

解 説

アルコール-水混合系における水素結合能の
ラマン分光法による評価木村 佳文^{a,b}, 岡本 康孝^a, 柴 まいき^b, 藤井 香里^b^a 同志社大学 大学院理工学研究科 応用化学専攻^b 同志社大学 理工学部 機能分子・生命化学科

(受取日: 2022 年 7 月 7 日, 受理日: 2022 年 8 月 12 日)

Evaluation of Hydrogen-bonding Ability of Alcohols
and Their Mixtures with WaterYoshifumi Kimura^{a,b}, Yasutaka Okamoto^a, Maiki Shiba^b, and Kaori Fujii^b^a Department of Applied Chemistry,
Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University^b Department of Molecular Chemistry and Biochemistry,
Faculty of Science and Engineering, Doshisha University

(Received July 7, 2022; Accepted Aug. 12, 2022)

Raman spectroscopy has been applied to study the hydrogen-bonding donating and accepting abilities of supercritical alcohols and their mixtures with water. The hydrogen-bonding donating ability was evaluated by the Raman shift of C=O stretching vibration of benzophenone. The hydrogen-bonding accepting ability was evaluated by the Raman shift of NH₂ stretching vibration of p-nitroaniline. The solvent density dependences of these two properties were similar to each other, and even near the critical density of the solvent, the solvent shows substantial hydrogen-bonding abilities. The effect of water, however, was opposite for these two cases. The addition of water strengthened the hydrogen-bonding donating ability of the solvent, while the addition of water weakened the hydrogen-bonding accepting ability of the solvent. Molecular dynamics simulation was performed to evaluate the hydrogen-bonding between pNA and solvent, and the selective solvation was discussed.

Keywords: supercritical water, supercritical alcohol, hydrogen-bonding, Raman spectroscopy

1. はじめに

超臨界水に代表される水素結合性の高温高压の流体においては、常温常圧の液体とは異なる誘電率や水素結合性が、特徴的な溶媒機能をもたらしていると考えられている。^{1,2)} これまでにバルクの溶媒物性については、誘電測定やNMR分光法、ラマン分光法など種々の実験によって誘電率の温度、圧力変化や水素結合特性などが詳細に調べられてきた。³⁻⁸⁾ その結果、例えば超臨界水において臨界点近傍においても有意な溶媒分子間の水素結合が存在することなどが明らかにされてきた。一方でこれらの流体を溶媒として考えた場合、溶質分子に対してどのような水素結合能を示すかを明らかにすることは、反応のデザインを考える際に重要となる。一般に溶媒の水素結合にかかわる指標には、Kamlet-Taft の α や β に代表される溶媒の水素結合供与能や受容能があげられる。^{9,10)} Table 1 に常温常圧での水、メタノール、エタノールの水素結合に関するパラメーターを示す。

Table 1 Hydrogen-bonding parameters.⁹⁾

Solvent	α	AN	β	DN
H ₂ O	1.17	54.8	0.47	17.1
CH ₃ OH	0.98	41.5	0.66	19.0
C ₂ H ₅ OH	0.86	37.1	0.75	20.0

表に示すように水は水素結合供与能 α がアルコールに比べて大きい。一方水素結合受容能 β はアルコールのほうが大きくアルキル鎖が伸びるにつれて大きくなる傾向がみられる。表中のアクセプター数 (Acceptor number, AN) とドナー数 (Donor number, DN) は溶質の電子を受容する、もしくは溶質に電子を供与する性質を表す溶媒の指標であり、水素結合供与性あるいは受容性と相関があるパラメーターである。⁹⁾ 表中の物質においては AN と α , また DN と β はよ

い相関を示すことが分かる。これらの水素結合のパラメーターが超臨界条件下でどのように変化するかを知ることができれば、溶媒機能の重要な指針を与えることができる。

α や β の溶媒とパラメーターは特定の色素の吸収スペクトルの変化から求める方法が一般的である。⁹⁾ 典型的には、*p*-ニトロアニリン、*p*-ジエチルアミノニトロアニリン、アニソールや Reichert Dye などの色素が用いられる。しかしながらこれらの色素は超臨界水やアルコールで不安定であったり不溶であったりすることがしばしば生じ、¹¹⁾ 広い密度領域にわたって吸収スペクトルから水素結合能を調べることが困難であった。

我々の研究グループでは振動スペクトルからより直接的に水素結合の強さが評価できないかどうか検討を進めてきた。例えばカルボニル基の振動数は水素結合供与性（電子受容性）の溶媒中では低振動シフトする。我々はジフェニルシクロプロペノンやベンゾフェノン(BP)の C=O 伸縮振動の振動数が溶媒の AN と線形の相関を示すことを見出した。¹²⁻¹⁴⁾ 一方で、アミノベンゾニトリルや *p*-ニトロアニリン (pNA) のような芳香環に NH₂ 基がついた分子の NH₂ 伸縮振動の振動数は溶媒の水素結合受容能 (β) と相関がある。¹⁵⁾ Fig.1 にこれらの分子の構造を示す。

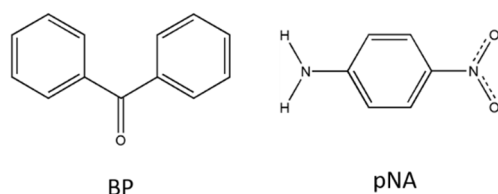


Fig.1 Molecular structure of BP and pNA.

このような特徴を活用し超臨界アルコール中でも比較的稳定なベンゾフェノン (BP) と *p*-ニトロアニリン (pNA) を用いて、高温高压のアルコールやアルコール-水混合系の水素結合特性の評価を進めてきた。¹⁶⁻¹⁸⁾ 本稿では、純粋な超臨界メタノールおよびエタノール中での水素結合受容能、供与能の結果とあわせて、水とメタノールの混合系について同様の評価をおこなった結果を紹介する。

2. 実験手法

ラマンスペクトルの測定には、流通型の高圧セルを用いた。Fig.2 に実験装置の概略図を示す。¹⁹⁾

超臨界水は金属腐食性が高いので、セル本体は Hastelloy 合金で作成した。光学窓は二方向で、ラマンスペクトルはラマンプローブ用レーザー光 (Nd:YAG レーザー, 532 nm, 150 mW) を入射した背面側からの散乱をミラーで集め、60 cm の分光器 (Jobin-Yvon T64000) に集光して CCD カメラ

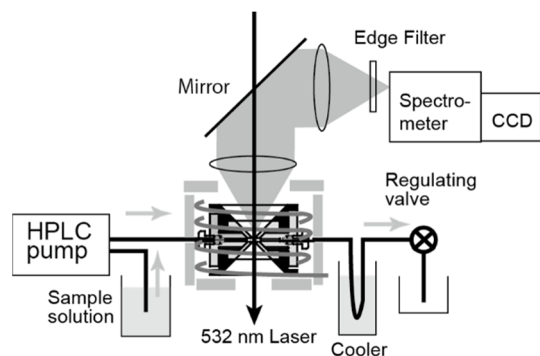


Fig.2 Schematic illustration of the high-temperature and high-pressure Raman measurement system.

(Princeton, Spec10) で測定した。セルの光学窓は石英もしくはサファイアガラスを用い、金箔で面シールをして本体に取り付けた。セル内の温度は熱電対によってモニターし、セル本体のまわりにとりつけたシーヒータによって温度制御をおこなった。溶液はプランジャーポンプによって加圧送液し、セルを通ったのち、排圧弁によって圧力制御を行った。温度、圧力は典型的には $\pm 1^\circ\text{C}$, $\pm 0.3\text{ MPa}$ で制御した。BP は最大で 100 mM の濃度で実験を行い、pNA は 50 mM の濃度での測定を行った。

水、メタノール、エタノールおよびこれらのアルコールの水との混合系の臨界定数を Table 2 に示す。混合系ではモル分率でアルコール：水が 4 : 1 および 1 : 1 の系で測定を行った。圧力としては 40 MPa 以下、温度は 670 K 以下の領域で測定を行った。以後溶媒の密度は臨界密度で規格化した換算密度 ($\rho_r = \rho/\rho_c$) をもっぱら使用する。純溶媒ならびに混合溶媒の密度は溶質の影響はないものと仮定し、実測の温度・圧力から、純溶媒の値を参照して密度を求めた。²⁰⁻²⁴⁾

Table 2 Critical constants of solvents used in this work.²⁴⁾

Solvent	T_c / K	P_c / MPa	ρ_c / kg m ⁻³
H ₂ O	647	22.1	322
CH ₃ OH	513	8.10	280
CH ₃ OH: H ₂ O=4:1	533	10.2	286
CH ₃ OH: H ₂ O=1:1	565	13.5	292
C ₂ H ₅ OH	514	6.13	276
C ₂ H ₅ OH: H ₂ O=4:1	530	7.9	280
C ₂ H ₅ OH: H ₂ O=1:1	556	10.9	282

3. 水素結合供与性

C=O 伸縮振動は水素結合によって低振動数にシフトすることがよく知られているが、我々はベンゾフェノンの C=O 伸縮振動の振動数は溶媒の電子受容性（水素結合供与性）と線形の相関があることを見出した。¹⁴⁾ Fig.3(a)に種々の液体中で測定した BP のラマンスペクトルを示す。

BP の C=O 伸縮振動はシクロヘキサン中では単一の振動バンドとして 1666 cm⁻¹ 付近に現れるが、溶媒の水素結合性を大きくしていくと低振動数側にシフトしていく様子がわかる。1600 cm⁻¹ に現れるバンドはベンゼン環の伸縮振動にかかわるモードであり、あまり溶媒依存性を示さない。アルコール中では C=O 伸縮振動バンドが二つに分かれるが、低振動側のバンドが強く水素結合したバンドをあらわしているものと考えられる。このピーク位置 (ν_{CO}) を溶媒の AN と相関をとると、Fig.3(b)に示すように良い線形の相関を示す。

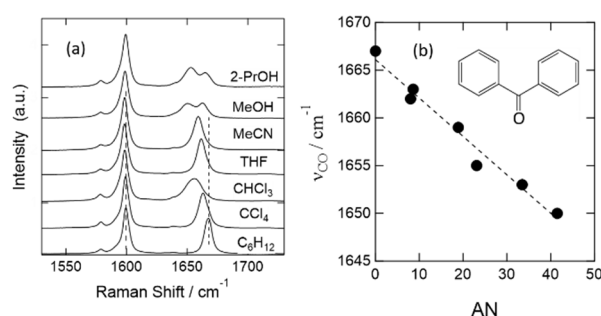


Fig.3 (a) Raman spectra of BP in various solvents under ambient condition. (b) Correlation between ν_{CO} and AN.

この性質を利用して、超臨界域でのアルコールおよびアルコール-水混合系の水素結合特性を検討した。**Fig.4**に示すのはメタノール水混合系におけるラマンスペクトルの温度、圧力依存性である。

メタノール-水混合系ではC=O伸縮振動はメタノールで見られたように分裂は示さず、単一のバンドとして観測された。図に示すように、温度をあげ、溶媒密度が下がっていくと、C=O伸縮バンドが高振動数側にシフトしていく様子が分かる。一方でC=C伸縮は若干低振動数にシフトしているように見える。純粋なアルコール中でのスペクトルも類似した温度、圧力変化を示した。¹⁸⁾ 常温常圧では二本に分裂したバンドが温度上昇とともに一本になり、高振動側にシフトしていく。

C=O伸縮振動のピーク位置を溶媒の換算密度に対してプロットした結果を**Fig.5**に示す。

気相領域から密度増加にともなって急激に振動数が減少し、臨界密度付近でその依存性が一旦小さくなった後、ふたたび高密度領域で振動数が減っていく様子が観測された。混合溶媒の結果をみると、臨界密度付近で同じ換算密度と比較すると水の混合比が大きくなるほどシフトが大きくなる傾向が明らかとなった。エタノールでも類似の結果が得られた。この結果は、水のANや α はメタノールやエタノールよりも大きな値を持つことが要因であると推測される。

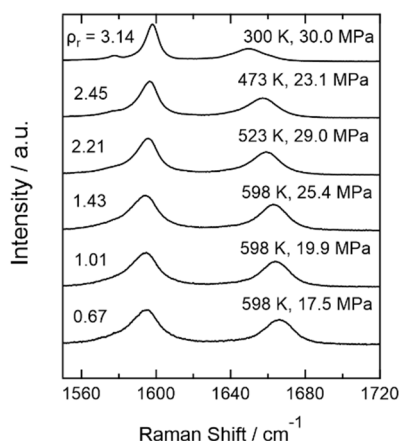


Fig.4 Raman spectra of BP in the mixture of water and methanol ($x_w = 0.5$) at different pressures and temperatures. Each spectrum is vertically shifted for the clarity.

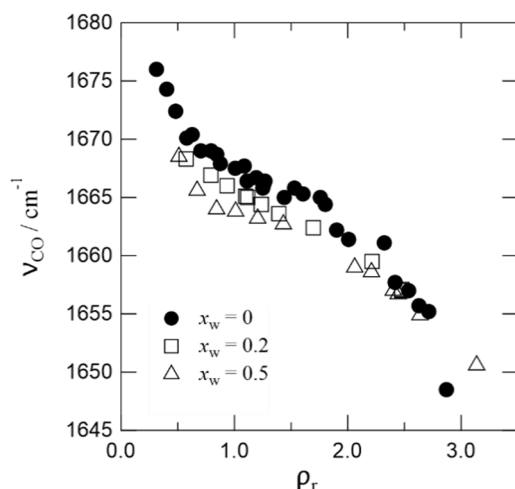


Fig.5 Solvent density dependence of ν_{CO} of BP in methanol ($x_w = 0$),¹⁸⁾ and the mixtures of water and methanol ($x_w = 0.2$, or 0.5).

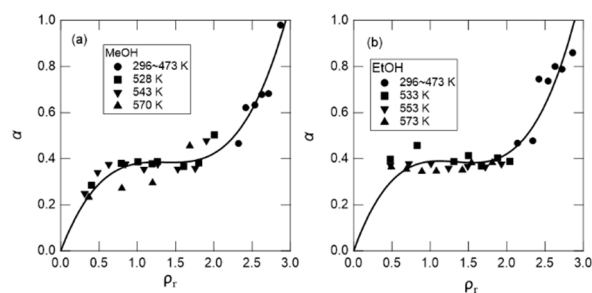


Fig.6 Solvent density dependence of α of (a) methanol and (b) ethanol determined from ν_{CO} of BP.

すなわち、メタノールの代わりに水素結合供与能の大きい水分子がC=Oに配位することにより、より大きなシフトが観測されたのではないかと考えられる。この結果は次に示すpNAの結果と対照的である。

これらの結果から、溶媒の水素結合能を密度や混合比の関数としてパラメータ化できると便利である。純メタノールおよびエタノールのANの密度変化については、超臨界シクロヘキサン中でのC=O伸縮振動の値を基準として評価をおこなった。¹⁶⁾ ここではアルコール中では、ANと α の間に線形の相関があると仮定して、ANの値を α に換算してプロットした結果を**Fig.6**に示す。

すべてのデータをまとめると、近似的に次式で表現できる。

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{MeOH}}(\rho_r) &= 0.8605\rho_r - 0.6389\rho_r^2 + 0.1572\rho_r^3 \\ \alpha_{\text{EtOH}}(\rho_r) &= 0.9167\rho_r - 0.7048\rho_r^2 + 0.1758\rho_r^3\end{aligned}$$

この結果によると、臨界密度付近でも常温常圧の半分程度の水素結合供与能を持っていることが分かった。一方で混合溶媒については、現時点では測定点の数などの問題があり、未だパラメータ化できておらず今後の課題である。

4. 水素結合受容性

OH伸縮振動は水素結合によって低振動数にシフトすることがよく知られているが、pNAのNH₂伸縮振動も同様に溶媒との水素結合によってシフトする。**Fig.7(a)**に種々の液体中で測定したpNAのラマンスペクトルを示す。

pNAのNH₂伸縮振動領域にはふたつのバンドが観測される。このうち低振動側のバンドは、高振動数側のバンドが溶媒効果などで高振動数側にシフトするにつれ弱くなるため、このバンドは倍音とのカップリングにより生じるバンドであると考えている。¹⁶⁾ 高振動側のバンドは溶媒によって大きくシフトすることが図よりわかる。このピーク位置を溶媒の β 値と相関をとると、**Fig.7(b)**に示すように良い線形の相関を示す。

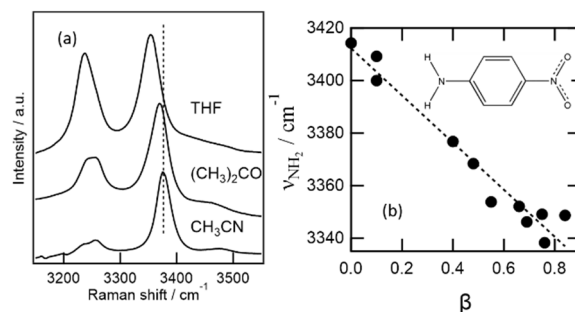


Fig.7 (a) Raman spectra of pNA in various solvents around NH₂ vibrational region. (b) Correlation between ν_{NH_2} and β .

この性質を利用して、超臨界域でのアルコールおよびアルコール-水混合系の水素結合特性を検討した。**Fig.8**に示すのはメタノール-水混合系におけるラマンスペクトルの温度、圧力依存性である。

常温常圧では二つに分裂したバンドが観測されるが、低振動数側のバンドは高温高压で消失する。高振動数側のバンドは、温度を上げ、溶媒の密度が下がっていくと、高振動数側にシフトしていく様子が観測される。このシフトから溶媒の水素結合受容性の変化が分かる。**Fig.9**にこのピーク振動数が溶媒の密度に対してどのように変化するかを示す。図にはラマン振動数以外に、NMRの実験から求めた溶媒分子間の水素結合の割合(η ; 常温常圧の値を1とする)も同時に示してある。

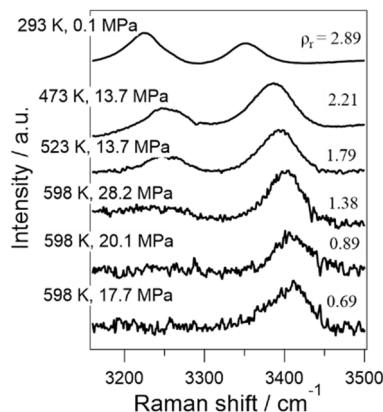


Fig.8 Raman spectra of pNA in the mixture of water and methanol ($x_w = 0.2$) at different pressures and temperatures. Each spectrum is vertically shifted for the clarity.

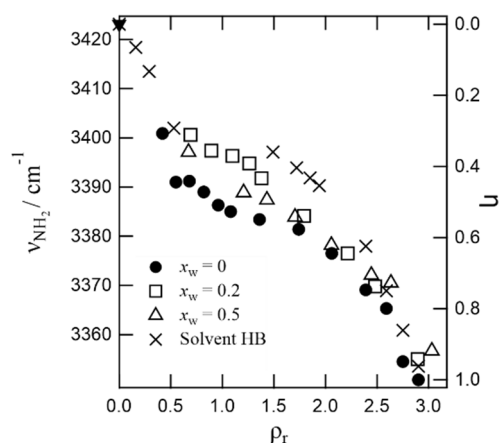


Fig.9 Solvent density dependence of ν_{NH_2} of pNA in methanol ($x_w = 0$),¹⁴⁾ and the mixtures of water and methanol ($x_w = 0.2$, or 0.5). The value at $\rho_r = 0$ is ν_{NH_2} of ABN at vapor. The extent of the solvent hydrogen bonding (η) determined by NMR⁶⁾ is also plotted (x).

基準となる換算密度ゼロにおける振動数は、蒸気圧のpNAでの振動数により評価できるが、実際にはpNAは高温で燃焼してしまったため、代わりにp-アミノベンズニトリルの蒸気圧下での測定により求めたNH₂伸縮振動の振動数で代用した。¹⁶⁾ 図に示されるように、純溶媒では気相から臨界密度の半分ぐらいの領域にかけて急激に低振動数にシフトしたのち、臨界密度付近ではその変化が小さくなり、高密度領域では振動数が再び大きく減少することがわかる。

NMRから評価された純溶媒での水素結合数の変化(η)と比較すると、溶質溶媒間の水素結合の方が低密度領域での変化が非常に大きいことがわかる。一方で、メタノール-水混合溶媒のシフトを純溶媒の値と同じ換算密度で比較すると混合溶媒のほうが高振動数側にシフトしていることがわかる。エタノールでも同様の結果が得られた。残念ながらpNAの水中でのNH₂伸縮振動は信号が弱く測定でなかったため、直接の比較はできないが、常温常圧では水のほうが β が小さい(**Table 1**)ため、水と混ざることによってシフトが小さくなることが考えられる。この点は、先のBPの結果と対照的である。

ここで、先のBPの系で行ったように、NH₂振動数を経験的な溶媒の水素結合受容能 β で表現できると便利である。ここでは単純に気相からの振動数シフトと β との間に線形の相関があると仮定した。すなわち常温常圧での既報の β の値と $\rho_r = 0$ での β の値を0として両者をつなぐ曲線を多項式でフィッティングした。**Fig.10**に純粋なメタノールおよびエタノール中での結果を示す。超臨界領域でのメタノールとエタノールの β の値は近似的に次式で表される。

$$\begin{aligned}\beta_{\text{MeOH}}(\rho_r) &= 0.744\rho_r - 0.569\rho_r^2 + 0.183\rho_r^3 - 0.0166\rho_r^4 \\ \beta_{\text{EtOH}}(\rho_r) &= 0.867\rho_r - 0.660\rho_r^2 + 0.225\rho_r^3 - 0.0243\rho_r^4\end{aligned}$$

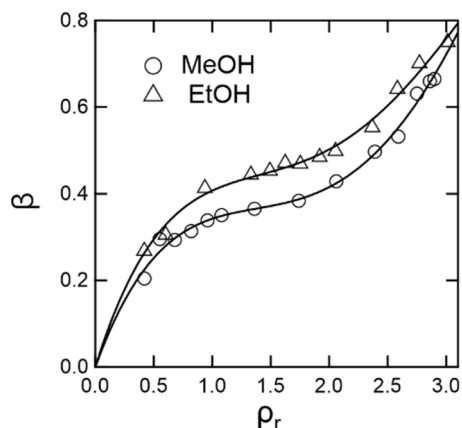


Fig.10 Solvent density dependence of β of methanol and ethanol determined from ν_{NH_2} of pNA.

Fig.10に示されるように今回の評価では臨界密度近傍でも十分に大きな水素結合受容能を示すことが分かる。混合系においても同様の評価を行えば、多少小さな値になるにしても同様の傾向が得られる。混合系において、実際に水素結合の数と振動数シフトが相関しているかどうかを確認するために、分子動力学計算を行ったのでその結果を次に示す。

5. 分子動力学計算との比較

分子動力学計算はGromacs 2018.7を利用して、^{25,26)}ポテンシャルモデルにOPLS-AAを用いた系で計算をおこなった。²⁷⁻²⁹⁾ただし水にはSPCEを用いた。³⁰⁾pNA分子1個に対して溶媒分子の数を合計600個(モル分率の比で分配する)にし、初期配置から平衡化作業を行ったのち、NVTアンサンブルを用いて実験に対応する温度、密度条件で、1 fsステップで500 nsのランを行い、NH₂基の周りの溶媒の水素結合数の評価を行った。具体的にはドナーとしてpNAのNH₂基のH原子、アクセプターとしてアルコール(メタノール、エタノール)のO原子あるいは水のO原子をHO間の距離が0.35 nm以下、NHとNOのなす角度が30°以下である分子の数を数えた。²⁵⁾

Fig.11 に典型的な動径分布関数の図を示す。図には pNA の NH₂ 基の H とメタノールの O の間の動径分布関数 ($g_{\text{HO}}^{\text{pNA-MeOH}}$) と、pNA の NH₂ 基の H と水の O の間の動径分布関数 ($g_{\text{HO}}^{\text{pNA-H}_2\text{O}}$) を水のモル分率を変化させたときの動径分布関数の変化を、高密度の場合((a),(c))と中密度 (臨界密度近傍) の場合((b),(d))でプロットしてある。

図に示されるように、距離が 0.2 nm のところに水素結合に由来すると考えられるピークが存在する。メタノールとの動径分布関数を見ると、水の割合が増えていくにしたがって、いずれの密度条件でもピークの値が低くなるのがわかる。これは水が混合することによって水素結合が阻害されていることを示している。一方で水との水素結合は、水の割合が少なくなるほうが動径分布関数のピークが高くなっていることがわかる。純粋な水中では水分子間の水素結合が強く、pNA の NH₂ に配位しにくい、水が少なくなると、水分子間のネットワーク構造が切れて、pNA にも配位するようになるのではないかと考えられる。

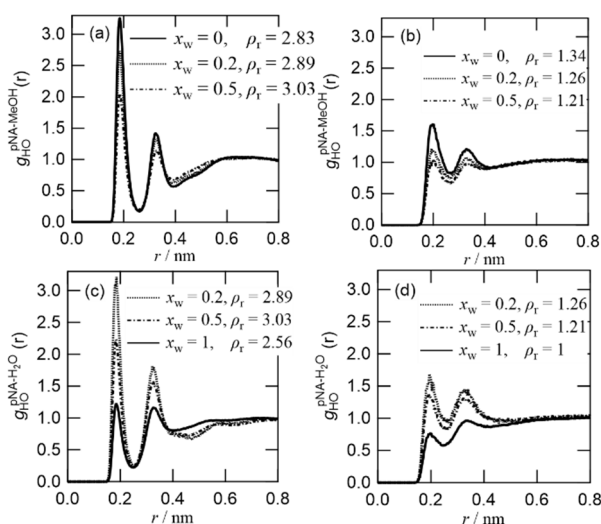


Fig.11 Radial distribution function between H atom of NH₂ of pNA and O atom of methanol (a, b) or water (c, d) at different compositions of water and methanol and at different densities ((a, c) represent the results at high densities, and (b, d) represent the results near the critical densities.).

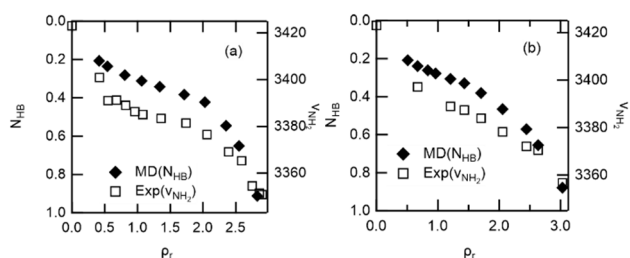


Fig.12 Comparison between number of hydrogen bonding (N_{HB}) and ν_{NH_2} in (a) methanol ($x_w = 0$) and (b) the mixture of water and methanol ($x_w = 0.5$).

実験結果とシミュレーションの結果を比較したグラフを **Fig.12** に示す。

Fig.12(a) は純粋なメタノール中の結果であり、**(b)** は水との 1:1 の混合系の結果である。いずれの場合も水とメタノールのそれぞれに対する水素結合の数の和がプロットしてある。図に示すように水素結合の数の変化は、実験結果のラマンスペクトルピークの密度変化と類似している。ただし、低密度側で実験では大きな振動数変化があるのに対し

て、水素結合の数の変化はそれに比較して小さい。低密度領域におけるずれの原因は、実験および理論のいずれにも可能性がある。実験的には、水素結合以外の要因がスペクトルシフトに寄与している可能性である。**Fig.7(b)** に示すように、 β がゼロの通常の溶液中 (CCl₄) での NH₂ 伸縮振動の振動数は 3414.3 cm⁻¹ であり、気相のスペクトルは 3423 cm⁻¹ で 9 cm⁻¹ のずれがある。したがって幅広い密度領域で議論する場合は、水素結合以外の要因が多少なりともスペクトルシフトに寄与しており、その分を割り引く必要があることを示している。^{17,18)} 一方で、計算においてもポテンシャルモデルは液相での状態をよく再現するように作られているため、低密度側でずれが生じる可能性がある。また今回水素結合数を判定する条件を一定で評価したが、密度や温度によって水素結合の条件が変化するという可能性がある。

上記のように理論と実験の間に多少のずれがあるものの、中密度領域から高密度にかけての密度変化の再現性はよいと考えられる。そこで、計算結果をもとに、混合系において、水とメタノールがそれぞれどれくらいの割合で水素結合を行っているかを検討した。**Fig.13** に混合系において全体の水素結合数に対して水分子が水素結合を行っている割合を示した。

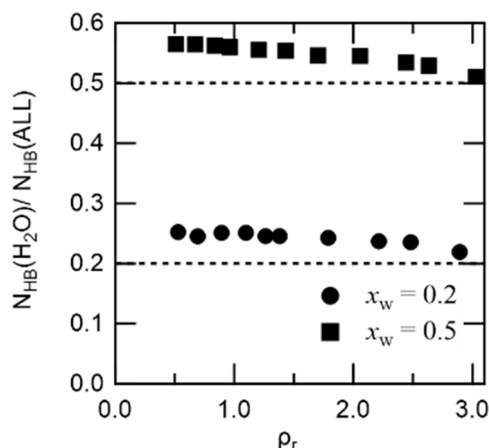


Fig.13 Ratio of number of hydrogen bonding between pNA and water to the total number of HB in the mixtures of water and methanol.

混合系においてメタノールと水の割合を比較すると、必ずしも溶媒のモル分率に比例した関係にはなっていないことがわかる。動径分布関数の結果を示す **Fig.11** で触れたように、純粋な水中では pNA の NH₂ に水分子はあまり配位していないが、混合系にすると水がメタノールよりもその分子数の割合以上に水素結合を行っていることが **Fig.13** の結果からも判断できる。したがってメタノール-水混合系において臨界密度近傍で高振動側にシフトするのは、水素結合の総数としてはそれほど変わらないが、電子受容性の低い水がメタノールの代わりに配位することで生じているのではないかと推測される。

6. まとめ

本稿では、ラマン分光法をもちいて超臨界条件を含むアルコールおよびアルコール-水混合系における水素結合供与能、受容能について実験的に検証した結果と、一部分子動力学計算により評価を行った結果を報告した。超臨界領域においても水素結合能は常温常圧の半分程度の大きさを持っていることが明らかとなった。また分子動力学計算の結果から、常温常圧では溶質分子にあまり水素結合を

行わない水分子も、高温高压条件下ではアルコール溶媒と同等程度に溶質と水素結合を行うことが明らかとなった。これは水分子間の水素結合が弱くなることにも起因するものと考えられる。混合溶媒におけるこのような特性をうまく活用することにより新規な反応のデザインをおこなうことが期待できる。

謝 辞

本稿は日本学術振興会科学研究費補助金(15K05399)により支援を受け得られた知見をもとに執筆しました。また本研究を行うにあたって、様々な助言をいただいた上野正勝教授(同志社大学)、佐藤啓文教授(京都大学)、遠藤太佳嗣准教授(同志社大学)、八坂能郎博士(同志社大学)、実験に協力いただいた福良隆志氏(同志社大学)、麻田有理氏(同志社大学)に深く感謝いたします。

文 献

- 1) H. Weingartner and E. U. Franck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44**, 2672-92 (2005).
- 2) P. E. Savage, *Chem. Rev.* **99**, 603-622 (1999).
- 3) T. Yamaguchi, K. Yoshida, N. Yamamoto, S. Hosokawa, M. Inui, A. Q. R. Baron, and S. Tsutsui, *J. Phys. Chem. Solids* **66B**, 2246-2249 (2005).
- 4) N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **110**, 8000-8011 (1999).
- 5) N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **114**, 4107-4115 (2001).
- 6) M. M. Hoffmann and M. S. Conradi, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 263-271 (1998).
- 7) Y. Ikushima, K. Hatakeda, N. Saito, and K. Arai, *J. Chem. Phys.* **108**, 5855-5860 (1998).
- 8) R. D. O. Abdenacer Idrissi, Sergey P. Krishtal, E. A. V. Sergey V. Krupin, Andrey I. Frolov, Leo Dubois, and M. G. Kiselev, *Faraday Discussions*, **167**, 551-566 (2013).
- 9) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Third, Updated and Enlarged Edition ed., Editor, Wiley-VCH, **2002**.
- 10) M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, and R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **48**, 2877-2887 (1983).
- 11) D. S. Bulgarevich, T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, Y. Takebayashi, C. Kamizawa, M. Uesugi, and M. Kato, *J. Chem. Phys.* **111**, 4239-4250 (1999).
- 12) Y. Kimura, M. Fukuda, T. Fujisawa, and M. Terazima, *Chem. Lett.* **34**, 338-339 (2005).
- 13) T. Fujisawa, M. Fukuda, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6164-6172 (2012).
- 14) T. Fujisawa, T. Ito, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1914-1921 (2008).
- 15) A. Kobayashi, K. Osawa, M. Terazima, and Y. Kimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13676-13683 (2012).
- 16) T. Fujisawa, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5515-5126 (2008).
- 17) K. Osawa, T. Hamamoto, T. Fujisawa, M. Terazima, H. Sato, and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3143-3154 (2009).
- 18) Y. Kimura, T. Fukura, Y. Asada, M. Ueno, and Y. Yasaka, *J. Mol. Liq.* **245**, 11-16 (2017).
- 19) Y. Kimura, F. Amita, and T. Fujisawa, *Rev. High Press. Sci. Tech.* **16**, 87-94 (2006).
- 20) H. E. Dillon and S. G. Penoncello, *Int. J. Thermophys.* **25**, 321-335 (2004).
- 21) K. M. deReuck, in *Methanol, International Thermodynamic Tables of the Fluid State Vol.12*, Blackwell Scientific Publications, **1993**.
- 22) A. R. Bazaev, I. M. Abdulagatov, J. W. Magee, E. A. Bazaev, A. E. Ramazanov, and A. A. Abdurashidova, *Int. J. Thermophys.* **25**, 805-838 (2004).
- 23) A. Bazaev, I. Abdulagatov, E. Bazaev, and A. Abdurashidova, *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 385-411 (2007).
- 24) A. R. Bazaev, B. K. Karabekova, and A. A. Abdurashidova, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **7**, 955-967 (2014).
- 25) D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. Berendsen, *J. Comput. Chem.* **26**, 1701-1718 (2005).
- 26) C. Kutzner, S. Pall, M. Fechner, A. Esztermann, B. L. de Groot, and H. Grubmuller, *J. Comput. Chem.* **40**, 2418-2431 (2019).
- 27) W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1657-1666 (1988).
- 28) W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8049-8059 (1996).
- 29) H. Reis, M. G. Papadopoulos, and A. Grzybowski, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 18537-18552 (2006).
- 30) H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269-6271 (1987).



木村 佳文
Yoshifumi Kimura
E-mail: yokimura@mail.doshisha.ac.jp



岡本 康孝
Yasutaka Okamoto
E-mail: okmtystk22@gmail.com



柴 まいき
Maiki Shiba
E-mail: m_shiba@ymail.ne.jp



藤井 香里
Kaori Fujii
E-mail: kafujii@mail.doshisha.ac.jp