特集 —— 高圧流体の物性と反応 ——

高圧力下におけるイオン液体の溶媒和特性と
二分子蛍光消光反応に関する分光学的研究Spectroscopic Study of Solvation Properties of Room-Temperature
Ionic Liquids and Solvent Effect on Bimolecular
Fluorescence Quenching Reaction at High Pressures

米谷 紀嗣*

Noritsugu KOMETANI*

南川 善則

Yoshinori MINAMIKAWA

The solvation properties of some room-temperature ionic liquids (RTILs) and the solvent effect on bimolecular fluorescence quenching reaction have been examined at high pressures ranging from 0.1 to 300 MPa. It is found that Kamlet-Taft parameters (π^* , β) are sensitive to the type of anions, but not so dependent on the type of imidazolium cations consisting of RTILs. The pressure dependence of microviscosity is found to obey the empirical power-law equation. It is revealed that the rate constant for bimolecular fluorescence quenching reaction is significantly higher than theoretical rate constant of diffusion estimated from microviscosity, suggesting the occurrence of microscopic free space within RTILs which may facilitate the solute diffusion.

[ionic liquid, solvation property, microviscosity, fluorescence quenching, spectroscopy]

1. はじめに

一般に食塩に代表される「塩」の融点は非常に高い。ところが、常温常圧で液体として安定に存在する塩の存在が相次いで発見され、熔融塩と区別して「イオン液体」と呼ばれるようになった。イオン液体は不揮発性や不燃性、高いイオン伝導率といった有用な特徴を示す[1]。また、カチオンとアニオンの組み合わせ（約 10^6 通り）を変えることにより、多様な性質をもつイオン液体を創造することが可能である。このような特徴を活かしたイオン液体の応用について、これまでに様々な検討が行われてきた。まず、高いイオン伝導率と不燃性の性質を併せ持つイオン液体は、安全性の高い電池の電解質として有望視されている[2]。また、化学溶媒としての応用は多岐に渡っており、反応・合成・抽出・分離溶媒などとしての応用が数多く提案されている[3,4]。一方で、イオン液体の性質に関する基礎研究も活発に行われている。粘度や各種熱力学量のようなマク

ロ物性の研究はもちろんのこと、分子レベルでイオン液体の性質を理解するため、実験とシミュレーションの両面から多様な研究が行われている[5,6]。

イオン液体の応用技術を発展させる上で、密度や粘度などの基本的な物性を十分に把握しておくことは非常に重要である。特に、イオン液体を潤滑剤として利用する場合や、溶媒として分離・精製を行う場合、温度、圧力変化がイオン液体にどのような影響を与えるのか、分子レベルで詳細に理解しておく必要がある。このような観点から、我々の研究グループでは、高圧力下におけるイオン液体の溶媒和特性と化学反応に対する溶媒効果に関する研究を行ってきた[7,8]。本稿では、まず第2章で高圧力下でのイオン液体の溶媒和特性に関する研究成果を紹介する。第3章では、溶媒粘度プローブ分子を用いて測定したイオン液体のミクロ粘度の圧力変化について述べる。第4章では、イオン液体中における二分子消光反応速度の圧力依存性に関する研究成果を紹介する。

〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138 大阪市立大学大学院 工学研究科 化学生物系専攻

Department of Applied Chemistry & Bioengineering, Graduate School of Engineering, Osaka City University, Sugimoto 3-3-138, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585

* Electronic address: kometani@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

2. 溶媒と特性とマイクロ粘度の圧力変化

液体を利用する上で、電池の電解質や合成溶媒など、どのような用途であっても、その液体に溶解した物質に対してどのような溶媒和が起こり、どのような相互作用を与えるのかという研究データは非常に重要な情報である。さらに、温度や圧力などの寄与によってその溶媒和特性が変化する可能性は十分にあるため、様々な条件における液体の溶媒和特性に関する研究は必要不可欠なものと言える。

溶媒和特性を研究するにあたって幾つかの方法が存在する。我々が選択したのは Kamlet-Taft によって提案された溶媒和パラメータによる手法である [9-13]。ある溶媒中の溶質分子の光吸収や発光のエネルギー ($\nu_{\max}$) は溶媒和によって変化する。これをソルバトクロミズムと呼び、Kamlet-Taft は、その変化量が次の 3 つのパラメータにより決定されると仮定した。

$$\nu_{\max} = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (1)$$

ここで、 π^* , α , β はそれぞれ溶媒和における溶媒の分極・極性、水素結合供与性、水素結合受容性の寄与を表すパラメータであり、 ν_0 , s , a , b は溶媒の種類に依存しない溶質固有の係数である。本手法は、比較的簡便な分光実験によって 3 つの溶媒和パラメータを測定することが可能であるため、通常の液体などを評価する際に広く用いられてきた。イオン液体についても溶媒和パラメータの測定データが報告されているが、測定条件はいずれも常温常圧あるいは 2.3 MPa 以下における CO_2 との混合系に限られている [14-17]。

本研究ではイミダゾリウム系のカチオンと様々なアニオンを組み合わせた 7 種類のイオン液体 (Fig. 1) を使い、溶媒パラメータ π^* と β の圧力依存性を測定した。なお、以下ではイオン液体を記述する際、カチオン部分を [emim] (R: ethyl), [bmim] (R: butyl), [hmim] (R: hexyl) とそれぞれ表記する。溶媒和パラメータ π^* と β を導出するためのプローブ色素として、N,N-ジエチル-4-ニトロアニリン (Oakwood Product) と 4-ニトロアニリン (Aldrich) を使い、濃度 1.0×10^{-4} mol/L の試料溶液を調製した。高圧力下における試料溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定するため、石英製の内部セル (光路長 5 mm) と四方窓付きステンレス製高圧容器 (旧光高圧機器製) を用いた。装置の詳細につ

cations

anions

Fig. 1. Chemical structures of RTILs used in this study.

Fig. 2. Pressure dependence of π^* value of seven RTILs at 45°C.

いては既報 [7,8] を参照されたい。

Fig. 2 は各イオン液体の π^* 値の圧力依存性を示している。常圧においては、多くのイオン液体の π^* 値が 1.0 付近であり、汎用溶媒と比較すると DMSO (ジメチルスルホキシド) と同程度である。一方で、単原子アニオン (Cl^- , Br^-) を持つイオン液体 (以下 ILs(mono) と表記) は他の多原子アニオン (PF_6^- , BF_4^-) を持つもの (以下 ILs(poly) と表記) よりも大きい π^* 値を示し、その大きさは $\text{Br}^- > \text{Cl}^-$ の順になっている。この順序はイオン半

径の大きさに従っていることから、一般に大きく重いイオンほど増大するアニオン自体の分極率が π^* 値に寄与しているのではないかと推測できる。一方で、イミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖長や PF_6^- と BF_4^- の違いによる傾向はほとんど見られない。圧力が増加すると、我々が用いたすべてのイオン液体で π^* 値は単調に増加した。 π^* 値が溶媒密度に比例することは他の汎用溶媒でも知られている[18]。さらに、イオン液体の π^* 値については木村らがイオン濃度とよい線形の相関があることを示している[19]。加圧によりイオン液体の密度が増大するとイオン濃度も上昇するため、今回の実験結果のように π^* 値が増大したと解釈される。[bmim] PF_6 については常圧～100 MPa の範囲で密度の圧力変化が報告されており[20]、そのデータを元に見積もると、常圧から 100 MPa への加圧により [bmim] PF_6 のイオン濃度(密度)は約 3.8% 上昇する。一方、今回の結果における π^* 値の上昇は 3.7% であり、イオン濃度の上昇とはほぼ一致した。以上の結果は、溶媒密度およびイオン濃度がイオン液体の π^* 値を決定する重要な因子であることを裏付けている。

次に、各イオン液体の β 値の圧力依存性を Fig. 3 に示す。常圧において、ILs(mono) と ILs(poly) の β 値の間に大きな違いが見られる。これはプローブ色素と単原子アニオンの間に比較的強い水素結合が形成されていることを意味している。さらに、常圧における ILs(mono) の β 値は $\text{Cl}^- > \text{Br}^-$ の順

Fig. 3. Pressure dependence of β value of seven RTILs at 45°C.

であり、アニオンの電気陰性度の大きさの順と一致している。一般に、水素結合は受容体が電氣的に陰性であるほど強くなる。したがって、 β が単原子アニオンの電気陰性度の大きさに依存するという結果は、多原子アニオンと比較して単原子アニオンが溶質と強い水素結合を形成するという考察をより明確にするものである。一方、カチオンのアルキル側鎖長に関して目立った傾向は見られなかった。圧力変化に注目すると、すべてのイオン液体について β 値は圧力上昇によって減少することが分かった。これは、プローブ色素(水素結合供与体)とイオン液体のアニオン(水素結合受容体)との間の水素結合が加圧によって弱まったことを示唆している。この結果は、加圧に伴う溶液密度の増大によって分子間の平均距離が縮まることと矛盾しているようにも思われるが、溶液内の二種類の水素結合を考えることで説明することができる。つまり、圧力増加によってイオン液体同士のアニオン-カチオン間水素結合が優先的に強められることで、反対にアニオン-プローブ間の水素結合が犠牲になったと考えられる。

3. ミクロ粘度の圧力変化

ミクロ粘度 (microviscosity) とは溶質近傍の局所的な溶媒粘度のことであり、溶媒中の溶質分子の拡散係数などから間接的に測定することができる。本研究では、高圧力下におけるイオン液体のミクロ粘度を測定するため、Fig. 4 に示す 9-(dicyanovinyl)-julolidine (DCVJ) という蛍光プローブを用いた[21,22]。DCVJ は大きく分極した励起状態を持っており、そのため基底状態と励起状態では安定な立体配座が異なる。低粘度の溶媒中では、励起された DCVJ の立体配座は単結合回りの回転によって容易に変化し、分極が安定化された状態から無輻射で熱的に失活する。それ故、DCVJ の蛍光量子収率は溶質近傍のミクロ粘度の上昇とともに増大する。DCVJ のようなミクロ粘度を反映する蛍光プローブの蛍光量子収率 (Φ) と粘度 (η) との関係は、次の Förster-Hoffmann の式によって表される。

$$\log \Phi = C + x \log \eta \quad (2)$$

ここで、 C と x は定数であり、DCVJ では $x=0.6$ と報告されている[23]。式(2)を用いて高圧力下における粘度を求めるためには、常圧における各溶媒の粘度を測定して定数 C を知る必要がある。そこ

Fig. 4. Chemical structure of DCVJ and the pressure dependence of microviscosity of seven RTILs at 45°C.

で、オストワルド粘度計 (SANSYO No. 3, 内径 1.0 mm) を用い、すべてのイオン液体について 45°C における常圧粘度を測定し、 C を算出した。

前章と同様の高压容器を用い、高压力下における DCVJ の蛍光量子収率を蛍光光度計 (FP-750, 日本分光) で測定し、その値から式 (2) より各イオン液体のマイクロ粘度の圧力変化を算出した (Fig. 4)。まず、常圧の値を比較すると、粘度に最も大きな影響を与えているのはアニオンの違いであり、その順序は $\text{Br}^- \approx \text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ となっている。これはアニオン-カチオン間水素結合の強さを反映していると考えられる。また、カチオンのアルキル側鎖長が長くなるにつれ、粘度が徐々に増加していることが分かる。圧力変化に注目すると、どのイオン液体においてもマイクロ粘度は圧力とともに単調に増大し、非常によく似た傾向を示している。図中の実線は、汎用溶媒における粘度の圧力依存性を表す式として

一般的に受け入れられている経験式 $\eta = A \exp(Bp)$ (A と B は定数, p は圧力) によるフィッティングの結果を示しており、汎用溶媒と同様、イオン液体の測定値を良く再現した。なお、今回用いたイオン液体のうち [bmin]BF₄, [bmin]PF₆, [hmin]PF₆ については高压力下でのバルクの粘度のデータが報告されている [24,25]。今回得られたマイクロ粘度とバルクの粘度を比較すると、両者の圧力変化の一般的な傾向は類似しているものの、高压になるにつれてマイクロ粘度がバルクの粘度を徐々に下回り、最終的に 300 MPa でマイクロ粘度はバルクの粘度の約 1/2 となることが分かった。一方、今回用いたイオン液体と同程度の粘度をもつグリセロールの場合、DCVJ で測定した高压力下のマイクロ粘度はバルクの粘度とよい一致を示すことが分かっている [7]。以上の結果は、イオン液体中で DCVJ を取り囲むマイクロ環境に汎用溶媒とは異なる複雑さがあることを示唆している。

4. 二分子蛍光消光反応

溶液中のペリレンを励起すると約 440 nm に極大をもつ蛍光を発するが、この溶液に消光剤である N,N-ジメチルアニリン (DMA) を添加すると、励起状態のペリレンから DMA への光誘起電子移動反応が生じるため、いわゆる二分子蛍光消光反応が観測される。多くの汎用溶媒中においてペリレンと DMA の二分子蛍光消光反応は拡散律速であり、その反応速度定数 (k_q) は溶媒粘度に概ね反比例することが知られている [26]。そこで、我々は 4 種類の各イオン液体 ([hmin]BF₄, [hmin]PF₆, [bmin]BF₄, [emin]BF₄) 中におけるペリレンと DMA の二分子蛍光消光反応の k_q を高压力下で測定し、前章で求めたマイクロ粘度との相関について検討した。

k_q を求めるため、DMA 濃度を 0–0.1 M の範囲で変化させたペリレン + DMA 混合溶液を調製し、各溶液のペリレンの蛍光寿命を単一光子係数法 (TC-SPC 法) で測定した。高压力下での蛍光寿命測定には前章と同じ高压容器と、TC-SPC モジュール (Becker & Hickel, SPC-150)、励起光源としてダイオードレーザー (Becker & Hickel, BDL-405 SMC, 波長 405 nm, パルス幅 = 60 ps) を使用した。蛍光寿命 τ の測定結果から k_q を得るため、次の Stern-Volmer の式で解析した。

Fig. 5. Stern-Volmer plots of fluorescence quenching in [bmin]BF₄ at different pressures.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (3)$$

ここで、 τ_0 は消光剤がない時の蛍光寿命、 $[Q]$ は消光剤濃度である。 (τ_0/τ) vs $[Q]$ のプロット (Stern-Volmer プロット) の勾配から k_q を得た (Fig. 5)。

なお、常圧におけるイオン液体中の二分子蛍光消光反応 (拡散律速反応) については Maroncelli らによる詳細な検討結果が報告されている [27]。そこでは蛍光減衰曲線が必ずしも単一指数関数で再現できず、Stern-Volmer プロットも直線にならないケースが示されている。しかし、今回の実験では、ほとんど全ての実験条件で蛍光減衰曲線を単一指数関数で再現することができた。一部のイオン液体 ([hmin]BF₄) では蛍光減衰曲線の再現に 2 成分指数関数が必要であったが、ペリレンや DMA を含まない溶媒のみで発光を分析した結果、購入したイオン液体に含まれる不純物の発光が原因であると結論し、その影響を除いて蛍光寿命を評価した。また、Fig. 5 に示すように、Stern-Volmer プロットも実験誤差範囲で直線からの大きなずれは見られなかった。

Fig. 6 に各イオン液体中で測定した k_q の圧力変化を示す。どのイオン液体においても k_q は圧力が上昇するにつれ単調に減少した。また、 $\ln(k_q) - p$ の片対数プロットはほぼ直線となり、その傾きから反応の活性化体積 ($\Delta V^\ddagger$) を求めることができた (Table 1)。各イオン液体中における $\Delta V^\ddagger$ はいずれ

Fig. 6. Pressure dependence of k_q in four RTILs at 45°C.

Table 1. Activation volume ($\Delta V^\ddagger$) and α value for the bimolecular fluorescence quenching reaction in four RTILs and ethanol.

Ionic liquid	$\Delta V^\ddagger / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	α
[hmin]BF ₄	12	0.79
[hmin]PF ₆	12	0.72
[bmin]BF ₄	8	0.49
[emin]BF ₄	10	0.58
Ethanol	10	1.15

も 8–12 cm³mol⁻¹ の範囲内で近い値を示しているが、これはマイクロ粘度の圧力依存性が良く似た傾向を示すことと一致している。また、比較のためにエタノール中で測定した k_q から求めた $\Delta V^\ddagger$ もイオン液体と近い値を示すことが分かった。

次に、前章で得られた各イオン液体のマイクロ粘度に対し k_q をプロットした (Fig. 7)。一般に、 k_q と η の関係は次式

$$k_q = A\eta^\alpha \quad (4)$$

で表され、 $\alpha = 1$ に近いほどその消光反応が理論的な拡散律速反応に近いとみなすことができる [28]。今回用いたイオン液体においても式 (4) にほぼ従った結果となった。図の実線は式 (4) による最小二乗フィッティングの結果であり、フィッティングによって見出した各溶媒の α の値を Table 1 に示した。

Fig. 7. Viscosity dependence of k_q in four RTILs at 45°C.

この結果、汎用溶媒であるエタノールでは比較的 $\alpha = 1$ に近い値を示したのに対して、イオン液体では $\alpha < 1$ となる傾向が見られた。つまり、汎用溶媒と比べてイオン液体における消光反応は、理想的な拡散律速反応から逸脱したプロセスで進行していると考えられる。

消光反応における拡散の寄与についてさらに厳密な議論を行うために、拡散反応速度定数 k_{diff} ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) を導出した[29]。

$$k_{\text{diff}} = 8RT/2000\eta \quad (5)$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度、 η は粘度である。 k_{diff} は溶媒粘度から推定される拡散反応速度定数であり、もし消光反応が理想的な拡散律速反応である場合、 $k_{\text{diff}} = k_q$ となる。Fig. 8 は、各圧力におけるイオン液体のミクロ粘度を式(5)に代入することで得られた k_{diff} と k_q の比 (k_{diff}/k_q) の圧力変化を示している。汎用溶媒であるエタノールの k_{diff}/k_q は 1 に近く、高圧力下でもほとんど変化しない。一方、イオン液体では k_{diff}/k_q は 1 よりかなり小さく、圧力の増大に伴ってさらに小さくなっていくことが分かる。常圧のイオン液体中で $k_{\text{diff}}/k_q < 1$ となることは他の系でも既に示されている[27]。

k_q の k_{diff} からの逸脱の原因として、イオン液体において実際に二分子蛍光消光反応に寄与する拡散速度が溶媒のミクロ粘度から推定される拡散速度 k_{diff} よりも大きいということが考えられる。このよ

Fig. 8. Pressure dependence of k_{diff}/k_q in four RTILs and ethanol at 45°C.

うなイオン液体中での特殊な拡散挙動に関する報告は本研究以外でもなされており、木村らによる過渡回折格子分光法を用いた拡散係数の測定実験では、Stokes-Einstein の式によって求められる拡散係数と測定された拡散係数との差は、汎用溶媒に比べてイオン液体の方が大きいという結果が報告されている[30]。さらにこの原因としてイオン液体の空隙の大きさが挙げられている。Marocelli らも ^1H NMR を用いてイオン液体中の様々な溶質分子の拡散係数を測定した結果を報告しており、実測値が Stokes-Einstein の式によって求められる理論値を下回ることを報告している[31]。この傾向は中性の溶質分子で顕著であり、さらに、溶質分子/溶媒分子の体積比が小さくなるほど理論値からのずれが大きくなることを指摘している。今回用いたイオン液体はペリレンや DMA と比較して嵩高い構造をもっており、溶質分子/溶媒分子の体積比が小さい。また、イオン液体は正電荷を持つイミダゾリウム環とアルキル側鎖、そしてカチオンと完全に分離したアニオンという特異な分子構造を持っている。そのため一般的な溶媒分子よりも自由度が少なく、空隙の大きい溶媒和構造を形成していることが推察される。つまり、イオン液体分子より小さな体積をもつペリレンと DMA がこの空隙を通して移動することによって、溶媒粘度から導かれる拡散速度よりも早く移動することが可能になると考えられる。

5. 総括

本研究は、高圧力下におけるイオン液体の溶媒和

特性と化学反応に対する溶媒効果を解き明かすことを目的とし、Kamlet-Taft パラメータを用いたイオン液体の溶質に対する極性 (π^*) または水素結合受容性 (β) 相互作用の考察、蛍光プローブを用いたマイクロ粘度の測定、さらにはペリレン-DMA の二分子蛍光消光反応を用いた溶質の拡散挙動の考察を行った。まず、Kamlet-Taft パラメータの考察では、 π^* と β はイミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖の長さや多原子アニオンの違いには影響を受けなかったが、単原子アニオンのタイプによって比較的大きな影響を受けることが分かった。また、本研究で用いたすべてのイオン液体において、これらのパラメータの圧力依存性は一般的な汎用溶媒と類似した挙動を示した。プローブ分子である DCVJ を用いて測定したイオン液体のマイクロ粘度の圧力依存性は、一般的な溶媒における経験式に従うものの、圧力が増大するにつれてバルクの粘度を下回ることが明らかとなった。最後に、高圧力下における二分子蛍光消光反応の速度定数とマイクロ粘度から導出した拡散速度定数との関係を検討した結果、イオン液体中におけるペリレン-DMA 二分子蛍光消光反応は汎用溶媒と同様に拡散律速反応であるが、イオン液体における真の拡散速度定数は流体力学モデルから予測される理論値よりもかなり大きいことが明らかとなった。この特異な拡散挙動はイオン液体の溶媒和構造に存在する空隙と、溶質分子の体積が溶媒分子に対して小さいことに起因していると推測された。

参考文献

- [1] T. Welton: *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
- [2] P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel: *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- [3] N. Plechkova, K. Seddon: *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123 (2008).
- [4] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno: *Green Chem.*, **10**, 44 (2008).
- [5] E.W. Castner, Jr., J.F. Wishart, H. Shirota: *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1217 (2007).
- [6] J.N.C. Lopes, A.A.H. Pádua: *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3330 (2006).
- [7] Y. Minamikawa, N. Kometani: *J. Phys. Conf. Ser.*, **215**, 012067 (2010).
- [8] Y. Minamikawa, N. Kometani: *Jasco report*, **52**, 25 (2010).
- [9] M. Kamlet, J. Abboud, M. Abraham, R. Taft: *J. Org. Chem.*, **48**, 2877 (1983).
- [10] M. Kamlet, R. Taft: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 377 (1976).
- [11] R. Taft, M. Kamlet: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2886 (1976).
- [12] T. Yokoyama, R. Taft, M. Kamlet: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3233 (1976).
- [13] M. Kamlet, L. Addoud, R. Taft: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6027 (1977).
- [14] S.N. Baker, G.A. Baker, M.A. Kane, F.V. Bright: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9663 (2001).
- [15] J. Lu, C.L. Liotta, C.A. Eckert: *J. Phys. Chem. A*, **107**, 3995 (2003).
- [16] イオン液体の科学, 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義編 (丸善出版, 東京, 2012).
- [17] A. Kobayashi, K. Osawa, M. Terazima, Y. Kimura: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 13676 (2012).
- [18] D. Bulgarevich, T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, Y. Takebayashi, C. Kamizawa, M. Uesugi, M. Kato: *J. Chem. Phys.*, **11**, 4239 (2001).
- [19] Y. Kimura, T. Hamamoto, M. Terazima: *J. Phys. Chem. A*, **111**, 7081 (2007).
- [20] R.G. de Azevedo, J.M.S.S. Esperança, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, H.J.R. Guedes, M.N. da Ponte, L.P.N. Rebelo: *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 997 (2005).
- [21] M. Haidekker, T. Ling, M. Anglo, H. Stevens, J. Frangos, E. Theodorakis: *Chem. & Biology*, **8**, 123 (2001).
- [22] C. Kung, J. Reed: *Biochemistry*, **25**, 6114 (1986).
- [23] T. Förster, G. Hoffmann: *Z. Phys. Chem.*, **75**, 63 (1971).
- [24] K.R. Harris, L.A. Woolf: *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1777 (2005).
- [25] K.R. Harris, M. Kanakubo, L.A. Woolf: *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 1080 (2007).
- [26] W.R. Ware, H.P. Richter: *J. Chem. Phys.*, **48**, 1595 (1968).
- [27] M. Liang, A. Kaintz, G.A. Baker, M. Maroncelli: *J. Phys. Chem. B*, **116**, 1370 (2012).
- [28] M. Okamoto, O. Wada, F. Tanaka, S. Hirayama: *J. Phys. Chem. A*, **105**, 566 (2001).
- [29] P.J. Wagner, I. Kochevar: *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2232 (1968).
- [30] Y. Nishiyama, M. Fukuda, M. Terazima, Y. Kimura: *J. Chem. Phys.*, **128**, 164514 (2008).
- [31] A. Kaintz, G. Baker, A. Benesi, M. Maroncelli: *J. Phys. Chem. B, Articles ASAP*, DOI: 10.1021/jp405393d.

[2013 年 9 月 10 日受付, 2013 年 10 月 8 日受理]

© 2013 日本高圧力学会