 但与 $\text{CO}_2$ 互溶。因此 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 两相体系中进行催化加氢反应, 可有效地提高 $\text{H}_2\text{O}$ 中有机物及 $\text{H}_2$ 的溶解度, 加压下 $\text{CO}_2$ 会携带有机物及 $\text{H}_2$ 分子部分溶解于 $\text{H}_2\text{O}$ 中, 但提高有限。Tumas课题组<sup>[45]</sup>在 $\text{scCO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中加入阴离子或阳离子表面活性剂形成 $\text{CO}_2$ 响应的乳液体系, 并使用水溶性铑基络合物催化剂, 形成“均相”催化体系, 催化苯乙烯加氢反应, 活性( $300 \text{ h}^{-1}$ )远高于 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 两相体系中的结果( $26 \text{ h}^{-1}$ )。40℃时, 当压力从27降至7 MPa, 反应体系破乳, 方便产物分离及催化剂循环使用。Wai课题组<sup>[46]</sup>在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 微乳液体系中制备了Rh纳米粒子, 并利用该体系催化萘和苯酚的环加氢反应, 对于萘的加氢, 转化率可达到96%, 仅生成单环加氢产物四氢化萘。对于苯酚的加氢, 转化率可达到92%, 主要产物为环己酮, 副产物为环己烷, 环己酮不会被深度加氢到环己醇。没有 $\text{CO}_2$ 时, 反应仅生成环己醇。说明溶剂化环境影响催化剂的形成过程及反应过程, 从而改变了反应路径。Wai课题组<sup>[47]</sup>还在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 微乳液体系中制备了Pd纳米粒子, 该体系在催化 $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 的加氢反应时均得到了较好的结果, 反应物的转化率均可达到100%。且催化剂循环使用5次, 活性没有明显降低, Pd纳米粒子没有明显聚集。Liu等人<sup>[48]</sup>采用廉价、无毒的聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯 $[(\text{EO})_{19}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{19}](\text{P}123)$ 为表面活性剂, 形成 $\text{H}_2\text{O}$ 包 $\text{CO}_2$ 型C/W乳液, 且在乳液中原位合成并稳定Pd纳米粒子, 其催化柠檬醛加氢的活性(TOF,  $6313 \text{ h}^{-1}$ )比W/C微乳液稳定的Pd纳米粒子的活性(TOF,  $23 \text{ h}^{-1}$ )高200多倍。归因于C/W乳液和W/C微乳液2种不同的反应环境, 在C/W乳液中, 反应可以发生在表面活性剂壳层和 $\text{CO}_2$ 内核, 增加了反应表面积, 从而加快反应速率; 而在W/C微乳液中, 反应仅发生在表面活性剂壳层, 因而活性较低。并且在C/W乳液中Pd催化柠檬醛加氢主要生成香茅醛, 而在气相及有机溶剂中Pd催化柠檬醛加氢主要生成二氢香茅醛, 由于在C/W乳液中第一步加氢产物香茅醛被及时萃取到 $\text{scCO}_2$

相, 阻止了其进一步加氢生成二氢香茅醛。

### 3 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中分子间相互作用

本课题组<sup>[19]</sup>以 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 两相溶剂体系中Ni基负载型催化剂催化硝基苯及邻、间、对-氯代硝基苯的加氢反应为例。首先, 以 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂研究了硝基苯在 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ /乙醇和 $\text{CO}_2$ /正己烷体系中的加氢反应规律性。 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 中的活性优于其他体系, 并且苯胺的选择性接近100%, 没有中间体的累积。一方面,  $\text{H}_2\text{O}$ 和中间体苯基羟胺的分子间相互作用( $\text{OH}\cdots\text{O}$ 和 $\text{OH}\cdots\text{N}$ 键作用), 促进了苯基羟胺的加氢, 有利于提高苯胺的选择性; 另一方面,  $\text{CO}_2$ 和硝基苯的 $-\text{NO}_2$ 、中间体亚硝基苯的 $-\text{NO}$ 以及中间体苯基羟胺的苯环的分子间存在相互作用, 抑制了硝基苯的加氢, 促进了中间体亚硝基苯和苯基羟胺的加氢, 从而在 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 中苯胺的选择性可达100%<sup>[49]</sup>。 $\text{CO}_2$ 和硝基苯的分子间相互作用降低了硝基苯的加氢活性, 但 $\text{CO}_2$ 可膨胀NB相并且在 $\text{H}_2\text{O}$ 中有一定的溶解度, 可提高 $\text{H}_2\text{O}$ 相中 $\text{H}_2$ 和NB的浓度, 提高活性; 并且 $\text{H}_2\text{O}$ 和硝基苯的氢键相互作用( $\text{OH}\cdots\text{ONO}$ 键作用), 活化了 $-\text{NO}_2$ ;  $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 形成的酸性对活性提高有微弱的促进作用; 因此在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中硝基苯加氢反应的活性和选择性均得到了显著的提高。氯代硝基苯的加氢 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系也优于单一的 $\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CO}_2$ 体系<sup>[19]</sup>。Ni基催化剂具有较好的活性和选择性, 但是失活较快。本课题组还研究了多个溶剂体系( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、正己烷、正己烷/ $\text{H}_2\text{O}$ 、乙醇和乙醇- $\text{H}_2\text{O}$ )中Pt/C和Pd/C催化邻氯代硝基苯(*o*-CNB)的加氢反应。 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中脱氯副产物较其他体系少, 邻氯代苯胺的收率可达99%以上。*o*-CNB加氢反应速率在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 两相溶剂体系中均高于单一的 $\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CO}_2$ 中的结果。35℃时,  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系或 $\text{CO}_2$ 体系中, 随 $\text{CO}_2$ 压力的升高, *o*-CNB的体积膨胀, 在9 MPa时体积膨胀到最大; 在 $\text{scCO}_2$ 体系, *o*-CNB完全溶解于 $\text{scCO}_2$ 相需要的压力是12.3 MPa, 但在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中*o*-CNB完全溶解到 $\text{scCO}_2$ 相的压力是17.4 MPa, 说明 $\text{H}_2\text{O}$ 和*o*-CNB分子间存在氢键作用, 导致需要更多的 $\text{CO}_2$ 使其全部溶解于 $\text{scCO}_2$ 相。在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系或 $\text{CO}_2$ 体系中, Pt/C和Pd/C均分散于*o*-CNB相, 导致了2个体系中 $\text{CO}_2$ 的压力效应具有一致性, 均在9 MPa转化率达到最大值。 $\text{CO}_2$ 的加入提高了体系中 $\text{H}_2$ 的溶解度, 降低传质阻力, 传质速率

增加,当CO<sub>2</sub>压力达到9 MPa时,*o*-CNB的体积膨胀达到最大,因而在该压力下,转化率达到最大. CO<sub>2</sub>压力继续升高,由于CO<sub>2</sub>的稀释作用,转化率降低. 而使用Ni/TiO<sub>2</sub>催化剂,CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中最大转化率对应压力为13 MPa,而在CO<sub>2</sub>体系最大转化率对应压力为9 MPa<sup>[19]</sup>. 这是由于在CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系Ni/TiO<sub>2</sub>分散在H<sub>2</sub>O相,需要更多的CO<sub>2</sub>使H<sub>2</sub>O相中H<sub>2</sub>和*o*-CNB浓度达到最大,因此使2个体系中CO<sub>2</sub>的压力效应具有不一致性. 此外,Pt/C催化剂在CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中稳定性好,可循环使用<sup>[50]</sup>.

#### 4 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中加氢催化剂的活性

CO<sub>2</sub>在加氢氛围中可能产生微量的CO,选择性毒化加氢活性位,从而提高产物选择性. Ikariya课题组<sup>[51,52]</sup>研究scCO<sub>2</sub>中Pt/C催化邻-氯代硝基苯加氢时,发现产生的微量CO可选择性毒化加氢脱氯活性位,从而提高氯代苯胺的选择性. Yoshida等人<sup>[53]</sup>研究了CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化苯酚的加氢反应,在H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>以及CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 3个体系中催化剂均失活,且CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中催化剂失活比单一的H<sub>2</sub>O或CO<sub>2</sub>中更严重. 一方面,在H<sub>2</sub>O中Pd流失导致催化剂失活,加入CO<sub>2</sub>形成的酸性体系加速了Pd的流失;另一方面,CO<sub>2</sub>在氢气氛围下产生CO吸附在催化剂的表面,致使CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中催化剂失活更严重. 本课题组<sup>[54]</sup>研究了CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中Au/TiO<sub>2</sub>催化邻-氯代硝基苯加氢反应. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O中活性高于scCO<sub>2</sub>,但低于H<sub>2</sub>O. 在scCO<sub>2</sub>中Au/TiO<sub>2</sub>失活,加入CO<sub>2</sub>增加了液相中H<sub>2</sub>的溶解度(正效应),但形成的碳酸盐类物质、CO及其氧化态Au(负效应),导致催化剂失活. H<sub>2</sub>O的存在会削弱CO<sub>2</sub>产生的负效应,使CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O中催化剂失活减缓.

稠环芳香化合物裂解,如蒽的加氢裂解是石油化工领域重要的反应. Han课题组<sup>[55]</sup>研究了CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O成乙基联苯反应. 415℃时,在5 MPa CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中

介质中NiFe以及HZSM-5混和催化剂催化蒽加氢生成乙基联苯的收率(31%)高于无溶剂(8%)或单一的CO<sub>2</sub>(~13%)或H<sub>2</sub>O(23%)溶剂. 收率提高的可能原因有: (1) CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系在催化剂表面产生更多的H<sup>+</sup>,更有利于蒽的异构化和裂解; (2) HZSM-5在CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中反应后其Si/Al比值增加, HZSM-5的酸性增加,有利于蒽的异构化和裂解; (3) HZSM-5在CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中孔体积和孔径变大,有利于反应物及产物的扩散及乙基联苯的生成. 蒽在加氢裂解时,通常含有碱性的含氮化合物吸附在HZSM-5的酸性位导致催化剂活性降低. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O体系中, H<sub>2</sub>O可以和HZSM-5的路易斯酸性位作用转变为布朗斯特酸性位; CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O形成的碳酸可以中和含氮化合物;从而提高了加氢裂解活性<sup>[56]</sup>.

#### 5 结论与展望

scCO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O作为绿色溶剂在催化反应和材料合成等领域的研究受到广泛的关注,并取得了一系列创新性研究成果. 调变CO<sub>2</sub>压力可调变反应体系相态,降低动力学黏度,提高扩散和传质速率,可提高反应速率并调变产物分布;此外, CO<sub>2</sub>和反应物或其反应中间体等存在着分子间相互作用,因此可影响反应活性、反应路径及产物分布. 在H<sub>2</sub>O参与的催化加氢反应中, H<sub>2</sub>O和反应物分子间存在氢键相互作用,促进反应快速进行. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O联用体系应用于催化加氢反应时可发挥CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O各自的特点和优势. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O绿色溶剂体系在有机合成领域具有重要的研究价值和应用前景,在催化加氢反应中已经取得了较好的研究进展. 但该体系的应用范围还有待于拓展,如氢解反应、加氢甲酰化反应、加氢脱氧反应、水解加氢反应等. 而且,研究应由简单的反应条件的优化和传统溶剂的对比转向反应机理和控制机制研究.

#### 参考文献

- 1 Liu H Z, Jiang T, Han B X, et al. Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd-lewis acid catalyst. *Science*, 2009, 326: 1250–1252
- 2 Meng X C, Cheng H Y, Fujita S I, et al. Selective hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline in supercritical carbon dioxide over Ni/TiO<sub>2</sub>: Significance of molecular interactions. *J Catal*, 2010, 269: 131–139
- 3 Narayan S, Muldoon J, Finn M G, et al. “On water”: Unique reactivity of organic compounds in aqueous suspension. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3275–3279
- 4 Klijn J E, Engberts J B F N. Organic chemistry—Fast reactions “on water”. *Nature*, 2005, 435: 746–747

- 5 Shapiro N, Vigalok A. Highly efficient organic reactions “on water”, “in water”, and both. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2849–2852
- 6 Cozzi P G, Zoli L. A rational approach towards the nucleophilic substitutions of alcohols “on water”. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4162–4166
- 7 Acevedo O, Armacost K. Claisen rearrangements: Insight into solvent effects and “on water” reactivity from QM/MM simulations. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1966–1975
- 8 Armacost K, Acevedo O. Exploring the aldol reaction using catalytic antibodies and “on water” organocatalysts from QM/MM calculations. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 147–156
- 9 Chanda A, Fokin V V. Organic synthesis “on water”. *Chem Rev*, 2009, 109: 725–748
- 10 Liu L, Wang D. Organic reactions “on water”. *Prog Chem*, 2010, 22: 1233–1241
- 11 Baiker A. Supercritical fluids in heterogeneous catalysis. *Chem Rev*, 1999, 99: 453–473
- 12 Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. Homogeneous catalysis in supercritical fluids. *Chem Rev*, 1999, 99: 475–493
- 13 Jessop P G, Subramaniam B. Gas-expanded liquids. *Chem Rev*, 2007, 107: 2666–2694
- 14 Seki T, Grunwaldt J D, Baiker A. Heterogeneous catalytic hydrogenation in supercritical fluids: Potential and limitations. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 4561–4585
- 15 Arai M, Fujita S I, Shirai M. Multiphase catalytic reactions in/under dense phase CO<sub>2</sub>. *J Supercrit Fluids*, 2009, 47: 351–356
- 16 Akien G R, Poliakoff M. A critical look at reactions in class I and II gas-expanded liquids using CO<sub>2</sub> and other gases. *Green Chem*, 2009, 11: 1083–1100
- 17 Han X, Poliakoff M. Continuous reactions in supercritical carbon dioxide: Problems, solutions and possible ways forward. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1428–1436
- 18 Medina-Gonzalez Y, Camy S, Condoret J S. ScCO<sub>2</sub>/green solvents: Biphasic promising systems for cleaner chemicals manufacturing. *ACS Sust Chem Eng*, 2014, 2: 2623–2636
- 19 Meng X C, Cheng H Y, Fujita S I, et al. An effective medium of H<sub>2</sub>O and low-pressure CO<sub>2</sub> for the selective hydrogenation of aromatic nitro compounds to anilines. *Green Chem*, 2011, 13: 570–572
- 20 Toews K L, Shroll R M, Wai C M, et al. pH-defining equilibrium between water and supercritical CO<sub>2</sub>. Influence on SFE of organics and metal chelates. *Anal Chem*, 1995, 67: 4040–4043
- 21 Roosen C, Ansorge-Schumacher M, Mang T, et al. Gaining pH-control in water/carbon dioxide biphasic systems. *Green Chem*, 2007, 9: 455–458
- 22 Wu S X, Fan H L, Cheng Y, et al. Catalytic organic reactions in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O medium. *Prog Chem*, 2010, 22: 1286–1294
- 23 Weikel R R, Hallett J P, Liotta C L, et al. Self-neutralizing *in situ* acid catalysts from CO<sub>2</sub>. *Top Catal*, 2006, 37: 75–80
- 24 Lin H W, Yen C H, Tan C S. Aromatic hydrogenation of benzyl alcohol and its derivatives using compressed CO<sub>2</sub>/water as the solvent. *Green Chem*, 2012, 14: 682–687
- 25 Takagi H, Isoda T, Kusakabe K, et al. Effects of solvents on the hydrogenation of mono-aromatic compounds using noble-metal catalysts. *Energy Fuels*, 1999, 13: 1191–1196
- 26 Widegren J A, Finke R G. Anisole hydrogenation with well-characterized polyoxoanion- and tetrabutylammonium-stabilized Rh(0) nanoclusters: Effects of added water and acid, plus enhanced catalytic rate, lifetime, and partial hydrogenation selectivity. *Inorg Chem*, 2002, 41: 1558–1572
- 27 Zhao F Y, Zhang R, Chatterjee M, et al. Hydrogenation of nitrobenzene with supported transition metal catalysts in supercritical carbon dioxide. *Adv Synth Catal*, 2004, 346: 661–668
- 28 Shirai M, Sato O, Hiyoshi N, et al. Enhancement of reaction rates for catalytic benzaldehyde hydrogenation and sorbitol dehydration in water solvent by addition of carbon dioxide. *J Chem Sci*, 2014, 126: 395–401
- 29 Hiyoshi N, Sato O, Yamaguchi A, et al. Acetophenone hydrogenation over a Pd catalyst in the presence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *Chem Commun*, 2011, 47: 11546–11548
- 30 Deng L, Li J, Lai D M, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into  $\gamma$ -valerolactone without using an external H<sub>2</sub> supply. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6529–6532
- 31 Cheng H Y, Meng X C, Wu C Y, et al. Selective hydrogenation of benzonitrile in multiphase reaction systems including compressed carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J Mol Catal A Chem*, 2013, 379: 72–79
- 32 Yoshida H, Wang Y, Narisawa S, et al. A multiphase reaction medium including pressurized carbon dioxide and water for selective hydrogenation of benzonitrile with a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl Catal A Gen*, 2013, 456: 215–222
- 33 Bhosale A, Yoshida H, Fujita S I, et al. Selective hydrogenation of benzyl cyanide to 2-phenylethylamine over a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst promoted by synergistic effects of CO<sub>2</sub> and water. *Green Chem*, 2015, 17: 1299–1307
- 34 Chatterjee M, Ishizaka T, Suzuki A, et al. An efficient cleavage of the aryl ether C–O bond in supercritical carbon dioxide–water. *Chem Commun*, 2013, 49: 4567–4569

- 35 Chatterjee M, Chatterjee A, Ishizaka T, et al. Rhodium-mediated hydrogenolysis/hydrolysis of the aryl ether bond in supercritical carbon dioxide/water: An experimental and theoretical approach. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 1532–1539
- 36 Lin H W, Yen C H, Hsu H, et al. CO<sub>2</sub> promoted hydrogenolysis of benzylic compounds in methanol and water. *RSC Adv*, 2013, 3: 17222–17227
- 37 Bhanage B M, Ikushima Y, Shirai M, et al. Multiphase catalysis using water-soluble metal complexes in supercritical carbon dioxide. *Chem Commun*, 1999, (14): 1277–1278
- 38 Fujita S I, Akihara S, Zhao F Y, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde using ruthenium-phosphine complex catalysts with multiphase reaction systems in and under pressurized carbon dioxide: Significance of pressurization and interfaces for the control of selectivity. *J Catal*, 2005, 236: 101–111
- 39 Chatterjee M, Ishizaka T, Kawanami H. Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in supercritical carbon dioxide-water: A tunable approach to dimethylfuran selectivity. *Green Chem*, 2014, 16: 1543–1551
- 40 Bourne R A, Stevens J G, Ke J, et al. Maximising opportunities in supercritical chemistry: The continuous conversion of levulinic acid to gamma-valerolactone in CO<sub>2</sub>. *Chem Commun*, 2007, (44): 4632–4634
- 41 Hancu D, Beckman E J. Generation of hydrogen peroxide directly from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using CO<sub>2</sub> as the solvent. *Green Chem*, 2001, 3: 80–86
- 42 McCarthy M, Stemmer H, Leitner W. Catalysis in inverted supercritical CO<sub>2</sub>/aqueous biphasic media. *Green Chem*, 2002, 4: 501–504
- 43 Burgemeister K, Francio G, Hugl H, et al. Enantioselective hydrogenation of polar substrates in inverted supercritical CO<sub>2</sub>/aqueous biphasic media. *Chem Commun*, 2005, (48): 6026–6028
- 44 Burgemeister K, Francio G, Gego V H, et al. Inverted supercritical carbon dioxide/aqueous biphasic media for rhodium-catalyzed hydrogenation reactions. *Chem Eur J*, 2007, 13: 2798–2804
- 45 Jacobson G B, Lee C T, Johnston K P, et al. Enhanced catalyst reactivity and separations using water/carbon dioxide emulsions. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11902–11903
- 46 Ohde M, Ohde H, Wai C M. Catalytic hydrogenation of arenes with rhodium nanoparticles in a water-in-supercritical CO<sub>2</sub> microemulsion. *Chem Commun*, 2002, (20): 2388–2389
- 47 Ohde M, Ohde H, Wai C M. Recycling nanoparticles stabilized in water-in-CO<sub>2</sub> microemulsions for catalytic hydrogenations. *Langmuir*, 2005, 21: 1738–1744
- 48 Liu R X, Wu C Y, Wang Q, et al. Selective hydrogenation of citral catalyzed with palladium nanoparticles in CO<sub>2</sub>-in-water emulsion. *Green Chem*, 2009, 11: 979–985
- 49 Meng X C, Cheng H Y, Akiyama Y, et al. Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline in dense phase carbon dioxide over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Significance of molecular interactions. *J Catal*, 2009, 264: 1–10
- 50 Cheng H Y, Meng X C, Yu Y C, et al. The effect of water on the hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene in ethanol, *n*-heptane and compressed carbon dioxide. *Appl Catal A Gen*, 2013, 455: 8–15
- 51 Ichikawa S, Tada M, Iwasawa Y, et al. The role of carbon dioxide in chemoselective hydrogenation of halonitroaromatics over supported noble metal catalysts in supercritical carbon dioxide. *Chem Commun*, 2005, (7): 924–926
- 52 Ichikawa S, Seki T, Ikariya T. Chemoselective hydrogenation of halonitroaromatics over platinum on carbon as catalyst in supercritical carbon dioxide. *Adv Synth Catal*, 2014, 356: 2643–2652
- 53 Yoshida H, Narisawa S, Fujita S I, et al. Multiphase reaction media including dense phase carbon dioxide and/or water: A case study for hydrogenation of phenol with a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J Mol Catal A Chem*, 2013, 379: 80–85
- 54 Hao Y F, Liu R X, Meng X C, et al. Deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in the hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene in the presence of CO<sub>2</sub>. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, 335: 183–188
- 55 Fan H L, Wu T B, Yang G Y, et al. Effect of CO<sub>2</sub>/water mixture on the selective hydrocracking of anthracene. *Catal Commun*, 2013, 33: 42–46
- 56 Fan H L, Wang Q, Guo J, et al. Elimination of the negative effect of nitrogen compounds by CO<sub>2</sub>-water in the hydrocracking of anthracene. *Green Chem*, 2012, 14: 1854–1858

# Characteristics of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O green solvent systems and their functions playing in the catalytic hydrogenation

CHENG HaiYang<sup>1,2</sup> & ZHAO FengYu<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

<sup>2</sup> Key Laboratory of Green Chemistry and Process of Jilin Province, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

A large amount of volatile organic solvents often be used in traditional chemical process. These solvents are flammable, explosive and toxic, and the use of these solvents often causes the pollution and the waste of resources. Therefore, the use of non-toxic solvents to replace of volatile organic solvents has become an important research issue in green chemistry. Supercritical CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) and water are cheap, non-toxic and incombustible, can be used as green solvents to replace traditional toxic and volatile organic solvents in the catalytic organic synthesis reaction. scCO<sub>2</sub> has a characteristic feature that is tunable chem-physical properties, which is incomparable by the conventional organic solvents. For example, its viscosity, density, coefficient of mass and heat transfer, dielectric constant can be adjusted by altering pressure or temperature slightly near the supercritical point. An advantage or merit of CO<sub>2</sub> solvent presenting in the catalytic hydrogenation is that H<sub>2</sub> and organic substrates could dissolve into the scCO<sub>2</sub> to form a homogeneous phase, or the CO<sub>2</sub> carrying H<sub>2</sub> dissolve into the organic substrates to form an expansive phase, resulting in an increase of H<sub>2</sub> concentration in the reaction systems. Thus, the properties of the reaction solution were changed, such as reducing kinetic viscosity, improving mass transfer and diffusion rate, thereby the hydrogenation reaction rate is improved. Moreover, the interaction between CO<sub>2</sub>, substrate and intermediates could adjust reaction pathways and so to improve the selectivity of the target product. The participant of water and/or the hydrogen bonding between H<sub>2</sub>O with the substrate molecules could accelerate reaction rate. Therefore, for the catalytic hydrogenation reaction, the combination of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O not only shows each own advantages, but also present their combining merits. Such as, the molecular interaction between CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O with the functional groups of reactant, higher H<sub>2</sub> concentration in the reaction system, and the acidity of the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O system, etc. which will improve the reaction rate and product selectivity. Herein, we will review the characteristics of the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O green solvent systems and their promoting functions played in the catalytic hydrogenation. The roles of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in affecting the reaction rate and product selectivity was revealed from the characteristics of the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O systems and the molecular interactions among H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and reactant, intermediate or product molecules.

**CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O systems, catalytic hydrogenation, acidity, phase behavior, molecular interaction**

doi: 10.1360/N972015-00397