

# 博士論文要約

## 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

フリガナ   ワダ   リョウイチ  
氏名       和田 竜一

【全体要旨】 本論文は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 原子を含む分子である 1,2-dimethoxyethane, dimethoxymethane, diethyl ether, ethyl isopropyl ether および 1,4-dioxane のコンフォメーション平衡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。ラマンスペクトルのコンフォメーション解析によって各コンフォマーのコンフォメーション間熱力学量を決定した。1,2-dimethoxyethane や 1,4-dioxane のような OCCO のセグメントを持つ分子のコンフォメーション間熱力学量差における水和の寄与は、第一水和殻だけでなくより広範囲の水和水がかかわっていることが明確となった。

### 【研究の目的と論文構成】

分子のコンフォメーション平衡は温度、圧力および、溶媒など周囲の環境により変化する。したがって、様々な環境条件下で分子のコンフォメーションを調べることは、液体構造、分子間相互作用を理解する上で重要であり、これまで様々な研究がおこなわれてきた。過去に Kato ら [1] は 1,2-dichloroethane のコンフォメーション平衡におよぼす溶媒効果の研究から、水溶液中では有機溶媒中とは異なる寄与が支配的に働くことを明らかにした。そして、その寄与は疎水性効果であると説明された。本研究では、親水基であるエーテル基を持つ分子について、親水基まわりの水和とコンフォメーション平衡の関係性を明らかにすることを目的とした。さらに、コンフォメーションと溶解度の関係性についても議論した。

本論文は以下の 6 章で構成されている。

- 第 1 章 緒言
- 第 2 章 実験方法
- 第 3 章 DME と DMM のコンフォメーション平衡におよぼす溶媒効果
- 第 4 章 DEE と EIE のコンフォメーション平衡におよぼす溶媒効果
- 第 5 章 純液体・水溶液中での 1,4-dioxane のコンフォメーション
- 第 6 章 結論

【DME と DMM のコンフォメーション平衡におよぼす溶媒効果】 Poly(oxyethylene) (POE) は室温であらゆる濃度で水に溶解する. POE より O 原子間の CH<sub>2</sub> 基が 1 つ少ない poly(oxymethylene) (POM) が不溶であることから, POE の水への溶解度は特異的と言える. さらに, POE のコンフォメーションと水和は密接に関係していることも知られている. POE のモデル分子である 1,2-dimethoxyethane (DME) でも, POE と同様に水溶液中で *tgt* 体 (*t*: *trans*, *g*: *gauche*) の存在比が増加することが報告されている[2]. この *tgt* 体の存在が POE の水への高い溶解度をもたらすと考えられてきた. しかしながら, Matsuura らの先行研究[1]では DME のコンフォメーション間熱力学量差のみが得られている. しかし, 各コンフォマーの純液体から水への溶解にともなう Gibbs エネルギー変化は明らかとなっていないため, 溶解度とコンフォメーションの関係性は証明することができない. ここでは, 各コンフォマーの溶解 Gibbs エネルギー (化学ポテンシャル) を実験的に決定し, DME の高い溶解度とコンフォメーションの関係性を明らかにする. さらに, 溶解にともなうエンタルピー, エントロピー変化および水溶液中の各コンフォマーの部分モル体積を算出し, 各コンフォマーの水和構造について議論した. また, 同様の議論を水への溶解度に低い poly(oxymethylene) (POM) のモデル分子である dimethoxymethane (DMM) についてもおこなった.

DME と DMM の各コンフォマーの純液体から水への溶解化学ポテンシャル  $\Delta_{L \rightarrow W} \mu^i$  は以下の式で求めた.

$$\Delta_{L \rightarrow W} \mu^j = \Delta_{L \rightarrow W} G - \sum_{i=1, i \neq j}^n (y_w^i - y_L^i) \Delta^{i \rightarrow i} \mu_L - \sum_{i=1}^n y_w^i \Delta_{L \rightarrow W} \Delta^{i \rightarrow i} \mu$$

ここで,  $\Delta_{L \rightarrow W} G$  は溶質分子の溶解 Gibbs エネルギー差であり, Cabani ら[2]の実験値を用いた.  $y_w, y_L$  および  $\Delta^{i \rightarrow i} \mu_L$  はそれぞれ水中と純液体中での各コンフォマーの存在率および純液体中でのコンフォメーション間化学ポテンシャル差である. これらは, ラマン分光法と量子化学計算を用いて見積もった. また,  $\Delta_{L \rightarrow W} \Delta^{i \rightarrow i} \mu$  は  $\Delta^{i \rightarrow i} \mu_w - \Delta^{i \rightarrow i} \mu_L$  であり, 各コンフォマーのラマン散乱断面積比が溶媒に依存しないと仮定して, ラマン強度比から求めた.

DME の *tgt* 体の  $\Delta_{L \rightarrow W} \mu^{tgt}$  は  $-6.1 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり, 他のコンフォマーの値よりも低い ( $-4.8 \sim 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). さらに, *tgt* の存在率は溶解にともない 0.37 から 0.78 まで増加する. その結果, 全体の Gibbs エネルギーに対する *tgt* 体の寄与が占める割合は 79% となる. このことは, DME の水への高い溶解度の起源は *tgt* 体の低い溶解化学ポテンシャルと高い存在率にあることを明確にした.

次に, DME の *tgt* 体の  $\Delta_{L \rightarrow W} \mu^{tgt}$  が低い値をとる原因を明らかにするために, DME と DMM のコンフォメーション間エンタルピー, エントロピー差をラマンスペクトルの温度依存性から求め, 溶解にともなう DME と DMM の各コンフォマーのエンタルピー, エントロピー変化  $\Delta_{L \rightarrow W} H^i$  と  $\Delta_{L \rightarrow W} S^i$  を算出した. *tgt* 体の  $\Delta_{L \rightarrow W} H^i$  と  $\Delta_{L \rightarrow W} S^i$  はともに, 他

のコンフォマーと比べて、負に顕著であった。このことは、*tgt* 体まわりの水和構造の強さと秩序性の度合いが高いことを示唆する。しかしながら、過去におこなわれた MD 計算 [3] によって得られた水和構造では第一水和殻にコンフォマー間に顕著な差が見られなかった。このことから、*tgt* 体の安定化は第一水和殻より広範囲の水和が関わりと推察される。

【DEE と EIE のコンフォメーション平衡におよぼす溶媒効果】。ここでは疎水基まわりの水和が分子のコンフォメーション平衡におよぼす効果を明らかにするために、diethyl ether (DEE) と DEE よりも疎水基の大きい ethyl isopropyl ether (EIE) のコンフォメーション平衡におよぼす溶媒効果を比較した。

DEE と EIE のコンフォメーション間エンタルピー差を各コンフォマーのラマン強度比の温度依存性より算出した。さらに、気相中のコンフォメーション間自由エネルギーを基準として、溶媒移行にともなう自由エネルギー変化  $\Delta\Delta^{\text{tr}}\mu$  を求めた。エンタルピー  $\Delta\Delta^{\text{tr}}H$ 、エントロピー項  $-T\Delta\Delta^{\text{tr}}S$  についても気相中の値を基準として求めた。有機溶媒中で、 $\Delta\Delta^{\text{tr}}H < 0$ ,  $-T\Delta\Delta^{\text{tr}}S > 0$  の値をとる。この熱力学的挙動は DEE と EIE の間で明確な差はみられない。一方、水溶液中では、 $-T\Delta\Delta^{\text{tr}}S$  の支配的な寄与によって *tg* 体の安定性が増加する。また、EIE は DEE より顕著であった。この熱力学的挙動はコンフォメーション変化にともなう疎水基まわりの脱水和で説明することができる。

MD シミュレーションから得られた DEE と EIE の各コンフォマーまわりの水和数より、*tt* 体から *tg* 体への移行にともない疎水基まわりの水和数が減少することがわかった。さらに EIE の方が DEE よりも脱水和する水分子の数が多いことが示された。この結果はラマンスペクトルから得られた熱力学量の解釈を支持する。また、溶媒接触表面積 (SASA) に基づく Ooi らの [4] 水和モデルを用いた計算値は今回の実験値とよい一致を示した。

以上のように DEE, EIE のコンフォメーション平衡におよぼす水和の寄与は第一水和殻における水和・脱水和で説明できる。

【純液体・水溶液中での 1,4-dioxane のコンフォメーション】Cyclohexane のような 6 員環化合物のとりうるコンフォメーションとして chair および twisted boat 体がある。量子化学計算によると、1,4-dioxane は chair, 1,4-twisted boat および 2,5-twisted boat をとる。1,4-dioxane の純液体中での各コンフォマーの存在率は、Takamuku ら [5] の X 線回折の実験により、chair と twisted boat について、それぞれ 0.65 と 0.35 と報告された。一方で、R. Barata-Morgado ら [6] の QM/MM 法を用いた計算のような理論的な研究では twisted boat 体はほとんど存在しない ( $< 0.01$ ) と報告した。本論文では、まずラマン分光法と DFT 計算を用いて、純液体中での 1,4-dioxane の各コンフォマーの存在率を決定した。298 K において、chair, 2,5-TB および 1,4-TB の存在率はそれぞれ 0.78, 0.12 および 0.09 であった。この結果は、Takamuku らの実験結果をおおむね一致し、その結果を支持した。

次に、1,4-dioxane のコンフォメーション平衡におよぼす水和の寄与を明らかにするため

に、純液体・水溶液中での 1,4-dioxane のラマンスペクトルの温度効果実験をおこない、コンフォメーション間熱力学量差を決定した。得られたコンフォメーション間熱力学量差におよぼす水和の寄与を Ooi ら [4] の水和モデルでの計算値と比較すると、実験値は計算値よりも大きかった。このことは、DEE, EIE の場合と異なり、第一水和殻よりも広範囲の水和構造が関わることを示す。

【結論】本研究では、エーテル分子として DME, DMM, DEE, EIE および 1,4-dioxane の水溶液中でのコンフォメーション平衡におよぼす溶媒効果について議論してきた。さらに、DME と DMM の各コンフォマーの溶解にともなう化学ポテンシャル変化を実験的に決定し、溶解度における各コンフォマーの熱力学的な寄与を定量的に議論することができた。

DMM, DEE および EIE の熱力学量差は、分子の溶媒接触表面積を用いた Ooi ら [4] の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。一方で、OCCO のセグメントをもつ分子である DME と 1,4-dioxane では、このモデルでは水の溶媒効果を説明できなかった。このことから 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。

#### 【参考文献】

- [1] M. Kato, I. Abe, and Y. Taniguchi, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 11982.
- [2] N. Goutev, K. Ohno, and H. Matsuura, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 9226.
- [3] D. Bedrov, M. Pekny, G. D. Smith, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 996.
- [4] T. Ooi, M. Oobatake, G. Nemethy, and H. A. Scheraga, *PNAS* **84** (1987) 3086.
- [5] T. Takamuku, A. Yamaguchi, M. Tabata, N. Nishi, K. Yoshida, H. Wakita, and T. Yamaguchi., *J. Mol. Liq.* **83** (1999) 163.
- [6] R. Barata-Morgado, M. L. Sánchez, I. F. Galván, J. C. Corchado, M. E. Martín, A. Muñoz-Losa, and M. A. Aguilar, *Theor. Chem. Acc.* **132** (2013) 1390.