

液膜輸送システムにおける速度制御

Rate Control of Transport through a Liquid Membrane System

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

近年、常温常圧で金属イオンを分離できる方法としてキャリア（輸送担体）を用いた液膜輸送が発達してきた。生態膜の物質輸送プロセスでは数々のキャリアが働いていることが明らかになっており、生態系の金属イオンを分離・抽出する試薬など多くの化合物が合成されている。液膜輸送では金属塩などの水溶性のものが疎水性である有機溶媒中を通過して移動するため、効率のよい輸送を行うには金属イオンと相互作用のあるキャリアの機能性が重要である。

ここではキャリアそのものの機能性と共に、液膜輸送を効率よく行うための他の要因についてまとめた。

2. pH 勾配による輸送

液膜によって隔てられた2つの相（原相と受相）との間にpH勾配があると、それぞれの界面における抽出平衡定数が異なる。このときの輸送はpH勾配が駆動力となり、濃度の低い側から濃度の高い側へと金属イオンが移動するような上り坂輸送になる可能性もある。

・イリドによるピクリン酸金属塩の上り坂輸送

Fig. 1に示すようなアミンイミドはpH依存性キャリアであり、濃度勾配に反してピクリン酸金属塩を効果的に輸送しFig. 2のような上り坂輸送を示す。¹

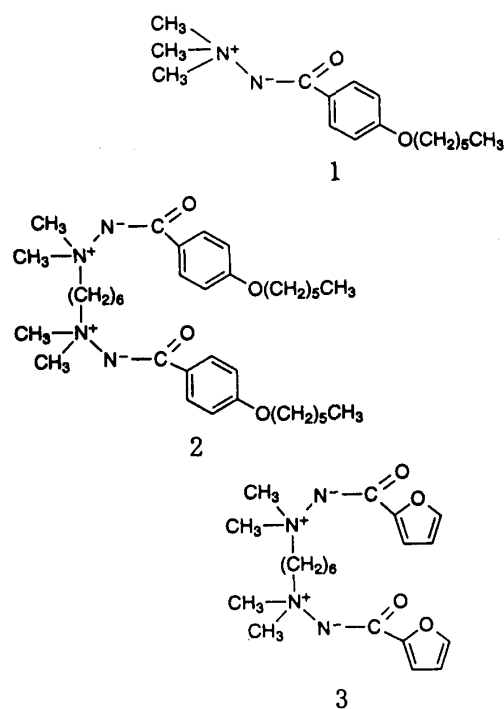


Fig. 1

これらのアミンイミドは負電荷を帯びた窒素原子（イリド窒素原子）とカルボニル基の酸素原子を持ち、それらは金属イオンと相互作用する。このイリド窒素原子は、溶液中のプロトンと相互作用しカルボニル基と共役しうるので、抽出平衡定数はアミ

ンイミドの置換基と溶液の pH に影響される。そのため、アミンイミドによるピクリン酸金属塩の輸送速度は置換基と溶液の pH に依存する。

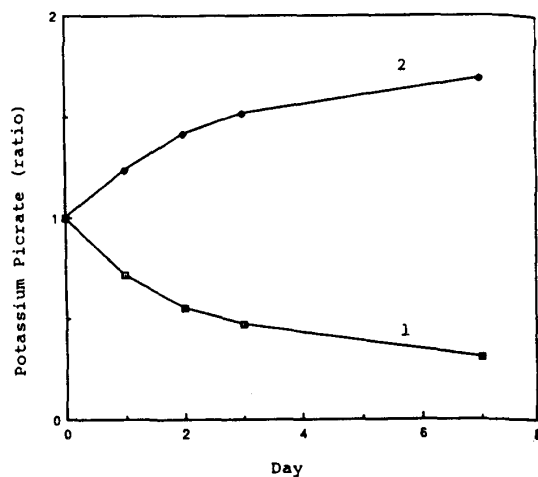


Fig. 2 アミンイミド 2 によるピクリン酸カリウムの上り坂輸送(それぞれの初濃度に対する割合)

- (1) 原相: ピクリン酸カリウム ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)
 塩化カリウム ($1 \times 10^{-1} \text{M}$)
 トリスバッファー (pH=7.20) 10ml
- (2) 受相: ピクリン酸カリウム ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)
 塩化カリウム ($1 \times 10^{-1} \text{M}$)
 トリスバッファー (pH=8.05) 10ml
- * 有機相: アミンイミド 2 ($1 \times 10^{-3} \text{M}$)
 クロロホルム 30ml

・ pH の差によるイオンポンプのような働き
 の輸送

擬似乳濁液の液膜系で行われた *p*-tert-ブチルカリックスアレン(n=6) (Fig. 3) を用いたナトリウムの液膜輸送は pH 勾配を駆動力とする輸送である。²

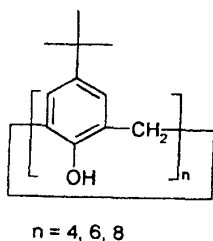


Fig. 3

2 相 (原相と受相) の pH の差が十分な時, キャリアはナトリウムイオン濃度が低い原相からナトリウムイオン濃度の高い受

相側にナトリウムイオンを輸送する, いわゆるナトリウムイオンポンプのような働きをする。また, キャリアとして *p*-tert-ブチルカリックスアレン (n=8) (Fig. 3) を用いた輸送ではカリウムイオンポンプのような働きを示す。このような働きは, ナトリウムイオンに対しては pH 勾配 $\Delta \text{pH} > 8$, カリウムイオンに対しては $\Delta \text{pH} > 4$ で起こり, 原相と受相の pH 勾配が大きいほど効果的にナトリウムイオンあるいはカリウムイオンを輸送する。

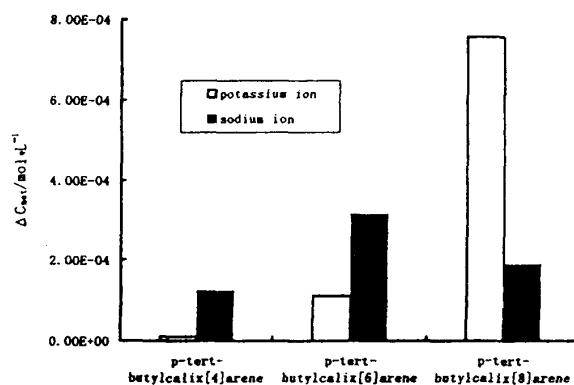


Fig. 4 それぞれのカリックスアレンによる Na⁺ と K⁺ に対する効果

3. 金属塩濃度の効果

一般的に原相における金属塩濃度が高くなるにつれて輸送速度は増加する。

キャリアにジベンゾ-18-クラウン-6(DB18C6) (Fig. 5) を用いた KCl, KI, KSCN, KNO₃ の 4 つのカリウム塩の輸送実験では, カチオンの活量が低い領域 (低濃度) では輸送速度はカチオンの活量の 2 乗に比例して増加する。³ (Fig. 6) しかしカチオンの活量が高い (高濃度) 原相のときはイオン間の相互作用が大きくなるため, 金属塩の輸送速度とカチオンの活量との間にこのような関係は成り立たず, 予想よりも低い値となった。

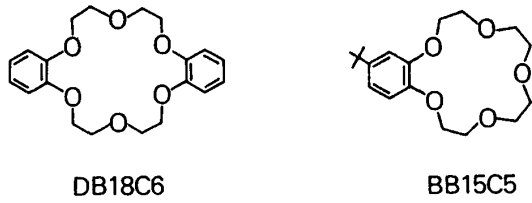
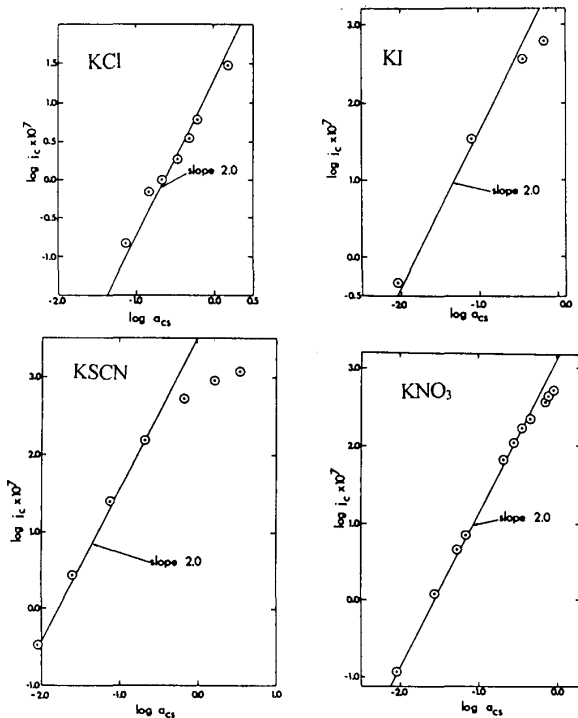


Fig. 5

Fig. 6 原相におけるカリウムイオンの活量に対する
輸送されたカリウムイオン濃度の変化

4. アニオン効果

ジベンゾ-18-クラウン-6(DB18C6)及び4-*tert*-ブチルベンゾ-15-クラウン-5(BB15C5) (Fig. 5) をキャリアに用いた輸送の速度は、水相に存在するアニオンに強く依存することがわかっている。³ 様々なアニオンのカリウム塩の輸送において、Fig. 7 に示すような結果が得られた。

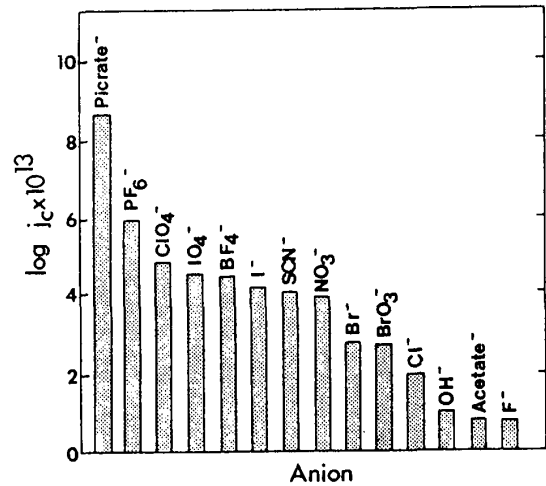
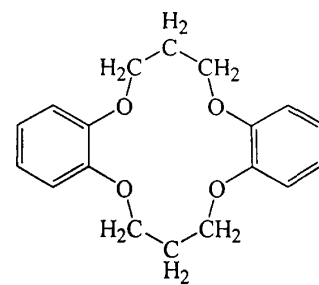


Fig. 7 アニオンの違いによる輸送されたカリウムイオン濃度の変化(クロロホルム液膜輸送)

また、2, 3, 9, 10-ジベンゾ-1, 4, 8, 11-テトラデカ-2, 9-ジエン (ジベンゾ-クラウン-4) (Fig. 8) をキャリアに用いた輸送では、水やその他の溶媒和の高い溶媒において電荷を持った錯体とそのアニオンは別々に溶媒和しており、錯体の安定性にアニオン効果は期待されなかった。⁴ しかし、高分子膜溶媒のような低い溶媒和の溶媒では顕著なイオン対が見出され、錯体形成したイオン対や単独のリガンドのイオン対が形成された。

Fig. 8
ジベンゾ-14クラウン-4

カチオンとアニオンの静電的な相互作用はアニオンの特性 (サイズ, 形, 極性) によってかわる。特にアニオンの疎水性は低極性溶媒における錯体の溶解に関して極めて重要である。すなわちかさ高く、球状で極性の高い1価のアニオンはリガンドとの結合場でより効果的に相互作用し、より

選択的なシステムへと導く。このような条件を十分に満たした系では2価のカチオンを寄せ付けない効果もあり、生態系での応用も期待できる。

5. まとめ

以上効率の良い輸送を行う要因について、キャリアそのものの性質以外の効果を中心にまとめた。

これらの要因はキャリアがより効率よく金属イオンを輸送するために大変重要であり、現在この他にも様々な研究がなされている。

これらの要因をふまえ、我々が合成した2,9-ジドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリンのリチウムイオンのより効率の良い輸送条件を検討していきたい。

参考文献

- 1) Tsuchiya, S.; Seno, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13680
- 2) Ye, Z.F.; Wang, Y.P.; Liu, Y.S.; Jiang, Z.L.; Shen, X.; Zhu, L.G.; Shi, X.F. *J. Memb. Sci.* **1999**, *163*, 367
- 3) Lamb, J.D.; Christensen, J.J.; Izatt, S.R.; Bedke, K.; Astin, M.S.; Izatt, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3399
- 4) Olsher, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4006