

## キャリアによる液膜を介した金属イオンの上り坂輸送

### Uphill Transport of Metal Ion through a Liquid Membrane by Carrier

小林 真紀恵 ・ 小川 昭二郎

Makie KOBAYASHI and Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

#### 1. はじめに

液膜の研究はキャリア（輸送担体）の発達とともに応用が広がってきた。膜輸送現象におけるキャリア概念は血液中のヘモグロビンによる酸素の輸送などの生態系における一群の輸送現象を説明するために考えだされたものである。

液膜による輸送は、適当なキャリアを用いることにより著しく高い選択性を期待できることや、それ自身の濃度勾配に逆らって低濃度側から高濃度側へ輸送される上り坂輸送 (up hill transport) が可能であることなどの特徴をもつ。特に、生体膜で見られるようなエネルギー付与による上り坂輸送を能動輸送という。

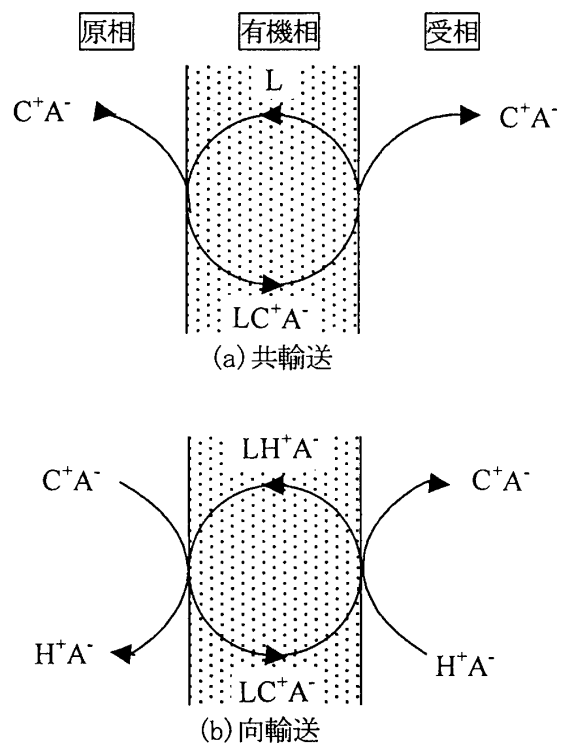
ここでは、キャリアの特性と輸送速度との関係をより理解するための数値シミュレーションによる解析を紹介する。

#### 2. 輸送機構

クラウンエーテルのような中性のキャリアでは補足された陽イオンに引っ張られて陰イオンの輸送も同時に起こり、Fig. 1(a)に模式的に示すような輸送が起こる。原相と受相の濃度差による輸送を共輸送 (cotransport, symport) という。

また、Fig. 1(b)のように金属カチオンと  $H^+$  を同時に反対方向に輸送する向輸送 (counter transport, antiport, 対向輸送ともいう) がある。

上り坂輸送は、例えば向輸送系で一方の輸送物質が反対側へそれ自身の濃度勾配に逆らっても輸送されることによって起こる。



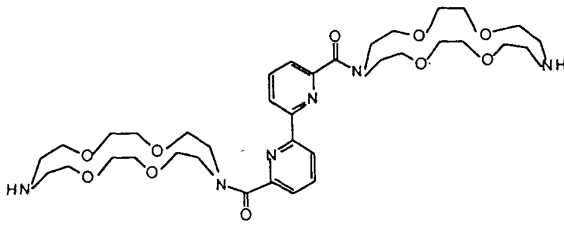
L: キャリア, C<sup>+</sup>: カチオン, A<sup>-</sup>: アニオン, H<sup>+</sup>: プロトン

Fig. 1 共輸送と向輸送

#### 3. 数値シミュレーション

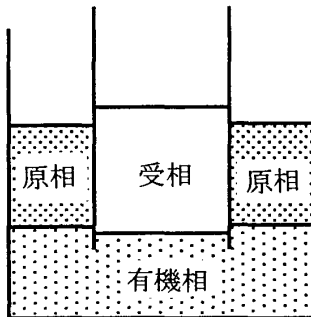
界面における拡散が律速段階である輸送のメカニズムを明確にするために以下の輸送実験における数値シミュレーションを例に挙げる。

この数値シミュレーションは、ジアザクラウンエーテル (Fig. 2) をキャリアに用いたピクリン酸カリウムの上り坂輸送を解析したものである。この輸送実験は Fig. 3 のような条件で行われた。<sup>2)</sup>



2,2'-ビピリジル-6,6'-ビスシアザクラウンエーテル

Fig. 2



原相: ピクリン酸カリウム ( $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ ) KCl (1M) H <sub>2</sub> O 10mL 受相: H <sub>2</sub> O 10mL 有機相: キャリア ( $2.7 \times 10^{-4} \text{M}$ ) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 30mL
--

Fig. 3 シミュレーションで用いた輸送条件

まず、定常状態における上り坂輸送の濃度モデルは Fig. 4 で示したようになる。<sup>1),2)</sup> キャリアと輸送される基質との錯体形成や脱離の速度が、界面を通る基質の拡散に比べて非常に速いとき抽出平衡定数  $K$  は有機膜界面におけるキャリアの濃度 ( $L, LS$ ) とそれぞれの水相における基質 ( $S$ ) の濃度による次式で表される。

$$K_1 = \frac{LS_{i, \text{out}}}{L_{i, \text{out}} S_{\text{out}}} \quad K_2 = \frac{LS_{i, \text{in}}}{L_{i, \text{in}} S_{\text{in}}} \quad (1)$$

$K_1$  は原相・有機相間の、 $K_2$  は受相・有機相間の抽出平衡定数である。 $L_{i, \text{out}}$  は原相と有機相の間の界面におけるキャリアの濃度、 $LS_{i, \text{out}}$  は原相と有

機相の界面における錯体の濃度、 $S_{\text{out}}$  は原相における基質の濃度、 $L_{i, \text{in}}$  は受相と有機相の間の界面におけるキャリアの濃度、 $LS_{i, \text{in}}$  は受相と有機相の間の界面における錯体の濃度、そして  $S_{\text{in}}$  は受相に輸送された基質の濃度を示している。また、 $S_0$  は原相における基質の初濃度、 $L_0$  は有機相におけるキャリアの初濃度、 $LS$  は有機相中の錯体濃度、 $L$  は有機相中の錯体を形成していないキャリアの濃度を示している。

定常状態では次式が成り立つので

$$\frac{LS_{i, \text{out}} - LS}{LS - LS_{i, \text{in}}} = 1$$

$$LS = \frac{1}{2} (LS_{i, \text{out}} + LS_{i, \text{in}}) \quad (2)$$

輸送速度  $V$  は拡散係数  $D$  と界面の幅  $l$  を用いて、 $V = D/l(LS_{i, \text{out}} - LS) = D/2l(LS_{i, \text{out}} - LS_{i, \text{in}})$  (3)

と表される。

液膜内でキャリア全体の濃度 ( $L_0$ ) が一定のとき

$$L_0 = LS_{i, \text{out}} + L_{i, \text{out}} = LS + L = LS_{i, \text{in}} + L_{i, \text{in}} \quad (4)$$

式(1)と式(4)より、

$$LS_{i, \text{out}} = L_0 \left( \frac{K_1 S_{\text{out}}}{1 + K_1 S_{\text{out}}} \right)$$

$$LS_{i, \text{in}} = L_0 \left( \frac{K_2 S_{\text{in}}}{1 + K_2 S_{\text{in}}} \right)$$

となるので、輸送速度  $V$  はこれらを用いて

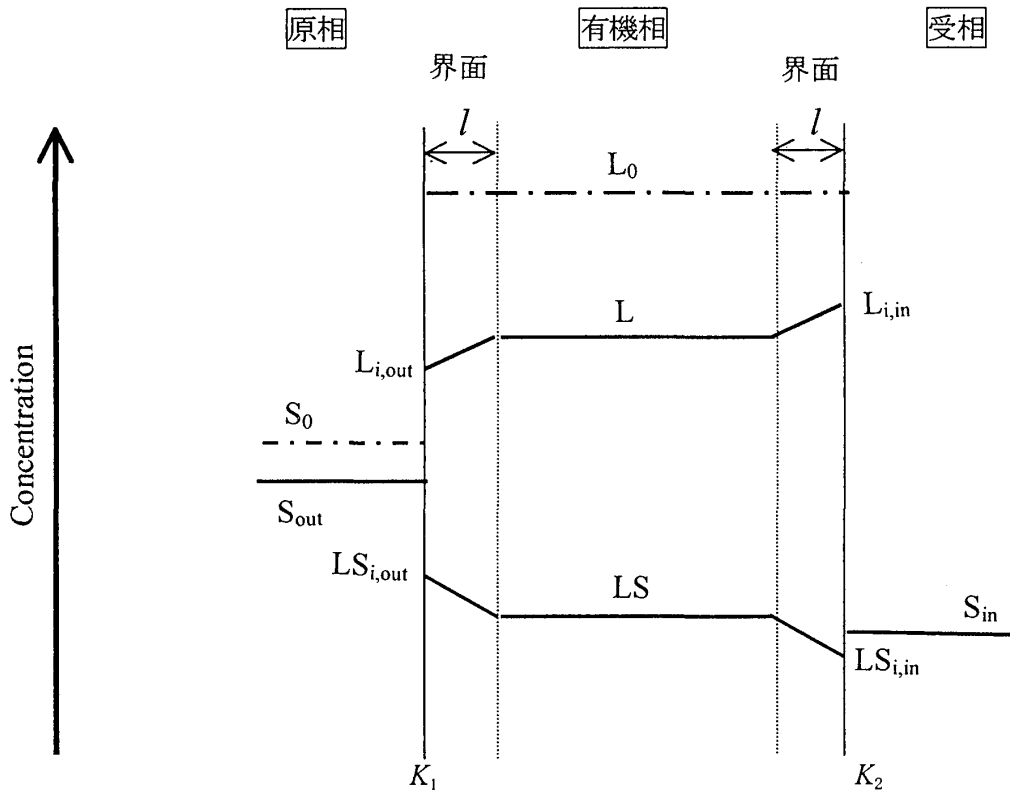
$$V = \left( \frac{D}{2l} \right) (L_0) \left( \frac{K_1 S_{\text{out}} - K_2 S_{\text{in}}}{(1 + K_1 S_{\text{out}})(1 + K_2 S_{\text{in}})} \right) \quad (5)$$

と表される。

また、輸送される基質がイオンペアのときは  $C^+ = A^- = S_0$  なので、

$$V = \left( \frac{D}{2l} \right) (L_0) \left( \frac{K_1 S_{\text{out}}^2 - K_2 S_{\text{in}}^2}{(1 + K_1 S_{\text{out}}^2)(1 + K_2 S_{\text{in}}^2)} \right) \quad (6)$$

となる。



- $K_1$  : 原相・有機相間の抽出平衡定数
- $K_2$  : 受相・有機相間の抽出平衡定数
- $L_{i,out}$  : 原相-有機相界面におけるキャリアの濃度
- $LS_{i,out}$  : 原相-有機相界面における錯体の濃度
- $S_{out}$  : 原相の基質の濃度
- $L_{i,in}$  : 受相-有機相界面におけるキャリアの濃度
- $LS_{i,in}$  : 受相-有機相界面における錯体の濃度
- $S_{in}$  : 受相中の基質の濃度
- $S_0$  : 原相における基質の初濃度
- $L_0$  : 有機相におけるキャリアの初濃度
- $LS$  : 有機相中の錯体の濃度
- $L$  : 有機相中の錯体を形成していないキャリアの濃度

Fig. 4 定常状態における輸送システムのモデル

式(6)を用いた数値シミュレーションの結果は Fig. 5 のようになり実験値ともほぼ一致する。このグラフの1と4が数値シミュレーションによる結果であり、2と3が実験値である。1と2は受相の濃度変化で、3と4は原相の濃度変化を示すが、いずれも原相の初濃度に対する変化の割合を時間ごとにプロットしたものである。数

値シミュレーションの  $(D/2l) (L_0)$  は1時間後の実験値の速度より式(6)から求めたものを使った。また、有機相中で錯体を形成している基質の濃度  $(LS)$  は輸送実験から得られた値から求めた。  $(LS = S_0 - (S_{out} + S_{in}))$

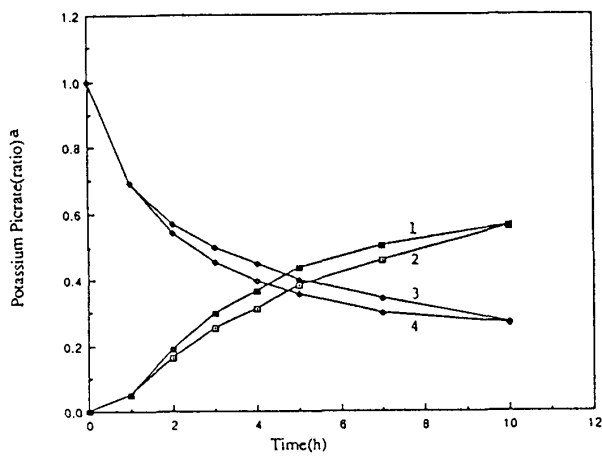


Fig. 5 上り坂輸送の濃度変化

#### 4. まとめ

今回ここでは界面での拡散が律速となり、輸送される基質が1種類である場合の数値シミュレーションを紹介したが、拡散が律速となる場合でも原相と受相のpH値が異なることでそれぞれの抽出平衡定数が大きく異なる場合や基質が数種類ある場合(混合系の輸送)、あるいは共輸送といった場合の数値シミュレーションは違ってくる。

例えば、原相と受相との間にpH勾配があつて原相側と受相側の抽出平衡定数の値が大きく異なる場合では、それぞれの界面における錯体の濃度は抽出平衡定数に比例すると考えられ、式(4)は

$$\begin{aligned} LS_{i,out} + L_{i,out} &= (K_1/K_2)L_0 \\ LS_{i,in} + L_{i,in} &= (K_2/K_1)L_0 \end{aligned} \quad (7)$$

と置き換えられる。これを用いると式(6)は

$$\begin{aligned} V &= \left( \frac{D}{2l} \right) (L_0) \left( \frac{1}{(1 + K_1 S_{out}^2)(1 + K_2 S_{in}^2)} \right) \times \\ & \left( \left( \frac{K_1^2}{K_2^2} S_{out}^2 - \frac{K_2^2}{K_1^2} S_{in}^2 \right) + (K_1^2 - K_2^2) S_{out}^2 S_{in}^2 \right) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。

液膜を用いた輸送が上り坂輸送となるためには、原相側と受相側の2つの抽出平衡定数  $K_1$  と  $K_2$  の値の差 ( $K_1 > K_2$ ) が必要となる。この差は原相、受相間にpH勾配をかけたり、原相側に輸送される基質よりもキャリアとの相互作用が小さい基質を過剰に加えることにより生じる。

#### 5. おわりに

今回我々が合成した2,9-ビスドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリンは液膜輸送用キャリアとして利用することができることがわかった。このような数値シミュレーションは我々が合成した2,9-ビスドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリンの輸送においても応用が可能であろう。また、原相側と受相側の抽出平衡定数  $K$  を変えることにより上り坂輸送も起こりうるだろう。

#### 【参考文献】

- 1) Jean-paul, Behr, Michele, Kirch, and, Jean-Marie Lehn, J. Am. Soc., 1985, 107, 241-246
- 2) Shinji Tsuchiya and Manabu Seno, J. Phys. Chem., 1994, 98, 1682-1688
- 3) Shinji Tsuchiya and Manabu Seno, J. Phys. Chem., 1994, 98, 13680-13686