

氏名 中山 京 優 (劉 臻穎)

授与した学位 博士

専攻分野の名称 工 学

学位授与番号 博甲第2691号

学位授与の日付 平成16年 3月25日

学位授与の要件 自然科学研究科物質分子科学専攻

(学位規則第4条第1項該当)

学位論文の題目 モノ・ n ・ドデシルリン酸ナトリウムの会合体の形態変化に関する研究

論文審査委員 教授 酒井 貴志 教授 高井 和彦 教授 尾坂 明義

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

J. Arakawa らはモノ・ n ・ドデシルリン酸ナトリウム $C_{12}H_{25}OPO(ONa)_2$ (SMDP)の2ナトリウム塩の臨界ミセル濃度(CMC)が50mMであることを報告した。また, R. M. Minardi らは sodium dodecane phosphonates の負電荷密度が増大するにつれ CMC の値が小さくなることを報告した。SMDP の1ナトリウム塩と2ナトリウム塩は共に解離するので, SMDP の会合体の研究において SMDP の1ナトリウム塩と2ナトリウム塩の混合割合による電荷量の変化が SMDP の会合体形成に与える影響が考慮されていない。本研究ではミセルの存在下におけるリン酸基のエステルの加水分解の触媒作用を調べるので, SMDP の会合体形成について詳しい実験が必要であると考えた。

本研究は, 生体反応におけるリン酸基の反応機構を調べるためのモデルとして, SMDP の会合体形成プロセスに関する SMDP の電荷量変化が SMDP のモノマーからミセルへと成長する現象に与える影響を解明し, モノマーからミセルまでの会合体によるエステル加水分解の触媒作用を調べることを目的とした。

本研究で得た結果は下記の通りである。

- (1) pH が9.0 の SMDP の2ナトリウム塩における SMDP 濃度の増加に伴う溶液の比導電率変化では4.0mM 付近と38.5mM 付近で折れ曲がりが生じた。4.0mM の折れ曲がり点がミセル形成によるものであると結論した。比導電率と SMDP 濃度の関係でいくつかの折れ曲がり点を与えたことは, CMC より高い濃度の濃度域だけでなくまた CMC より低い濃度の濃度域で転移した様々な会合体の存在を示唆する。
- (2) SMDP の CMC は溶液 pH が低くなると SMDP の電荷量が減少するために pH に依存して低下した。
- (3) CMC より低い濃度と CMC 付近の濃度においては, SMDP 溶液中で色素の吸収スペクトルや酢酸 p -ニトロフェニルの加水分解速度に変化が現れた。

以上を総括すると, 電気伝導度法やpH法などで得られた会合体の転移濃度については, CMCより低い濃度の濃度域では, 三段階の二量体の形成であり, CMC付近の濃度域では, 三段階のミセルの転移である。また, SMDP溶液中の有機分子反応からSMDPの会合体の形態変化を知ることができた。

論文審査結果の要旨

本研究は、生体反応で重要な役割を果たしているリン酸塩化合物の役割を明らかにするために、そのリン酸基の負電荷量が2量体やミセルなどの会合体形成に与える影響について調査したものである。これまで、その会合体形成において、1ナトリウム塩と2ナトリウム塩の混合割合による電荷量変化が、会合体の構造に及ぼす影響については十分明らかにされていなかった。本研究では、モデル化合物としてモノ-n-ドデシルリン酸ナトリウム(SMDP)を取り上げ、電気伝導度法を用いてその臨界ミセル濃度(CMC)を調査し、1) 60 °C、pH 9.0の時、CMCが従来よりかなり低い4.2 mMであること、2) CMCにpH依存性があり、pHが低くなるとSMDPの負電荷量が低くなり、CMCが小さくなること、さらに、3) 比導電率の関係からCMCより低い濃度域では、

会合体のリン酸基の負電荷量の影響を受け、疎水性相互作用が強くなるので、2量体形成が起きていることを明らかにした。また、4) SMDPの濃度と比導電率の関係から、2量体形成とミセル形成は共に三段階からなること、5) 温度によるSMDPの会合体形成濃度の変化から、どのSMDPの会合体形成の段階でもエントロピーに起因する会合体形成の駆動力が存在することなども明らかにしている。

以上のように本論文の内容は、会合体が生体反応に及ぼす影響を調査する際の重要な指針を与えるもので、学術的に有意義であると判断できる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと判定する。