

博士論文要旨

論文題名：エーテル系分子のコンフォメーション平衡に
およぼす溶媒効果ふりがな わだりょういち
氏名 和田 竜一

分子のコンフォメーションはその物性や機能にかかわる重要な因子である。分子のコンフォメーションがその物性に深くかかわる例として、エーテル系高分子の poly(oxyethylene) (POE) の溶解度の問題がある。POE は水に対して著しく高い溶解度を持っており、これは水和にともなう COCCOC セグメントでの *trans gauche trans* (*tgt*) 体の増加によって生じると長年指摘されてきた。しかしながら、この *tgt* 体の増加と溶解度の間の定量的な関係性は明確になっていない。この問題の解決および分子のコンフォメーション平衡におよぼす溶媒効果とその溶液物性の関係性をより包括的に理解するために O 原子を含む分子を対象としてラマン分光法を主に用いて研究をおこなった。

まず、POE のモデル分子である 1,2-dimethoxyethane (DME) の各コンフォマーの純液体から水溶液への溶解の化学ポテンシャル変化をラマンスペクトルと量子化学計算を用いて決定した。その結果、DME の *tgt* 体は他のコンフォマーよりも低い溶解化学ポテンシャルをもち、さらに水溶液中でのその存在率は高く、DME の溶解 Gibbs エネルギー全体に占める *tgt* 体の寄与は 78% 程度と大部分を占めることが明らかにした。また、POE とは対照的に水への溶解度が低い poly(oxymethylene) のモデル分子である dimethoxymethane (DMM) についても同様の解析をおこない、溶解度が低い原因を明らかにした。さらに、これらの溶解化学ポテンシャルと水和の関係性を理解するために、溶解エンタルピー・エントロピーや、部分モル体積について議論した。

分子のコンフォメーション平衡におよぼす溶媒効果を理解するために、他のエーテル分子 (diethyl ether, ethyl isopropyl ether および 1,4-dioxane) のコンフォメーション間熱力学量差を決定した。diethyl ether, および ethyl isopropyl ether は COCC のセグメントを持ち、より単純なエーテルである。これらの分子の熱力学量差は、分子の溶媒接触表面積を用いた単純なモデルによる計算値とよくあった。このことは第一水和殻の水分子の寄与が支配的に働くことを意味する。これは COCOC のセグメントをもつ DMM でも同様であった。一方で、DME と共通して、OCCO のセグメントをもつ分子である 1,4-dioxane では、DME と同様に、このモデルでは水の溶媒効果を説明できなかった。先行研究の結果も踏まえると、OCCO のセグメントを持つ分子の水和の寄与は第一水和殻だけでなく、より広範囲な水和構造の重要性が明確となった。

Abstract of Doctoral Thesis

Title : Solvent Effect on the Conformational Equilibria of the Ether Molecules

ふりがな わだ りょういち
氏 名 WADA Ryoichi

The conformation of molecules plays an important role in their property and function. The issue about the property of poly(oxyethylene) (POE) in water is one example. It has been thought that the anomalously high solubility of POE arises from an increase of *trans-gauche-trans* (*tgt*) conformation in OCCO segments of POE accompanying the transfer from the pure liquid to water. However, the quantitative relationship between an increase of the *tgt* segment and the solubility has been an open question. To resolve this problem and comprehensively understand the relationship between the solvent effect on the conformational equilibria and solution property, the study targeting the ether molecules was performed using Raman spectroscopy.

The chemical potential changes of the solvent transfer from the pure liquid to water for the conformers of 1,2-dimethoxyethane (DME), which is the simplest model molecule for POE, were determined using Raman spectroscopy with aid of quantum calculation. The chemical potential of the *tgt* conformer was significantly lower than any other conformer, and its proportion in water was the largest. Thus, the net contribution of the *tgt* conformer is 78% of the total Gibbs energy of the transfer. The thermodynamic mechanism of the low solubility of poly(oxymethylene) is also successfully explained using dimethoxymethane (DMM) as a model for poly(oxymethylene). Furthermore, to understand the relationship between the chemical potentials and hydration, the transfer of enthalpy and entropy, and partial molar volume of the conformers were also discussed.

To comprehensively understand the solvent effect, the conformational thermodynamic differences of diethyl ether (DEE), ethyl isopropyl ether (EIE) and 1,4-dioxane were also investigated. The thermodynamic differences between the conformers of DEE and EIE agree with the values calculated using the solvation model based on solvent accessible surface area, as is the case with DMM. This suggests the structure in the first hydration shell plays a key role. For 1,4-dioxane, which has OCCO segment in common with DME, the solvation model failed to explain the solvent effect of water, as is the case with DME. This demonstrates that the hydration structure beyond the first shell plays a crucial role in the conformational thermodynamics of the molecule which has OCCO segment.