

4B12

赤外分光法と多変量解析による水-エチレングリコール混合溶液の不凍メカニズムの解明

(京大・化研) ○下赤卓史, 長谷川健

Study of molecular mechanism of the antifreeze effect on an ethylene glycol aqueous solution using infrared spectroscopy and chemometrics

(ICR, Kyoto Univ.) ○Takafumi Shimoaka and Takeshi Hasegawa

【序論】エチレングリコール (EG) は任意の割合で水に溶け、水の凝固点を低下させることから不凍液として広く用いられている。この性質は、混合によりEG純液体や純水とは異なった成分が生じることによると考えられるが、その分子論的メカニズムはわかっていない。混合溶液中では各純液体とは異なる水素結合の形成や、EG分子のコンホメーション変化が起こっていると予想されるため、溶液中の分子構造や相互作用を調べることができる赤外分光法に多変量解析を組み合わせ、水-EG混合溶液の濃度変化を調べた。

【実験】水-EG混合溶液を、EGのモル分率 $x_{EG} = 0.0$ から1.0まで0.1ごとに調製し、赤外ATR法により赤外スペクトルを測定した。スペクトルの成分数は、主成分解析 (PCA; principal component analysis) を利用して決定し、ALS (alternative-least-square) 回帰法を用いて、各成分のスペクトルと量の変化を得た。

【結果と考察】水-EG 混合溶液の赤外スペクトルに観測された各バンドは、濃度変化に伴い連続的でなだらかな変化を示した。スペクトルには数箇所の等吸収点が現れ、一見、純水とEGの2成分による変化を示唆したが、水の変角振動 ($\delta(\text{OH}_2)$) バンド等がシフトを伴って変化しており、純水とEG以外の成分が関わっている可能性が示唆された。そこで、成分数を検討するためPCA解析を行った。その結果、水-EG混合溶液の赤外スペクトル変化には主に3成分が関与していることがわかった。そこで、3成分を仮定したALS解析を行った。EGの濃度に依存する3成分の量変化を Fig. 1 に示す。EGの濃度増加に伴い単調減少する成分 (青線)、単調増加する成分 (赤線) に加えて、 $x_{EG} = 0.3$ で極大をもつ成分 (緑線) の存在が示唆され、PCA解析で予測したように3成分で十分に説明できることがわかった。ALS解析で得られた各成分のスペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 1 の青線と赤線に対応する2つのスペクトル (Fig. 2a および c) は、各スペクトルの下に示した純水とEG純液体の測定結果とよく一致する。緑線で示した第3の成分は水とEG由来のバンドが両方現れており (Fig. 2b) , ‘会合体’の形成を示唆する。

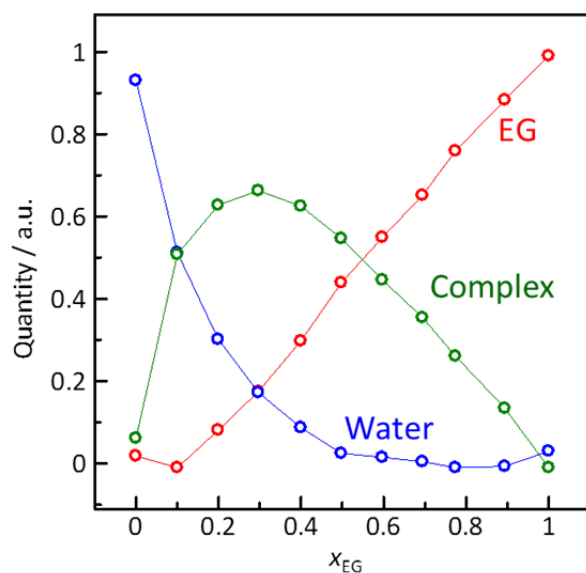


Fig. 1 Quantity change of the three constituents obtained by the ALS calculation as a function of x_{EG} .

Fig. 1 で会合体の存在量が最大となる $x_{EG} = 0.3$ は、凝固点降下が最も顕著な濃度とよく一致するため[1]、不凍効果は会合体の存在と相関があると考えられる。

会合体中の水の $\delta(\text{OH}_2)$ バンドは純水に比べて高波数に現れ、会合体中の水-EG 間の水素結合は純水中よりもさらに強いことがわかった。また、会合体の OH 伸縮振動バンドが、純水に比べて低波数側にもバンド成分を持つことも、 $\delta(\text{OH}_2)$ 領域の結果を支持する。また、会合体の CH_2 対称および逆対称伸縮振動バンドは、EG 純液体に比べて、それぞれ 8 および 13 cm^{-1} 高波数シフトしている。一般的に、この振動バンドのシフトの原因として EG 分子のコンホメーション変化と水酸基における水素結合変化のふたつの可能性が考えられるが、純液体中および水溶液中ともに、ほぼすべての EG 分子がゴーシュ配座をとることが知られており[2]、コンホメーション変化は見込めない。以前の研究で、メタノールの水和に伴うメチル基の CH 伸縮振動バンドの高波数シフトの原因について調べ、メタノール純液体では水酸基のすべてが水素結合しているわけではないのに対し、水溶液中では水酸基が完全に水和されることで高波数シフトすることを明らかにした[3]。この例と同様に、EG 純液体中では水素結合が不完全な水酸基が残っているのに対し、会合体中では EG 分子が完全に水和されていると考え、CH 伸縮振動バンドの高波数シフトをうまく説明できる。このように EG 分子が完全に水和され、かつ水-EG 間で強い水素結合を形成した会合体の存在が、凝固点降下を引き起こすと考えられる。

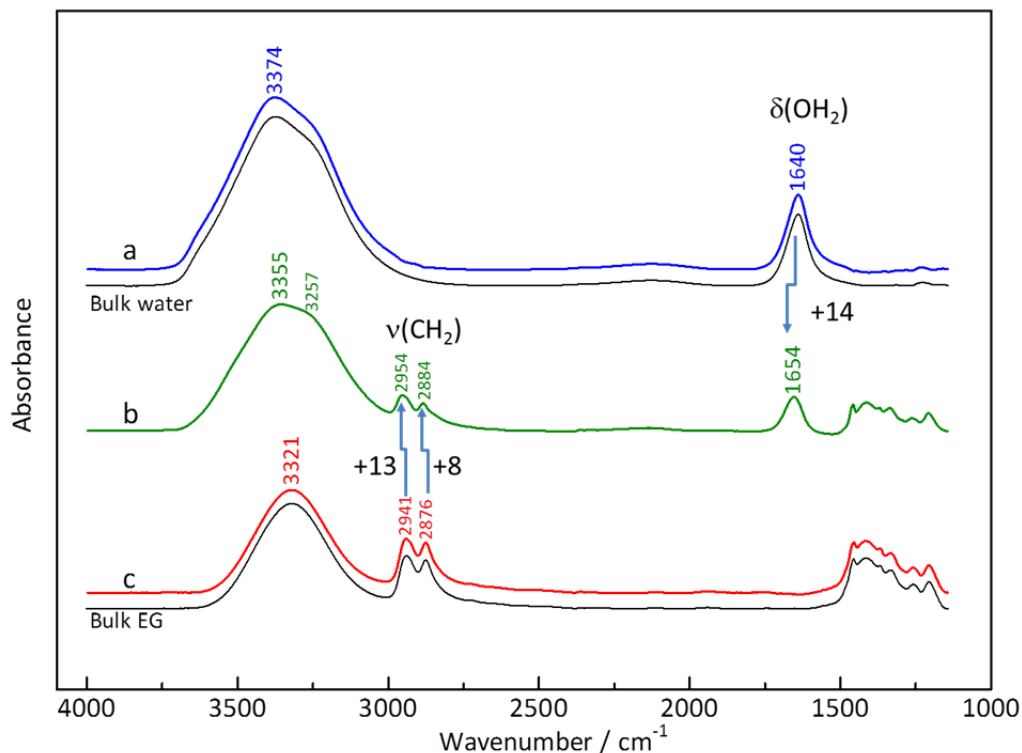


Fig. 2 Decomposed spectra by the ALS method.

【文献】

[1] D. R. Cordray et al. *Fluid Phase Equilibria*, **117**, 146-152 (1996)

[2] K. G. R. Pachler et al *J. mol. Struct.* **6**, 471-478 (1970)

[3] T. Shimoaka et al *J. Phys. Chem. A* **114**, 11971-11976 (2010)