

## ラマン分光法による diethyl ether と ethyl isopropyl ether の

## コンフォメーション平衡に及ぼす溶媒効果

(立命館大・理工) ○和田竜一, 加瀬澤邦浩, 加藤 稔

【序】分子のコンフォメーション平衡は温度, 圧力, 溶媒など周囲の環境によって変化する. 水溶液中の低分子のコンフォメーション平衡に関する研究は, より複雑なコンフォメーション平衡を持つ生体分子のモデルとして重要である. 過去に Kato ら<sup>1)</sup>は 1,2-dichloroethane のコンフォメーション平衡に及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した.

そこで本研究では, コンフォメーション平衡に及ぼす疎水基の効果を調べるために diethyl ether (DEE) と ethyl isopropyl ether (EIE) を用いる (Fig. 1). これらの分子は, CH<sub>3</sub> 基の増加に伴い疎水性が増す. そのため, 疎水性の増加によるコンフォメーション平衡の変化をみることができる.

DEE と EIE は 2 つの C-O 結合軸まわりの回転により, *trans* 形と *gauche* 形をとりうる. したがって, *TT*, *TG*, *GT*, *GG* 体 (*T*: *trans*, *G*: *gauche*) などのコンフォーマーが考えられるが, *TT*, *TG* 体 (Fig. 2) 以外のコンフォーマーの存在比は非常に低い.

今回は, ラマン分光法を用いて溶媒中における DEE と EIE の *TT*-*TG* 平衡のコンフォメーション間熱力学量を算出した. これらを比較し, コンフォメーション平衡に及ぼす疎水基の効果について議論をおこなった.

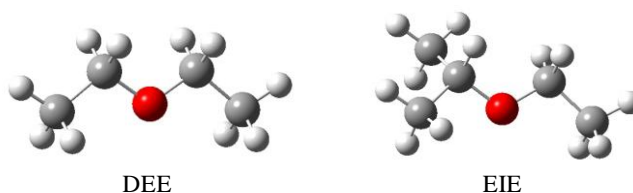


Fig. 1. Molecular structures of DEE and EIE.

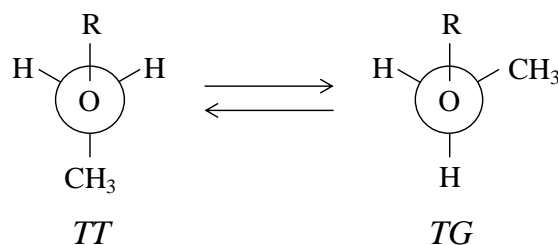


Fig. 2. Conformational equilibria of the ether; R = ethyl group (DEE), isopropyl group (EIE).

【実験】ラマン分光器 (NR-1800 型 JASCO Co.), Ar<sup>+</sup> レーザー (Spectra physics Co. 波長 514.5 nm) により様々な温度において, 気相, 純液体, methanol および, 水溶液中における DEE, EIE の C-O-C 変角振動領域のラマンスペクトルの測定をおこなった.

【結果と考察】DEE と EIE の C-O-C 変角振動領域のラマンスペクトルを Fig. 3 に示す. 溶液中での DEE と EIE の *TT* 体から *TG* 体への変化に伴うコンフォメーション間エンタルピー差  $\Delta H^{tt \rightarrow tg}(\text{sol})$  は, *TT* 体に対する *TG* 体のラマン強度比の温度依存性より算出した. また, 気相中における熱力学量を基準として溶媒効果の各熱

力学量 ( $\Delta G_{solv}^{tt \rightarrow tg}$ ,  $\Delta H_{solv}^{tt \rightarrow tg}$ ,  $T\Delta S_{solv}^{tt \rightarrow tg}$ ) を (1) 式より算出した. 得られた値を Fig. 4 に示す.

$$\Delta G_{solv}^{tt \rightarrow tg} = \Delta G^{tt \rightarrow tg}(sol) - \Delta G^{tt \rightarrow tg}(gas)$$

… (1)

ここで,  $\Delta G^{tt \rightarrow tg}(gas)$  は気相中の値である.

Fig. 4 より, 水の溶媒効果に注目すると, DEE, EIE ともに  $\Delta G_{solv}^{tt \rightarrow tg} < 0$  を示している. この結果は, エントロピー項 ( $-T\Delta S_{solv}^{tt \rightarrow tg} < 0$ ) の支配的な寄与によるものである. このことは純液体, methanol の効果と異なっており, 水溶液の特異的な効果を示していると考えられる.

この水溶液中での熱力学的挙動は, Kato ら<sup>1)</sup> の 1,2-dichloroethane の実験結果と定性的に一致する. Kato らはこの寄与を *trans* 体から *gauche* 体への移行に伴う, 疎水基まわりの脱水和によると説明している<sup>1)</sup>. 今回の, より大きな疎水基をもつ EIE ではこの水の効果がさらに顕著であるという結果は, これを支持している.

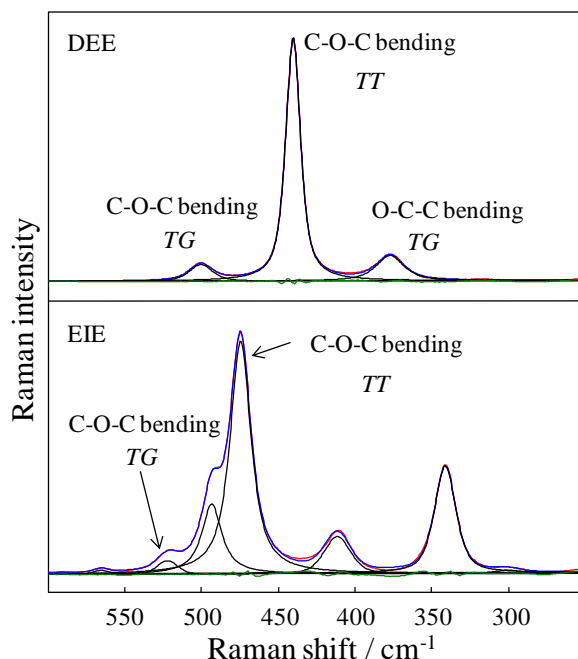


Fig. 3. Raman spectra of C-O-C bending mode of DEE and EIE in liquid phase at 298.2 K.

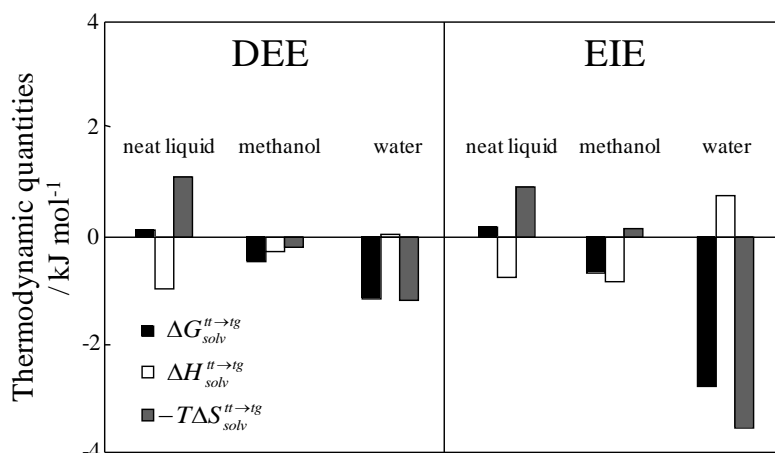


Fig. 4. Thermodynamic quantities between *TT* and *TG* conformers of DEE and EIE in various solvents at 298.2 K.

#### 【参考文献】

- 1) M. Kato, I. Abe and, Y. Taniguchi, *J. Chem. Phys.*, **110**, 11982 (1999).