

論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	和田 竜一 (わだ りょういち)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	乙 第 545 号
○授与年月日	2016 年 3 月 4 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 2 項 学位規則第 4 条第 2 項
○学位論文の題名	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
○審査委員	(主査) 加藤 稔 (立命館大学薬学部教授) 澤村 精治 (立命館大学生命科学部教授) 岡田 豊 (立命館大学生命科学部教授)

<論文の内容の要旨>

分子のコンフォメーション平衡に及ぼす溶媒効果の研究は古くから行われてきているが、水溶液系での研究は少なく、溶媒効果の物理化学的原理は確立されていない。本博士論文では、エーテル系分子のコンフォメーション平衡に及ぼす溶媒効果に関する研究を行った。

Poly(oxyethylene) (POE) および Poly(oxymethylene) (POM) とそれぞれ同じ骨格を有するモデル分子 1,2-dimethoxyethane (DME) および dimethoxymethane (DMM) の各コンフォマーの水への溶解化学ポテンシャルをラマン分光測定と量子化学計算から決定した。これによって、分子の溶解度における各コンフォマーの寄与を定量的に明らかにし、POE の高い溶解度の原因を説明することができた。

溶媒効果の物理化学的起源を理解するために、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を決定し、溶媒効果を系統的に分析した。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。COCOC のセグメントをもつ DMM でも同様であった。一方、OCCO のセグメントをもつ 1,4-dioxane の溶媒効果は、DME と同様に、溶媒接触表面積を用いたモデルでは説明できなかった。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。

<論文審査の結果の要旨>

論文内容を踏まえ、本論文は以下の点で評価することができる。

- (1) 分子のコンフォメーション平衡に関する研究において、ラマン分光測定および量子化学計算を組み合わせた解析により、コンフォメーション平衡の完全な熱力学的スキームを完成させる方法を確立した。
- (2) 上記の方法を、POE および POM のモデル分子である DME および DMM のコンフォメーション平衡へ応用し、その熱力学スキームから、DME の水への高い溶解度および DMM の低い溶解度に関する熱力学的機構を解明した。
- (3) COCC の骨格セグメントを持つ diethyl ether (DEE)、ethyl isopropyl ether (EIE) や、COCOC 骨格セグメントをもつ DMM のコンフォメーション平衡及ぼす溶媒効果の熱力学量は、溶媒接触表面積を用いた単純なモデルで説明できることを示した。

上記とは対照的に、DME と同じ OCCO 骨格セグメントをもつ 1,4-dioxane の溶媒効果は、DME と同様に、上記の溶媒接触表面積を用いたモデルでは説明できないことを示した。このような分子系における溶媒効果では、第一水和殻を超えたより広範囲な水のネットワーク構造の寄与が重要であることを明らかにした。

本論文の審査に関して、2016年2月3日（水）に公聴会を開催した。

以上により、審査委員会は一致して、本論文は博士学位を授与するに相応しいものと判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の審査に関して、2016年2月3日（水）13時00分～14時00分、バイオリンク6階演習室6において公聴会を開催し、申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者和田竜一氏に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、「純液体中でのコンフォメーション平衡」、「DME の *tgt* 体の水和構造」、「DEE、EIE 水溶液 の動径分布関数」等に関する質問がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。

本論文提出者は本学大学院理工学研究科博士課程後期課程在籍および研究生期間において、本研究遂行のため精力的に研究活動に従事してきた。本論文の主査はこの間、本論文提出者と研究指導を通じて、日常的に研究討論を行ってきた。本論文提出後、主査を含む全審査委員はそれぞれの立場から論文の内容について審査を行った。

本論文提出者は本学学位規程第18条第2項該当者であり、公聴会における発表および質疑応答を通じて本論文提出者が博士としての十分な学識を有していることが確認された。さら

に、同規程第 25 条第 2 項該当者であることから、筆記試験による学力確認を免除した。

以上の諸点を総合して、本論文提出者に対して「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することを適当と判断する。