

振動分光法で見る溶液

—不凍液の化学構造解析—

下 赤 卓 史*・長 谷 川 健*

1. 序論

エチレングリコール (EG) と水の混合溶液は、代表的な不凍液として知られており、自動車のラジエータ等広く用いられている。とくに EG のモル分率 $x_{EG} \approx 0.3$ (60 wt%) で顕著な不凍効果が現れ、約 -50°C まで液体状態を維持することが知られており¹⁻²⁾、この原因を調べるためにさまざまな研究が行われてきた。熱力学量の測定によると、水と EG の混合は全濃度領域で発熱が起り、不凍効果が最も大きい $x_{EG} \approx 0.3$ での混合熱が極大を示すことから、混合溶液中にはエネルギー的に安定な水和種が存在し、この水和種が不凍効果を引き起こすと考えられてきた³⁻⁸⁾。

この水和種について分子論的に明らかにするために、NMR、振動分光法、広角 X 線散乱 (LAXS) 等の分光測定が行われてきたが⁹⁻¹²⁾、相図や熱力学量の変化と相関がある構造情報は得られていない。特に LAXS 測定により得られる 1 分子あたりの平均水素結合数は、純水 ($x_{EG} = 0.0$) の 3.5 から純 EG への 2.0 ($x_{EG} = 1.0$) まで、濃度変化にともない直線的に変化しており、このことは理想的な均一混合を示唆している¹²⁾。しかしこの結果で不凍効果を説明することはできない。

一般的に、分光測定で得られる情報は溶液に含まれる分子全体の平均的なものであり、例えば、溶液中に微量に存在する化学種が不凍効果

の原因となるような場合、この化学種に関する情報はうもれている可能性がある。

本研究では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、スペクトルを各成分の情報に分離することができる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。

2. 実験手法

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。溶液中の成分数は、スペクトルの主成分分析 (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。

3. 結果と考察

3.1 水-EG 混合溶液の赤外スペクトル

図 1 に水-EG 混合溶液の赤外スペクトルを示す。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たことから、純水と純 EG の 2 つのスペクトルの線形和で説明できるとみなしてよさそうだが、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。

*京都大学化学研究所 環境物質化学研究系・分子環境解析化学研究領域

第 309 回京都化学者クラブ例会 (平成 28 年 3 月 5 日) 講演

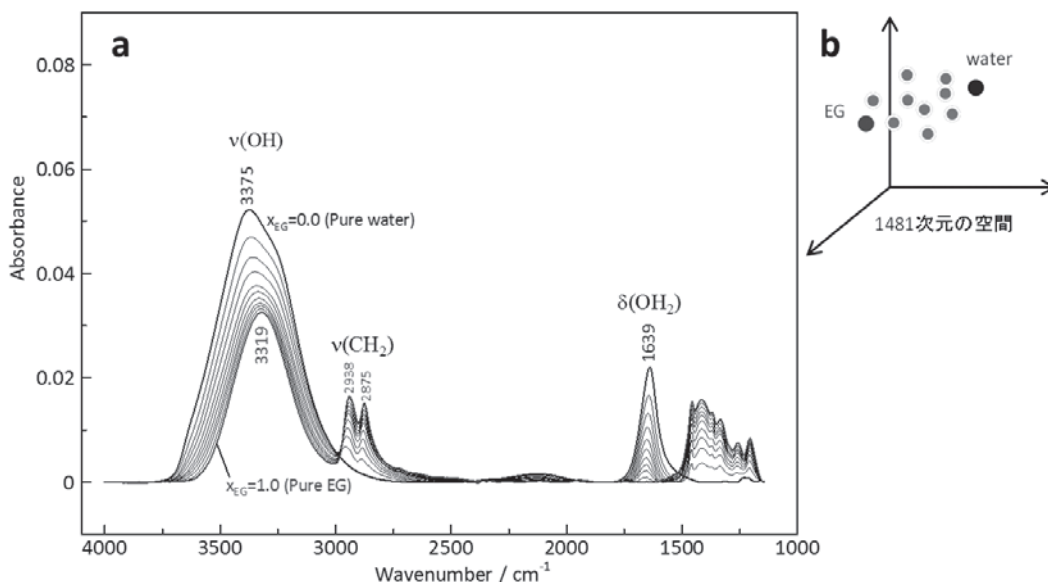


図1. (a) 水-EG 混合溶液の濃度に依存する赤外スペクトル変化 ($x_{EG}=0.0\sim 1.0$)
 (b) 11本のスペクトルを多次元空間にプロットしたイメージ

3.2 PCAによる溶液中の成分数の見積もり

溶液中の成分数を検討するためPCA解析を行った¹³⁻¹⁴⁾. この解析は図1aに示した各スペクトルの吸光度の値を横に並べた行ベクトル $\mathbf{a}_{i_{\text{spec}}}$ を作り, 11本全てのベクトルをまとめた行列 (\mathbf{A}) を式(1)のように直交ベクトル (\mathbf{p}_n) で展開する.

$$\mathbf{A} = t_1\mathbf{p}_1 + t_2\mathbf{p}_2 + \dots + t_{11}\mathbf{p}_{11} \quad (1)$$

行列 \mathbf{A} は, 図1bのようにスペクトルのデータ点数次元の空間 (今回の解析では1481次元) にプロットした11の点を表し, 式(1)によりプロットの空間的な広がりを効率よく説明可能な軸 \mathbf{p}_n を求めることができる. この新しい軸をローディング (loading) ベクトルといい, 行列 \mathbf{A} の固有値・固有ベクトル問題を解くことで得られる. 固有値は固有ベクトル方向のデータの広がり (分散) を示すことから, 式(2)で固有値 (λ_n) を求めることで溶液中に含まれる成分数を見積もることができる.

$$\mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{p}_n = \lambda_n \mathbf{p}_n \quad (2)$$

図2に, 行列 \mathbf{A} のPCA解析により得られた固有値の値を因子準位に対してプロットした結果を示す. 式(3)で定義される各因子の寄与率も併せて示す.

$$r_n = \lambda_n / \sum_{i=1}^{11} \lambda_i \times 100 \quad (3)$$

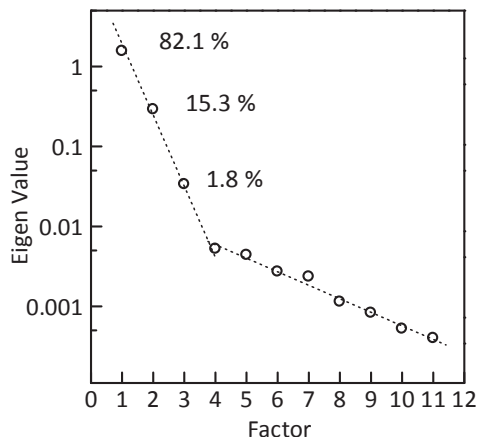


図2. 固有値のプロットおよび寄与率

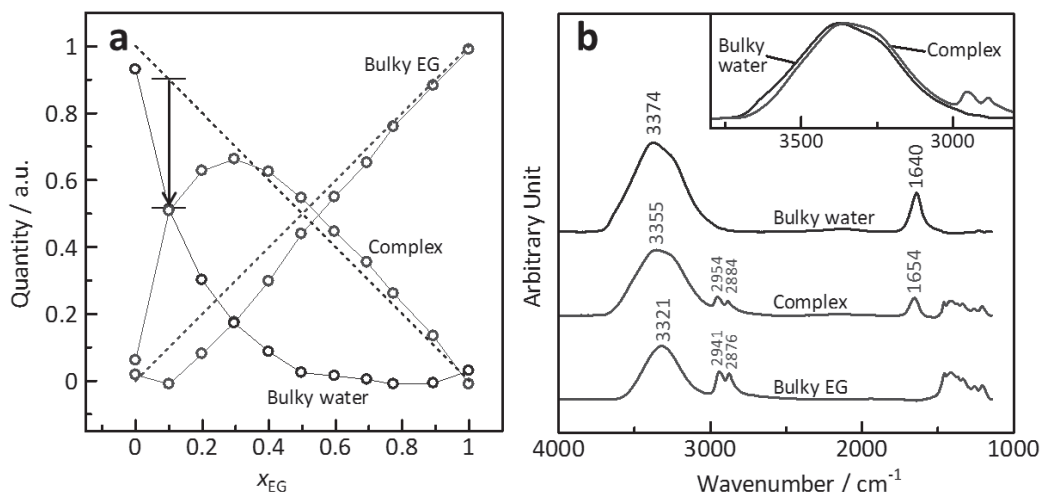


図 3. ALS 回帰計算により得た (a) モル分率 (x_{EG}) に依存した各成分の量変化および (b) 各成分の純成分スペクトル

もし、行列 A を第 1 および第 2 主成分のみでモデル化できれば、データ点が 2 次元平面内に分布していることを示し、図 1a のスペクトル変化が 2 成分で説明できることを意味する。図 2 は、第 1 および第 2 主成分により行列 A を 97% モデル化できるがこれでは不十分で、第 3 主成分まで考慮 (99.1%) する必要性を示唆している。このように、行列 A はおおまかに 2 成分の変化で説明できることから、図 1a に等吸収点のような交差点が現れることがわかった。しかし、 $\delta(\text{OH}_2)$ バンド等のシフトを説明するには第 3 の成分を考慮すべきである。そこで、溶液中に 3 つの成分が存在することを仮定し ALS 回帰法により解析した。

3.3 ALS 回帰法による水-EG 混合溶液に含まれる成分の量変化と化学構造解析

ALS 回帰法は、行列 A を独立した純成分ベクトルをまとめた行列 K と各成分の量の情報をまとめた行列 C でモデル化する classical least square (CLS) 回帰法の一つで、未知行

列 C と K の要素すべてが正になる ‘非負条件’ での収束解を得る手法である。PCA により 3 成分の存在が示唆されたため、行列 A を 3 つの純成分スペクトル (k_1, k_2, k_3) の線形和でモデル化する (式 (4))。

$$A = CK + R$$

$$= \begin{bmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & c_{1,3} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & c_{2,3} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{11,1} & c_{11,2} & c_{11,3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{bmatrix} + R \quad (4)$$

ここで行列 R は実験的な要因で含まれるノイズなどを格納する残余項行列であるが、 R に依存せず C と K を計算することができる。

図 3a に ALS 回帰計算で得た、EG のモル分率に依存する各成分の量変化を示す。PCA 解析で予測したように 3 成分でうまく説明できることがわかった。まず EG の濃度増加に伴い減少する成分があり、この成分に対応するスペクトルが図 3b の上段に示したスペクトルで、純

水の測定結果とよく一致した。このことから水-EG混合溶液中においても、 $x_{EG} = 0.5$ 以下では純水と似た水素結合状態の‘バルク水’の存在が明らかになった。また、EGの濃度増加に伴い単調増加する成分もあり、対応するスペクトル(図3bの下段)がEG純液体のスペクトルとよく一致することから‘バルクEG’が存在することもわかった。

第3の成分は $x_{EG} = 0.3$ で極大になる成分で(図3a)、対応するスペクトル(図3bの中段)は水とEG由来のバンドが両方現れており、水分子とEG分子の‘会合体’の存在を示唆する。会合体の存在量が最大となる $x_{EG} = 0.3$ は、不凍効果が最も顕著な濃度と一致するため¹⁻²⁾、会合体の存在により不凍効果が現れると考えられる。

本来、ALS解析で得たスペクトルを分子数と関連付けて議論することは困難だが、図3bのバルク水とバルクEGのスペクトルが、純水および純EGのスペクトルと“強度も含めて”一致していることから、会合体中の水分子とEG分子の比を見積もることができる。図3aの $x_{EG} = 0.1$ においてバルクEGの量はほぼ0のため、EG分子はすべて会合体の形成に使われている。一方、水分子のモル分率(x_W)は0.9でこのうち0.5がバルク水として存在することから、残りの0.4が会合体として用いられている。よって、会合体はEG分子1つに水分子がだいたい4水和していることがわかった。

3.4 会合体の分子間相互作用と不凍効果におよぼす影響

水-EG混合溶液に存在する会合体が不凍効果におよぼす影響を調べるため、図3bの会合体のスペクトルを詳しく解析する。水の $\delta(\text{OH}_2)$ バンド(1654 cm^{-1})は純水に比べて 14 cm^{-1} 高

波数に現れ、純水中の水素結合よりも強い水素結合が水-EG分子間で形成していることがわかった。図3bに会合体とバルク水のスペクトルに現れたOH伸縮振動バンドの拡大図も示している。この振動バンドはブロードな形状で、ピークトップの波数による議論は困難だが、会合体のバンドが全体的に低波数に現れており、 $\delta(\text{OH}_2)$ 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、バルクEGに比べて、それぞれ8および 13 cm^{-1} 高波数側にあらわれている。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分子がゴースト配座をとることが知られており¹⁰⁾、バンドシフトの原因をコンホメーション変化で説明することはできない。以前、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における水素結合が不十分な分子が含まれるのに対して、水溶液中では水酸基での水素結合が進み高波数シフトすることを明らかにした¹⁵⁾。EGのメチレン基の環境はメタノールのメチル基と似ているため、図3bのCH伸縮振動バンドのシフトも同様に解析できる。EG純液体中では1分子あたりの水素結合数が2であるのに対し¹²⁾、会合体はEG分子1つが4つの水和水と水素結合していることから、EG分子の水素結合数の違いにより、会合体のCH伸縮振動バンドの高波数シフトを説明できる。

このようにEG分子が水和され、かつ水-EG分子間で強い水素結合を形成した会合体の存在が明らかになった。図3aによると、もっとも大きい不凍効果を示す $x_{EG} = 0.3$ の溶液に

はバルク水やバルク EG も含まれるものの会合体が支配的である。溶液が凝固するには、バルク水やバルク EG が結晶核を形成する必要があるが $x_{EG} = 0.3$ では量が少なく、また会合体は水-EG 分子間で強い相互作用を形成し溶液中で安定に存在しているため、解離してバルク成分へと戻るとは考えづらい。このように、会合体が支配的な $x_{EG} = 0.3$ では結晶核の形成が困難で、顕著な不凍効果が現れることがわかった。

水-EG を混合して平衡状態に達するまでの混合ダイナミクスについても、FT-IR のラピッドスキャンモードを用いた、約 0.2 秒間隔の時間分解測定で明らかにした。PCA によるノイズ除去の後、CLS 回帰法により解析した結果、濃度変化の解析で明らかになった 3 成分（バルク水、バルク EG、会合体）の変化で説明できることがわかった。詳細については原著論文をご覧ください¹⁶⁾。

4. おわりに

本研究は代表的な不凍液として知られる水-EG 混合溶液の不凍効果の分子論的原因を調べるため、赤外分光法と多変量解析を組み合わせた研究をおこない、水と EG の混合により生成する‘会合体’が不凍効果を引き起こしていることを明らかにした。

このような溶液中に存在する溶媒和種を分離して解析することはできないため、混合した状態で得た分光データから情報を分離することができる多変量解析は、有用な手法といえる。

謝辞

本研究は JSPS 科学研究費補助金(若手研究 B, 26810075) の支援を受けて行った。

参考文献

- 1) D. R. Cordray, L. R. Kaplan, P. M. Woyciesjes and T. F. Kozak, *Fluid Phase Equilibria*, **117**, 146-152 (1996).
- 2) J. Bevan Ott, J. Rex Goates and John D. Lamb, *J. Chem. Thermodynamics*, **4**, 123-126 (1972).
- 3) J.-Y. Huot, E. Battistel, R. Lumry, G. Villeneuve, J.-F. Lavallee, A. Anusiem and C. A. Jolicoeur, *Journal of Solution Chemistry*, **17**(7), 601-636 (1988).
- 4) Y. Matsumoto, H. Touhara, K. Nakanishi and N. Watanabe, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 801-805 (1977).
- 5) C. Gonzalez and H. C. Van Ness, *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 410-412 (1983).
- 6) K. Nakanishi, N. Kato and M. Maruyama, *J. Phys. Chem.*, **71**(4), 814-818 (1967).
- 7) H. Geyer, P. Ulbig and M. Görnert, *J. Chem. Thermodynamics*, **32**, 1585-1596 (2000).
- 8) M. Sakurai, *J. Chem. Eng. Data*, **36**(4), 424-427 (1991).
- 9) Y. Ishihara, S. Okouchi and H. Uedaira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**(18), 3337-3342 (1997).
- 10) K. G. R. Pachler and P. L. Wessels, *J. Mol. Structure*, **6**, 471-478 (1970).
- 11) K. Krishnan and R. S. Krishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci. A*, **64**, 111-122 (1966).
- 12) M. Matsugami, T. Takamuku, T. Otomo and T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12372-12379 (2006).
- 13) T. Hasegawa, *In Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy*, ed. M. Tasumi, John Wiley & Sons: Chichester,

pp 107-108 (2014).

14) T. Sakabe, S. Yamazaki and T. Hasegawa,
J. Phys. Chem. B, **114**, 6878-6885 (2010).

15) T. Shimoaka, Y. Katsumoto, *J. Phys.*

Chem. A **114**, 11971-11976 (2010).

16) T. Shimoaka, T. Hasegawa, *J. Mol. Liquids*, in press (2016).