

京都大学大学院理学研究科 教授

梶本 興亜

「超臨界流体溶媒を用いた反応の制御と新反応の開拓」

1. 研究実施の概要

超臨界流体は、臨界点直上の温度・圧力を持つ状態にある。臨界点では気液の相転移が消失し、液体と気体の双方の性質を併せ持った流体は、大きな密度揺らぎを示す。ここに溶質分子を入れると、引力によってその周囲に溶媒分子が集まり、密度増加を伴う大きな溶媒和（クラスタリングあるいは局所密度増大とも呼ばれる）が起こる。超臨界流体は、化学反応のための新しい溶媒として注目されているが、反応分子に対する上述のような溶媒和が、化学反応の速度に大きく関係していることが分かってきた。本研究課題は、超臨界流体溶媒中の溶媒和構造を解明し、溶媒和の制御を通して化学反応をコントロールすることを目標として掲げた。具体的には、以下の4つの課題について、5つのグループが互いに協力しながら取り組んだ。

① 超臨界流体の溶媒和構造の解明（梶本・中原グループ）

まず最初に、超臨界流体に溶解させた反応分子の周囲に溶媒分子がどのようにクラスターを作るかを、溶質及び溶媒流体を変えて、温度と密度の関数として解明する必要がある。常温付近に臨界点を持つCO₂やCF₃Hについてはかなりの情報が蓄積されているので、超臨界水に対する研究を主として行い、前者と比較した。具体的にはp-ニトロアニリンを溶質の代表として、そのスペクトルシフトの温度・密度依存性をCF₃Hと水で測定し比較した。その結果、常温超臨界流体では溶媒—溶質間相互作用がクラスターの生成に重要な役割を果たすのに対して、超臨界水では溶媒—溶媒間の相互作用、言い換えれば、溶媒自体の臨界密度揺らぎが大きく寄与していることが判明し、溶媒和の起源についての典型例を示すこととなった。

水の異常な特性の多くは水素結合に由来する。従って、超臨界水の性質もまた、その温度密度条件において水素結合がどの程度残っているかに影響される。NMR化学シフトは、プロトンの周りの電子密度を反映するので、水素結合の強さを判定する良い指標になる。高温高圧NMRを用いて超臨界水のプロトンの化学シフトを測定した結果、温度の上昇及び密度の減少に従って水素結合は弱くなるが、臨界点近傍でも通常の1/4の水素結合が残っていることが判明した。水素結合ネットワークの強さを知る上で、水の回転緩和速度も大きなヒントを与える。NMRのT₂緩和速度を用いて回転拡散を評価した結果、化学シフトによる水素結合の強さの傾向と非常によい一致が見られた。

水素結合が残存しているために超臨界水の比誘電率も臨界点近傍で10程度あり、中密度以上の超臨界水は極性溶媒である。特に、イオンをかなり溶解することが可能で、Ni⁺⁺などの金属イオンは密度0.2g/cm³程度の密度でも、水との錯体を作って溶解することが分かった。

② 超臨界流体中の基礎過程（梶本グループ）

超臨界流体中での溶媒和が反応に関わる基礎過程にどのような影響を与えているかを検証した。最も基本的な過程はエネルギー移動と拡散である。最初に振動エネルギー移動について検討した。超臨界流体中の溶質分子の特定の振動モードに振動エネルギーを与え、

これがどのように分子内に分配され（分子内エネルギー再分配、IVR）、あるいは、外界の溶媒分子に散逸（分子間エネルギー移動、VET）されていくかを、超高速レーザーシステムを用いて測定した。

超臨界流体中での分子間エネルギー移動の測定は、電子励起アズレン分子に大きな振動エネルギーを与え、これが周囲の流体分子へと流れて失われる過程を、アズレン分子の蛍光スペクトルの経時変化によって追跡した。エネルギー散逸速度は、流体の密度増加とともに早くなるが、その増加の傾向は流体のバルク密度に比例せず、溶媒和数の変化を反映していることが判明した。これは、エネルギー移動が短時間の堅い衝突によって支配されるためであることが、理論計算によって明らかになった。

一方、分子内のエネルギー再分配が外界の分子によって影響されるかどうかは、大きな議論の的になっており、溶液中での IVR と気相中での IVR を比較しようとする試みが始まったばかりである。この議論に決着を付ける最も有効な実験は、超臨界流体中で、密度の関数として IVR 速度が変化するかどうかを検証することである。実験的には困難が多く成功例がなかったが、本プロジェクトで初めて成功し、高い評価を得た。超臨界流体 Xe 中での密度依存性を調べた結果、その IVR 速度が明らかに流体の密度に依存することが判明したのである。IVR に対して外部の分子が影響を与えるメカニズムについては今後の研究が必要である。

超臨界流体中での分子拡散の測定法については、幾つかの提案があるが、反応中に現れる不安定中間体の拡散係数の測定は、最も困難なものの一つである。このような分子種に対しても適用可能な方法として「過渡回折格子法」を提案し、これを用いて超臨界エタノール中のラジカル種の拡散速度を決定した。その結果、通常安定分子に比べてラジカルのような分子間相互作用が大きいと予想される分子種では拡散速度がかなり小さいことを見いだすとともに、超臨界流体中での分子の溶媒和が分子拡散に影響を与えていることを示すことができた。

拡散と溶媒和の関係をより確かに検証するために、溶媒和能の大きいイオン種の拡散律速反応速度を流体密度の関数として測定した。その結果、ラジカルでは明確に現れなかった溶媒和の影響がイオン種の場合には明白に検知できることが示された。この依存性を理論的に予測するモデルも提出した。

③ 超臨界水中の化学反応（梶本・中原・永見・吉田グループ）

上述したように、超臨界水は水素結合が通常の水の 1/4 程度あり、まだかなりの極性を持った溶媒である。更に、密度変化によってこの極性を調整することができるという大きな利点がある。このため、超臨界水中での多くの反応例が世界各国から報告されている。しかしながら、定量的で厳密な実験は非常に少なく、このことが超臨界水化学反応研究の発展を阻害していると言っても過言ではない。このプロジェクトでは、物理有機化学的視点に立って超臨界水中での反応を解析することを目標とした。

最初に取り上げた基本的な反応は、エステルの加水分解である。超臨界水がエステル結

合を容易に切断することは分かっているが、その機構がイオンのかラジカル的是るか、 H^+ と OH^- あるいは H_2O のどれが主要な反応開始を行うのかについてはこれまで明らかにされてこなかった。反応速度の密度依存性を詳細に検討することによって、この反応が OH^- の触媒作用によって進行することが明らかとなった。また、その密度依存性が、誘電率の変化を反映することも証明された。

超臨界水中での反応は一般にステンレス容器を用いてバッチ方式で行われることが多く、水中の残存酸素の影響や反応器の器壁効果を受けることが多い。このような効果を反応の本質と見誤る例は非常に多い。本研究では、真空系を用いて水の溶存酸素を完全脱気すると同時に、石英容器を反応器として用いることで器壁効果を除き、水自身の本質的な反応を追跡した。その成果の一つとして、無触媒の超臨界水によってエタノールから水素とアセトアルデヒドが生成する反応を見出した。このような反応は、通常は遷移金属触媒の下で起こり、無触媒では 450°C 程度の温度で起こることは知られていない。この反応のメカニズムとして、中性の水分子が触媒のような形で反応を助けていることが予想される。

水触媒の化学反応が超臨界水中で起こることは蟻酸の分解反応でも示唆されているが、新しく開発した第一原理分子動力学法 (QM/MM 法) を用いて、超臨界水中における反応経路のエネルギー変化を追跡した。その結果、気相での反応で 82kcal/mol もの活性化エネルギーを必要とするエタノールからの水素放出反応が、一分子の水の助けを借りることで、 55kcal/mol 程度まで低下し、2 個の水分子の寄与があれば 49kcal/mol となることが示された。更にこの反応が超臨界水中で進行する場合には 45kcal/mol となって、高温の超臨界水中ではかなりの速度で反応が進むことが証明された。

その他の基本的な反応として、アルカリ条件下での CH_2Cl_2 の分解反応、無触媒での蟻酸の分解反応の分岐比の密度依存性、ビスフェノール A の分解反応への水分子の関与、等の詳細が調べられた。

実用を視野に入れた複雑な反応として、植物由来のカテキンからのポリフェノールの生成反応が調べられた。分子骨格の僅かな違いによって、C-C 結合の切断反応の様相が全く異なること、 D_2O を用いての同位体置換が容易に起こること等が見出された。また、反応容器の器壁効果によっても異なる分解性生物が獲られることも明らかとなった。吉田グループでは、Si-C 結合の切断に関する実験が行われ、興味深い選択性が観測された。

④ 超臨界水実験用装置の開発 (梶本・中原グループ)

超臨界水の研究には、 400°C 、300 気圧の水に耐える装置の開発が必須である。適切な装置が無いために超臨界水の詳細な研究が遅れているとも言える。本プロジェクトの重要な課題としてこのような実験装置の開発を挙げることが出来る。

超臨界水の溶媒和構造などの実験のためには、簡単に超臨界水を生成する装置と UV スペクトルを測定するためのセルを必要とする。流通型で容易に超臨界水を生成できるコンパクトな装置の設計に成功し、また、通常の UV スペクトロメーターの測定室に取り付け可能な高温高压 UV セルも多くの工夫をして完成させた。これらは各々特許として申請し

ている。

超臨界水化学反応の実験において、重要なことは、生成物の的確な同定と同時に、反応温度の確定である。バッチ式の装置では反応物を仕込んでから温度を上げ始めるために、反応がどの温度領域で起こったのか不明確である。この問題を解決するためには、高温超臨界水と反応物水溶液を混合して、瞬時に所定の温度を実現できる流通性を用いる必要がある。生成物の同定に最も威力のある分光法は NMR であるから、これらを組み合わせた「流通型高温高圧 NMR 装置」は超臨界水反応を調べるための究極の実験装置と言える。本プロジェクトの後半においては、この装置を立ち上げるのに多くの時間を要した。NMR 試料管の材質と形状の選択、フロー管と試料管の接合部、温度維持装置などの完成を待って、最終年度に装置を組み上げて、プロトンシグナルの観測に成功した。この装置は今後の超臨界水反応の研究に大きな力を発揮すると期待している。

研究実施に加えて、本プロジェクトで特筆すべき事は、日本及び世界の超臨界流体基礎研究の研究者にとって、CREST 支援の下に開かれた研究会や学会が大きな役割を果たし、基礎研究の潮流を作ったことである。国内的には二度にわたる研究会を開催し国内の超臨界流体基礎研究を指向する殆どの研究者が集まって、活発な討論が行われた。国際的には、ハワイにおける超臨界基礎研究のシンポジウムと、京都における「Informal Meeting on the Fundamental Aspects of Supercritical Fluids」を開催し、国際的に志を同じくする研究者を組織化して、新しい国際的な研究会議が発足した。

2. 研究構想

超臨界流体、特に CO_2 と H_2O は人間にとって殆ど無害であり、環境汚染の原因とはならないので、クリーンな反応媒体としてこの 10 年ほどの間に多くの研究が行われてきた。これらの流体は、実は、反応媒体として更に大きな意味を持っている。それは媒体（溶媒）としての性質が温度と密度によって大きく変化することである。言い換えれば、一つの溶媒で何種類もの溶媒の役目を果たすことが出来るということである。本研究プロジェクトの最も大きなねらいは、これら超臨界流体の反応溶媒としての基本的な性質が、密度と温度の関数としてどのように変化し、反応にどのような影響を与えるかを検証することであった。こうした研究を通して反応を制御し、新しい反応を開拓することが出来る。

5 年間の研究期間の前半は、超臨界流体の基本的な性質を中心とした研究を行い、次第に反応へと重点を移していった。当初、超臨界水の研究は 3 年目以降の予定であったが、世界的に多くの研究が出始めたこともあって、2 年目から準備を開始し、後半の 2 年間は、ほとんど超臨界水中の反応を中心とした活動となった。このような研究計画の修正は時宜を得たものであったと思っている。

超臨界流体反応の研究を開始するに当たって、最初に重要なことは、流体特有の現象である溶媒和について考慮することである。気相や液相の反応では、周囲にある分子は均一に分布していると考えて良いが、臨界点近傍にある超臨界流体では、密度揺らぎが大きく、バルクの流体密度と反応分子周辺の流体密度は大きく異なる。その差異は反応分子と流体分子との間の分子間相互作用の大きさや流体の臨界挙動と関連しており、反応分子は複雑で揺らぎのある溶媒密度分布の中で反応していく。従って、的確に超臨界流体の反応を予測するためには、反応分子周りの流体分子の密度とその影響に関する情報を得なければならない。梶本グループは中原グループと協力してこのような情報を集め、それを解析して一般的なモデルを作ることに力を注いだ。この両グループは、研究のための実験装置を開発することにも大きな力を注ぎ、UV、NMR、Raman などの新しい実験装置を作り上げた。

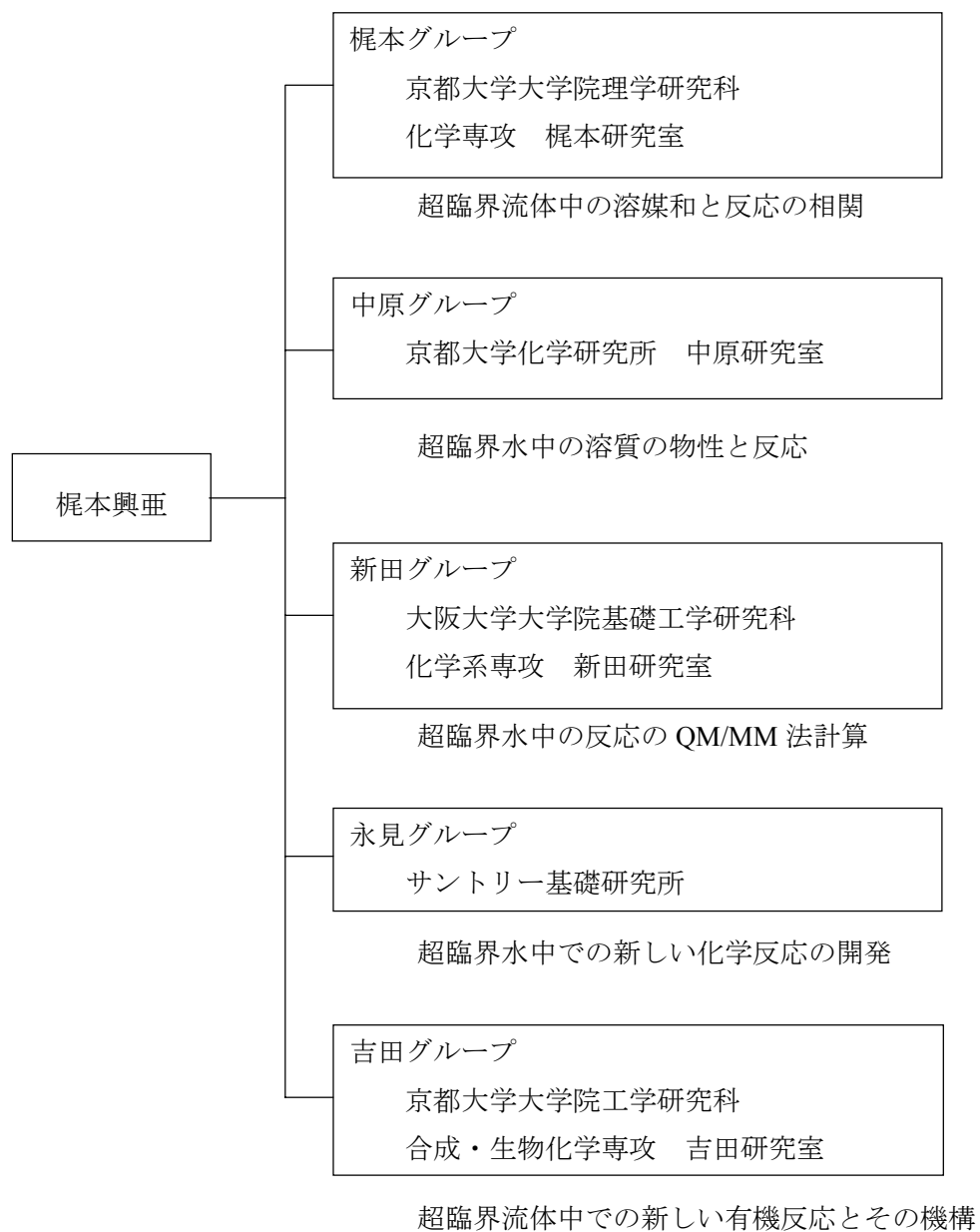
超臨界水中の化学反応は非常に勢いで研究が進んでおり、多くの新反応が報告されている。これらの反応を支配するメカニズムを超臨界流体の性質と関連づけて理解することは、超臨界水化学の発展にとって重要である。本プロジェクトでは、梶本・中原グループが超臨界水中での基本的な反応を詳細に研究し、永見・吉田グループが新反応を開発するという分担で研究を進めた。新田グループは両方への理論的示唆を与えることを期待されていた。梶本らは、超臨界水の密度変化による誘電率変化が反応にどのような影響を与えるかを予測し、これをエステルの加水分解反応に適用した。中原らは、 CH_2Cl_2 の分解や蟻酸の分解と言った基本的な反応メカニズムを正確に決定することに力を注いだ。いずれの場合も、超臨界水の密度変化によって反応を調節できることが示された。

新反応としては、梶本・永見グループの共同研究によって、無触媒でアルコールから水素とアルデヒドが生成するという、酸化と還元が同時に起こる反応を見出した。この反応が水そのものを触媒として起こることを、新田らの理論グループが明らかにした。吉田グ

ループは超臨界水反応によって、Si-C 結合が選択的に切れることを発見し、今後の展開が期待される。

このように、本プロジェクトの研究を通して、超臨界水の水素結合、誘電率、溶媒和などの基礎的性質に基づいて複雑な超臨界水内化学反応を研究するという手法が確立したと考えている。一つの反応をきちんと解明するにはかなりの時間を要し、次々と新反応を報告するという華やかさはないが、超臨界水反応が科学として発展していくためにはこうした確実な研究が必要であると確信している。現在稼働に入っている流通型高温高圧 NMR が更に汎用に使えるようになれば、このような動きが加速されると期待している。

3. 研究実施体制



4. 研究期間中の主な活動

(1) 国際会議・シンポジウム・ワークショップ等

年	月日・場所	人数	名称・概要
1998	5月30日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	8名	グループ代表者会議 グループの代表者が集まって本年度の具体的な協力体制について相談した。
	12月12日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	39名	「超臨界流体を用いた反応制御」研究会 各グループのメンバーが一堂に集まって、これまでの研究成果を発表し、今後の研究課題を検討した。
1999	2月1日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	6名	永見・梶本グループ会議 超臨界流体中のカテキンの分解メカニズムについて討論し、今後の方針を決めた。
	3月3日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	5名	有機グループ会議 奥山格先生を囲み超臨界流体中の有機反応の解析と新しい反応系について討議した。
	4月23日 京都ガーデンパレス (京都市)	97名	第1回超臨界流体反応研究会 この会は、超臨界流体の基礎的研究を行っている研究者の核となることを目指して企画したもので、8名の招待講演と14のポスター発表があった。東北大学・名古屋大学・東京大学・東京工業大学・物質研などから学生や研究者の参加があり、盛んな討論が行われた。
	6月8日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	5名	有機グループ会議 有機反応の解析と反応系について奥山、吉田、梶本グループが集まり討議した。
	9月9日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	21名	グループ研究会 グループに於ける研究の進捗状況について発表・討論した。
	11月24日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	32名	グループワークショップ 各グループのメンバーが一堂に集まって、これまでの研究成果を発表し、今後の研究課題を検討した。
2000	1月28日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	12名	グループ代表者会議 これまでの各グループに於ける研究の進捗状況について発表・討論し、相互協力について話し合った。
	3月23日 サントリー研究センター(大 阪府島本町)	22名	グループワークショップ 研究の進捗状況について発表・討論し、来年度の計画と相互協力について話し合った。

2000	5月18～19日 京都ガーデンパレス (京都市)	114名	第2回超臨界流体反応研究会 超臨界水の物理と化学、そして基礎及び実 用的な側面についての集中的な討論が行わ れた。 11名の招待講演と20のポスター発表があ った。
	8月25日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	12名	永見・梶本・新田グループ会議 研究の進捗状況について発表・討論した。
	9月4日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	10名	中原・吉田・梶本グループ会議 各グループに於ける研究の進捗状況につ いて発表・討論した。
	12月15日～17日 Sheraton Waikiki (Honolulu, Hawaii, U.S.A.)	160名	国際会議 PACIFICHEM 2000 Symposium #69 “Solvation Structure and Reactivity in Supercritical Fluids” シンポジウムは、12月15日・16日の両日 にわたる口頭講演に、17日のポスターセッ ションを加えて、3日間で行った。
2001	3月3日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	48名	グループワークショップ 研究の進捗状況について発表・討論し、来 年度の計画と相互協力について話し合った。
	12月5日～9日 京都ガーデンパレス(京都市)	157名	国際会議 “Informal Meeting on the Fundamental Aspects of Supercritical Fluids” 超臨界流体に於ける揺らぎと溶媒和の問 題、化学素反応過程の流体密度依存性を基礎 とした溶質-溶媒分子間相互作用の解明、超 臨界水中での反応機構などをテーマとして、 24件の口頭発表、47件のポスター発表が行 われた。
	7月2日 サントリー研究センター (大阪府島本町)	50名	グループワークショップ 東北大学超臨界工学研究センターの新井 教授の講演を聴いた後、超臨界水中でのアル コールの反応について討論した。
	7月30日 京都大学大学院理学研究科 (京都市)	4名	グループ代表者会議 これまでの各グループに於ける研究の進 捗状況について発表・討論し、今年度の計画 と相互協力について話し合った。
	8月27日 サントリー研究センター(大 阪府島本町)	7名	梶本・永見グループ会議 超臨界水中でのアルコールの酸化反応の メカニズムについて討論し、水が直接関与し ている可能性を検討した。

2001	11月27日 サントリー研究センター(大阪府島本町)	6名	永見・梶本グループ会議 超臨界水中でのアルデヒドの反応についてデータを検討し、分解反応とアルドール縮合の可能性を議論した。
	12月19日 サントリー研究センター(大阪府島本町)	6名	永見・梶本グループ会議 超臨界水中でのアルコールとアルデヒドの反応に於ける水素の定量結果に基づいて反応機構を討論した。また、高知工業大学の小廣教授がアリルアルコールからのケトンの生成について報告した。
2002	2月13日 京都大学大学院理学研究科(京都市)	6名	永見・梶本グループ会議 本年度の研究結果をまとめ、フランスでの国際会議での発表を検討した。
	2月22日 京都大学大学院理学研究科(京都市)	8名	グループ代表者会議 本年度の各グループでの進捗状況を発表・討論し、最終年度への計画を打ち合わせた。
	3月10日 大阪大学大学院基礎工学研究科(豊中市)	4名	梶本・新田グループ会議 超臨界水中のアルコール分解反応について、実験と理論をまとめて投稿するための討論と調整を行った。
	11月20日 京都大学大学院理学研究科(京都市)	12名	グループ代表者会議 本プロジェクトの研究成果をまとめ、最終シンポジウムでの発表を検討した。

5. 主な研究成果

(1) 論文発表

1. Kajimoto, O., Sekiguchi, K., Nayuki, T. and Kobayashi, T., (1997) "Dynamics of charge-transfer state formation in supercritical fluid solvent," Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101(3), 600-605.
2. Lee, S., Arita, K. and Kajimoto, O., (1997) "4-(9-Anthryl) aniline. 1. Intramolecular charge-transfer state formation in solution," J. Phys. Chem., 101, 5228-5231.
3. Lee, S. and Kajimoto, O., (1997) "4-(9-Anthryl) aniline. 2. Two weakly-coupled electronic states and their torsional potentials evaluated from the LIF spectra in a supersonic jet," J. Phys. Chem., 101, 5232-5240.
4. Hara, K., Ito, N. and Kajimoto, O., (1997) "High-pressure studies of dynamics solvent effects on large amplitude isomerization: 2-(2-propenyl) anthracene," J. Phys. Chem. A101, 2240-2244.
5. Hara, K., Bulgarevich, D, S, and Kajimoto, O., (1997) "High-pressure picosecond time-resolved fluorescence studies on the excited intramolecular charge-transfer kinetics of 4-(9-anthrylmethyl)-N, N-Dimethylaniline in alcohol," Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 101, 1443-1451.
6. Kometani, N., Kajimoto, O., and Hara, K., (1997) "Pressure tuning of solvent relaxation time

- for the excited intramolecular charge-transfer kinetics in 4-(N,N-dimethylamino) triphenylphosphine in alcohol,” *J. Phys. Chem. A*, 101, 4916-4921.
7. Tanno, T., Wakai, C., Fujita, E., and Enomoto, H., and Nakahara, M., (1997) “¹³C-NMR Evidence for Hydrogen Supply by Water for Polymer Cracking in Supercritical Water,” *Chem. Lett.*, 1997, 163-164).
 8. Matubayasi, N., Wakai, C., and Nakahara, M., (1997) “NMR Study of Water Structure in Super- and Subcritical Conditions,” *Phys. Rev. Lett.*, 78, 2573-2576.
 9. Matubayasi, N., Wakai, C., and Nakahara, M., (1997) “Structural Study of Supercritical Water. I. NMR Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.*, 107, 9133-9140.
 10. 松林伸幸、中原勝、“高温高压下の水の構造、”*高圧力の科学と技術*、6、16-23 (1997)。
 11. Nakahara, M., Yamaguchi, T. and Ohtaki, H., (1997) “Structure of Water and Aqueous Electrolyte Solutions under Extreme Conditions,” *Recent Res. Devel. Phys. Chem.*, 1, 17-49.
 12. 中原勝、“超臨界水と超臨界水溶液の構造と物性、”*水熱科学ハンドブック* (山崎仲道、平野真一、吉村昌弘編)、第2章、技報堂、21-37 (1997)。
 13. Ishida, T., Fujimura, Y., Fujiwara, T., and Kajimoto, O. (1998) “Excited state dynamics of 9,9'-bianthryl clusters with H₂O and Ar.” *Chem. Phys. Lett.*, 288, 433-440.
 14. Kobayashi, T., and Kajimoto, O. (1998) “Benzonitrile and its van der Waals complexes studied in a free jet. III. Enhancement of the intersystem crossing rate in the benzonitrile dimer and other complexes.” *Res. Chem. Intermed.*, 24(7), 785-802.
 15. Kajimoto, O. (1998) “Energy Transfer.” *Functionality of Molecular Systems*, S. Nagakura, ed., Springer-Verlag Tokyo, Tokyo, 110-126.
 16. 梶本興亜、「超臨流体中の界溶媒和と反応の物理化学」、*臨界流体反応方の基礎と展開* (碓屋隆雄編)、シーエムシー、1-16 (1998)。
 17. 梶本興亜、「環境に優しい超臨界流体」、*化学*、Vol.53, No.10, 37-42 (1998)。
 18. Hara, K. and Ito, N. (1998) “Activated Barrier Crossing in Isomerization Reactions.” *Recent Res. Devel. in Phys. Chem.* 2, 947-963.
 19. Hara, K. and Kometani, N. (1998) “High Pressure Studies on Excited Intramolecular Charge-Transfer Reactions and Solvation Dynamics.” *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7, 1219-1221.
 20. Bulgarevich, D. S. and Hara, K. (1998) “High Pressure Studies on Excited Intramolecular Charge-Transfer Reactions and Solvation Dynamics.” *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7, 1256-1258.
 21. Kimura, Y., Takebayashi, Y., and Hirota, N. (1998) “Effect of the solvent density and species on the back-electron transfer rate in the hexamethylbenzene/tetracyanoethylene charge-transfer complex.” *J. Chem. Phys.* 108, 1485-1498.
 22. Kimura, Y., Sugihara, K., Ooe, H., M. Terazima, and Hirota, N. (1998) “Solvent Density Dependence of the Photolysis Quantum yield in Supercritical Fluids.” *Rev. High Pressure Sci. and Technol.* 7, 1259-1261.
 23. Kimura, Y., Takebayashi, Y., and Hirota, N. (1998) “Electron-Transfer Rate in the Charge Transfer Complex in the Supercritical Fluids.” *Rev. High Pressure Sci. and Technol.* 7, 1230-1232.
 24. Yamaguchi, T., Kimura, Y., and Hirota, N. (1998) “Molecular dynamics simulation of solute diffusion in Lennard-Jones fluids.” *Mol. Phys.* 94, 527-537.

25. Yamaguchi, T., Kimura, Y., and Hirota, N. (1998) "Solvation state selective excitation in resonance Raman spectroscopy. I. Experimental study on the C=N and the C=O stretching modes of phenol blue." *J. Chem. Phys.* 109, 9075-9083.
26. Yamaguchi, T., Kimura, Y., and Hirota, N. (1998) "Solvation state selective excitation in resonance Raman spectroscopy. II. Theoretical calculation." *J. Chem. Phys.* 109, 9084-9095.
27. Matubayasi, N., Wakai, C., and Nakahara, M. (1998) "NMR Study of Water Structure in Supercritical Conditions." *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7, 1112-1114.
28. Tannah, T., Enomoto, H., Wakai, C., and Nakahara, M. (1998) "Supercritical Water Cracking and Washing of Used Polymer." *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7, 1429-1431.
29. Kajimoto, O., (1999) "Solvation in supercritical fluids: Its effects on energy transfer and chemical reactions," *Chem. Rev.*, 99, 355-389.
30. Yamaguchi, T., Kimura, Y., and Hirota, N. (1999) "The role of the attractive and the repulsive interactions in the nonpolar solvation dynamics in simple fluids from the gas-like to the liquid-like densities." *J. Chem. Phys.* 111, 4169-4185.
31. Kimura, Y., and Hirota, N. (1999) "Effect of solvent density and species on static and dynamic fluorescence Stokes shifts of Coumarin 153" *J. Chem. Phys.* 111, 5474-5484.
32. Kimura, Y., Yamaguchi, T., and Hirota, N. (1999) "Vibrational energy relaxation rates in the S₂ state of azulene in nitrogen and carbon dioxide." *Chem. Phys. Lett.* 303, 223-228.
33. Ooe, H., Kimura, Y., Terazima, M., and Hirota, N. (1999) "Photo-dissociation quantum yield of iodine in the low-, medium-, and high-density fluids studied by the transient grating method." *J. Phys. Chem. A*, 103, 7730-7741.
34. Matubayasi, N., Wakai, C., and Nakahara, M., (1999) "Structural Study of Supercritical Water. II. Computer simulations" *J. Chem. Phys.*, 110, 8000-8011.
35. Tsujino, Y., Wakai, C., Matubayasi, N., and Nakahara, N., (1999) "Noncatalytic Cannizzaro-type Reaction of Formaldehyde in Hot Water," *Chem. Lett.*, 287-288.
36. Yamasaki, Y., Enomoto, H., Yamasaki, N., and Nakahara, M. (1999) "Methanol Formation from Dichloromethane under Hydrothermal Conditions" *Chem. Lett.* 1999, 83-84.
37. Matubayasi, N. and Nakahara, M. (1999) "Reversible Molecular Dynamics for Rigid Bodies and Hybrid Monte Carlo" *J. Chem. Phys.*, 110, 3291.
38. Shigeta, T., and Nitta, T., (1999) "Monte Carlo Simulation Study of Entrainer Effect on Distribution Equilibrium between Supercritical Fluids and Slitpores," *J. Chem. Eng. Japan*, 32, 150-152.
39. Furukawa, F., Sugahara, T., and Nitta, T., (1999) "Nonequilibrium MD Studies on Gas Permeation through Carbon Membranes with Belt-like Heterogeneous Surfaces," *J. Chem. Eng. Japan*, 32, 223-228.
40. 中原勝、「超臨界水の基礎と高分子化学への応用」 *Cellulose Commun.*, 6, 60-66 (1999)。
41. 中原勝、松林伸幸、「超臨界水の構造と物性」、*電気化学と工業物理化学*, 67, 988-993 (1999)。
42. 梶本興重、「超臨界流体をミクロに見る」、*現代化学*, No.3, 25-31 (1999)。
43. Mukoyama A. and Yoshimura, Y. (1999) "Shear viscosity of a fluid composed of infinitely-thin hard needles" *Molecular Simulation*, 21, 367.
44. Yoshimura, Y. (1999) "Molecular association in a one-dimensional square-well fluid" *J. Phys. Soc. Jpn.* 68, 1917-1931.

45. Yoshimura, Y. (1998) "Mean force acting on a thin hard needle in a hard disk fluid." *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 890-898 .
46. 古川信一、村上義則、新田友茂:非平衡分子動力学法を用いた無機膜の気体透過挙動の研究、化学工学会「膜工学特別」研究会編:「化学工学シンポジウムシリーズ 66:膜工学の新しい挑戦-1998」110-114 (1999)。
47. 網田富士嗣、梶本興亜「高圧力実験装置入門」高圧力の化学と技術、9 (4), 308-313 (1999)
48. 梶本興亜、「超臨界流体をミクロに見る」、現代化学、No.3: 25-31 (1999)。
49. Hara, K., Ito, N., and Kajimoto, O. (1999) "High pressure studies of the Kramers turnover behavior for the excited state isomerization of 2-alkenylanthracene in alkane." *J. Chem. Phys.*, 110(3), 1662-1668.
50. Ito, N., Kajimoto, O., and Hara, K. (2000) "Picosecond time-resolved fluorescence depolarization of p-terphenyl at high pressures," *Chem. Phys. Lett.* 318, 118-124.
51. Fujiwara, T., Egashira, K., Ohshima, Y., and Kajimoto, O. (2000) "Effects of a solvent molecule on the torsional potential of 9,9'-bianthryl," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 1365-1373.
52. Mitsui, M., Ohshima, Y., Ishiuchi, S., Sakai, M. and Fujii, M. (2000) "Structural characterization of the acridine-(H₂O)_n (n =1-3) clusters by fluorescence-detected infrared spectroscopy." *Chem. Phys. Lett.* 317, 211-219.
53. Takahashi, H., Hori, T., Wakabayashi, T., and Nitta, T., (2000) "A Density Functional Study for Hydrogen Bond Energy by Employing Real Space Grids," *Chemistry Letters*, 222-223.
54. Takebayashi, Y., Kimura, Y., and Ohba, M. (2000) "Density dependence of solvation properties in polar dumbbell fluids from gaseous to liquid densities" *J. Chem. Phys.* 112, 4662-4675.
55. Kimura, Y., Yamaguchi, T., and Hirota, N. (2000) "Photo-excitation dynamics of Phenol Blue." *PCCP*, 2, 1415-1420.
56. Yoshimura, Y. (2000) "Solvophobic interaction between hard spheres in a square-well fluid", *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 1084-1092
57. Fujiwara, T., Fujimura, Y., and Kajimoto, O. (2000). "9,9'-bianthryl and its van der Waals complexes studied by rotational coherence spectroscopy: Structure and excited state dynamics." *J. Chem. Phys.*, 113(24), 11109-11126.
58. Kometani, N., Nakajima, H., Asami, K., Yonezawa, Y., and Kajimoto, O. (2000). "Luminescence properties of the mixed J-aggregate of two kinds of cyanine dyes in layer-by-layer alternate assemblies." *J. Phys. Chem. B*, 104(41), 9630-9637.
59. Tsurumaki, H., Fujimura, Y., and Kajimoto, O. (2000). "Stereodynamics of the reactions of O(³P) with saturated hydrocarbons: The dependences on the collision energy and the structural features of hydrocarbons." *J. Chem. Phys.*, 112(19), 8338-8346.
60. Yoshimura, Y. (2000) "Solvophobic interaction between hard spheres in square-well fluid" *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 1084-1092.
61. Mitsui, M. and Ohshima, Y., (2000). "Structure and dynamics of 9(10H)-acridone and its hydrated clusters. I. Electronic spectroscopy." *J. Phys. Chem. A*, 104, 8638-8648.
62. Mitsui, M. Ohshima, Y. and Kajimoto, O. (2000) "Structure and dynamics of 9(10H)-acridone and its hydrated clusters. III. Microscopic solvation effects on nonradiative dynamics" *J. Phys. Chem. A*, 104, 8660-8670.
63. Kitahama, Y., Kimura, Y., and Hirota, N. (2000) "An analysis of S-T₀ mixing polarization of

- CIDEP in terms of the Lennard-Jones fluids: 1-hydroxy-1-methylethyl radical in 2-propanol”Bull. Chem. Soc. Jpn. 73, 851-859.
64. Yamaguchi, T., Kimura, Y., and Hirota, N. (2000). “Vibrational energy relaxation of azulene in the S2 state. I: Solvent species dependence.” J. Chem. Phys. 113, 2772-2783.
 65. Yamaguchi, T. and Kimura, Y. (2000). “Effects of the Solute-Solvent and Solvent-Solvent Attractive Interactions on the Solute Diffusion” Mol. Phys. 98, 1553- 1563.
 66. Saga, S., Kimura, Y., Hirota, N. and Terazima, M. (2000). “Photo-thermalization processes of charge transfer complexes in liquids studied by the transient grating method” Chem. Phys. Lett. 332, 496-502.
 67. Wakai C, Saito H, Matubayasi N, and Nakahara M. (2000). “Tumbling and Spinning Diffusions of Acetonitrile in Water and Organic Solvents” J. Chem. Phys., 112, 1462-1473.
 68. Matubayasi, N. and Nakahara, M. (2000) “Super- and Subcritical Hydration of Nonpolar Solutes. I. Thermodynamics of Hydration” J. Chem. Phys., 112, 8089-8109.
 69. Sato, H., Matubayasi, N., Nakahara, M., and Hirata, F. (2000). “Which Carbon Oxide is More Soluble? Ab Initio Study on Carbon Monoxide and Carbon Dioxide in Aqueous Solution” Chem. Phys. Lett., 323, 257-262.
 70. Matubayasi, N. and Nakahara, M. (2000) “Theory of Solutions in the Energetic Representation. I. Formulation” J. Chem. Phys., 113, 6070-6081.
 71. Matubayasi, N. and Nakahara, M. (2000) “Association and Dissociation of Nonpolar Solutes in Super- and Subcritical Water” J. Phys. Chem. B, 104, 10352-10358.
 72. 松林伸幸、中尾奈穂子、中原 勝:「超臨界水の動的構造解析、高圧力の科学と技術、10, 283-289 (2000)。
 73. Bossev, D.P. Matsumoto, M. and Nakahara, M.(2000) “¹⁹F NMR Study of Molecular Aggregation of Lithium Perfluorooctylsulfonate in Water at Temperatures from 30 to 250 °C” J. Phys. Chem. B, 104, 155-158.
 74. Ibuki, K., Ueno, M., and Nakahara, M. (2000) “Analysis of Concentration Dependences of Electrical Conductances for 1:1 Electrolytes in Sub- and Supercritical Water” J. Phys. Chem. B, 104, 5139-5150.
 75. Yonezawa, T., Toshima, N., Wakai, C., Nakahara, M., Nishinaka, M., Tominaga, T., and Nomura, H. (2000) “Structure of Monoalkyl-monocationic Surfactants on the Microscopic Three-dimensional Platinum Surface in Water” Colloids and Surfaces A, 169, 35-45.
 76. Shibata, T., Matsuoka, T., Koda, S., Nomura, H., Wakai, C., and Nakahara, M. (2000) “Effects of the Addition of a Diluent on the Translational and Reorientational Molecular Motions in 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl” J. Mol. Liquids, 85, 219-227.
 77. Watanabe, H., Sato, T., Osaki, K., Matsumoto, M., Bossev, D.P., McNamee, C.E., and Nakahara, M. (2000) “Linear Viscoelastic Behavior for Perfluorooctyl Sulfonate Micelles: Effects of Counterion” Rheologica Acta, 39, 110-121.
 78. Matsumoto, M., McNamee, C.E., Bossev, D.P., Nakahara, M., and Ogawa, T. (2000) “Structure of Salted-out, Solubilized Micelles and Microemulsions on the Perfluorinated Anionic Surfactant Tetraethylammonium Perfluorooctyl Sulfonate Studied by Cryogenic Transmission Electron Microscopy,” Colloid. Polym. Sci., 278, 619-628.
 79. Yamasaki, Y., Enomoto, H., Yamasaki, N., and Nakahara, M.(2000) “NMR Study of Hydrothermal Reactions of Dichloromethane with and without Alkali” Bull.Chem. Soc. Jpn.,

- 73, 2687-2693.
80. Yamaguchi, T. and Kimura, Y. (2001). "Non-Gaussian dynamics of a hard-sphere gas" *J. Chem. Phys.*, 114, 3029-3034.
 81. Akagi, H. Tsurumaki, H., Fujimura Y., and Kajimoto, O. (2001) "Product State Distribution and Stereodynamics of the $O(^1D) + N_2O$ Reaction" *Z. Phys. Chem.*, 215 (9), 1137-1149.
 82. Amita, F., Okada, K., Oka, H., and Kajimoto, O. (2001) "A High-Temperature High-Pressure Optical Cell for General-Purpose Spectrometers Designed for Supercritical Water Experiment" *Rev. Sci. Instrum.*, 72 (9), 3605-3609.
 83. Iimori, T. and Ohshima, Y. (2001). "Size reassignments of the S_1-S_0 vibronic spectra of benzene clusters." *J. Chem. Phys.* 114, 2867-2870
 84. Egashira, K., Ohshima, Y., and Kajimoto, O. (2001). "Structural characterization of 9-cyanoanthracene-(Ar)_n (n=0-3) by rotational coherence spectroscopy." *J. Phys. Chem. A*, 105, 1131-1139.
 85. Egashira, K., Ohshima, Y. and Kajimoto, O. (2001) "Structural characterization of 9-cyanoanthracene-water by rotational coherence spectroscopy." *Chem. Phys. Lett.* 334, 285-292.
 86. Matubayasi, N., Nakao, N., and Nakahara, M. (2001) "Structural Study of Supercritical Water III. Rotational Dynamics" *J. Chem. Phys.* 114, 4107-4115.
 87. Takahashi, T., Hori, T., Wakabayashi, T. and Nitta, T. (2001) "Real Space Ab Initio Molecular Dynamics Simulations for the Reactions of OH Radical/OH Anion with Formaldehyde" *J. Phys. Chem. A*, 105, 4351-4358.
 88. 堀拓実、高橋英明、新田友茂 (2001) 「実空間差分法による非周期系第一原理分子動力学法の開発とその応用－塩化メチルと水酸化物イオンのSN2反応－」 *JCPE Journal*, 13, 21-28.
 89. Yamaguchi, T., Kimura, Y., and Nakahara, M. (2002) "Study of Nonpolar Solvation Dynamics in Supercritical Lennard-Jones Fluids in terms of the Solvent Dynamic Structure Factor" *J. Phys. Chem. B*, 106, 9126-9134.
 90. Kiyohara, K., Kimura, Y., Takebayashi, Y., Hirota, N., and Ohta, K. (2002) "Density Dependence of the Optical Kerr Effect of Linear Molecules" *J. Chem. Phys.*, 117, 9867-9875.
 91. Miyata, R., Kimura, Y., and Terazima, M. (2002) "Intermolecular Energy Transfer from the Photo-excited molecule to solvent: Malachite Green" *Chem. Phys. Lett.*, 365, 406-412.
 92. Takahashi, H., Hisaoka S., and Nitta, T. (2002) "Ethanol Oxidation Reactions Catalyzed by Water Molecules: $CH_3CH_2OH + nH_2O \rightarrow CH_3CHO + H_2 + nH_2O$ (n=0, 1, 2)" *Chem. Phys. Lett.*, 363, 80-86.
 93. Hori, T., Takahashi, H., and Nitta, T. (2002) "Hybrid QM/MM Molecular Dynamics Simulations for an Ionic S_N2 Reaction in the Supercritical Water: $OH^- + CH_3Cl \rightarrow CH_3OH + Cl^-$ " *J. Comp. Chem.* 24, 209-221.
 94. Matsubayashi N. and Nakahara M. (2002) "Theory of Solutions in the Energy Representation. II. Functional for the Chemical Potential" *J. Chem Phys.* 117(8) 3605-3616.
 95. Ibuki K., Ueno M., and Nakahara M. (2002) "Reliability and Limitations of the Hubbard-Onsager Continuum Dielectric Friction Theory for Limiting Ionic Mobility in Sub- and Supercritical Water" *J. Mol. Liquids.* 98-99, 129-144.
 96. Yamaguchi T., Kimura Y., and Nakahara M. (2002) "Study of Nonpolar Solvation Dynamics in

- Supercritical Lennard-Jones Fluids in Terms of the Solvent Dynamic Structure Factor” J. Phys. Chem. B106 (35) 9126-9134.
97. Matubayasi N. 「超臨界水の構造・ダイナミクス・反応」高圧力の科学と技術、12(2), 159-166 (2002)。
 98. Oka, H., Yamago, S., Yoshida, J., and Kajimoto, O. (2002) “Evidence for Hydroxide Ion Catalytic Pathway in Ester Hydrolysis in Supercritical Water” Angew. Chem. Int. Ed., 41, 623-625.
 99. Sekiguchi, K., Shimojima, A., and Kajimoto, O. (2002) “Intramolecular and intermolecular vibrational energy relaxation of CH₂I₂ dissolved in supercritical fluid” Chem. Phys. Lett., 356, 64-90.
 100. Sekiguchi, K., Shimojima, A. and Kajimoto, O. (2003) “Intramolecular vibrational redistribution of CH₂I₂ dissolved in supercritical Xe” Chem. Phys. Lett., in press.
 101. Arita, T., Nakahara, K., Nagami, K., and Kajimoto, O. (2003) “Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst” Tetrahedron. Lett, in press.
 102. Oka, H. and Kajimoto, O. (2003) “UV absorption solvatochromic shift of 4-nitroaniline in supercritical water” PCCP, in press.
 103. Arita, T. and Kajimoto O. (2003) “ Formation and decay of a vinyl cation in supercritical CF₃H” J. Phys. Chem., in press.

(2) 特許出願

- 1) 網田富士嗣・梶本興亜
“超臨界流体生成用加熱装置”
(特許第 3337438 号)
- 2) 網田富士嗣・梶本興亜
“高温・高圧状態の試料を測定可能とする流通型試料保持装置”
(特願 2000-260937)
- 3) 梶本興亜・網田富士嗣・江口剛史・池田武義
“強磁場内測定用高温高圧試料管の押し付け連結シール構造”
(特願 2001-271135)
- 4) 梶本興亜・中原光一・永見憲三・小廣和哉
“水素の製造方法”
(特願 2002-111176)
- 5) 梶本興亜・中原光一・永見憲三・小廣和哉
“カルボニル化合物の新規な製造方法”
(特願 2002-111177)

(3) 新聞掲報道

岡 博之

化学工業日報・科学技術面 「超臨界水中のエステル 塩基触媒反応で加水分解」 2001

年6月25日

(4) その他特記事項

木村佳文 平成11年3月 日本化学会進歩賞受賞

吉田潤一 平成13年3月 日本化学会学術賞受賞

松林伸幸 平成13年5月 The International Association for the Properties of Water and
Steam (国際水・蒸気性質協会) Helmholtz Award 受賞

松林伸幸 平成13年11月 日本高圧力学会奨励賞受賞

山子 茂 平成14年2月 有機合成化学奨励賞受賞