

担体輸送

—液体膜による促進輸送—

Carrier Mediated Transport
—Facilitated Transport with Liquid Membrane—

早野 茂夫*・吉田 章一郎*
Shigeo HAYANO and Shoichiro YOSHIDA

近年、注目されている担体輸送に関する研究のうち液体膜によるイオンの促進輸送を中心に、輸送の基本機構と担体としてのイオノフォアの特性について概説し、膜輸送速度に影響する諸因子について最近明らかになった知見のいくつかを紹介する

1. はじめに

物質の膜輸送現象は、受動輸送 (passive transport) と能動輸送 (active transport) に分けられる。受動輸送は膜透過物質の化学ポテンシャル勾配に従って移動する現象であり、能動輸送はその化学ポテンシャル勾配に逆って移動する現象である。受動輸送には単純拡散 (simple diffusion) と促進拡散 (facilitated diffusion) があり、後者は担体が仲介する現象で担体輸送 (carrier mediated transport) と言われている。能動輸送も担体輸送である。しかし、この場合は他の物質の移動やエネルギーの移動とカップリングすることによって目標とする物質がその化学ポテンシャルの高い領域へくみ上げられる。正確には、化学反応流とカップリングする第1種能動輸送 (chemi-osmotic transport) と他の拡散流とカップリングする第2種能動輸送 (osmo-osmotic transport) に区別される。能動輸送については、本号の他の解説で触れられるので、ここでは担体輸送のうち促進輸送について解説する。

膜によって水相が2相に分離されている系を考え、促進輸送機構のモデルと系の濃度勾配を図1に示す。担体Lが膜内に閉じこめられており、遊離状態Lまたは透過物質Sと結合した複合体LSの形で存在している。物質Sは高濃度水溶液(水相1)と膜との界面で複合体LSを形成し膜内に取り込まれ、濃度勾配に従って拡散する。低濃度水溶液(水相2)との界面ではLSが解離してSを放出し、遊離した担体が逆方向に拡散する。このようなサイクルによってSが水相1から水相2へ輸送される。物質Sが単独では膜内に入り込めなければ、物質を識別できる担体を用いることによって特定物質のみを輸送す

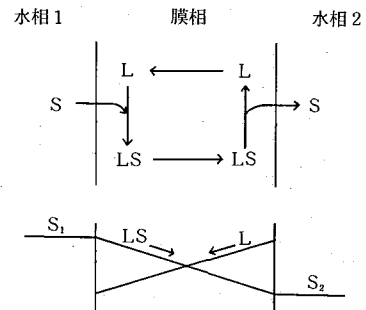


図1 促進輸送機構と系の濃度勾配

ることができる。すなわち、担体輸送の最大の特徴は、担体と物質との相互作用を利用して物質の選択的輸送を可能にすることである。

生体膜では担体輸送による高度の選択的機能を示すことが知られており、その機能の中でもイオンの選択的透過は重要な役割を果たしている。人工膜においても、従来のイオン交換膜、逆浸透膜、限外濾過膜などからさらに高機能性膜の創造が指向されており、物質の高選択的輸送は目標の1つである。特にイオンと特異的に結合する担体が発見され、さらに合成されるようになってからは人工膜によるイオンの選択的輸送に関する研究が活発になった。

そこで本解説では、数多くある担体輸送に関する研究のうち、液体膜によるイオンの促進輸送を中心に概説する。

2. 担体としてのイオノフォア

生体系でみられる促進輸送はほとんどタンパク質や酵素によるが、生体膜や人工膜に低分子の抗生物質を加えるとイオンに対して透過性を示すことがわかっている。¹⁾ たとえば、アルカリ金属塩水溶液中に作られた大豆レシ

* 東京大学生産技術研究所 第4部

チンの脂質膜はイオンの種類に関係なく約 $2 \times 10^{-9} \text{ S/cm}^2$ のコンダクタンスをもつが、マクロテトロリド抗生物質の1つである monactin を膜の両面の水相に溶かすと図2のように monactin 濃度に比例して膜コンダクタンスが増加する。しかも、 $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順序で変わり、明らかに金属イオンの種類によって大きな差異が見られる。この作用は、Valinomycin, Nigericin 類の抗生物質でも同様であり、カチオンと結合して脂溶性の複合体となり、カチオンの透過率を増大させるとともにイオン選択性を示す。このようなイオン運搬体には、Pressman ら³⁾は "ionophore" という名前をつけた。

Valinomycin が K^+ と特異的に錯体を形成することが 1964 年に見い出されて以来、イオノフォアモデルの実体と類似の多くの抗生物質が明らかになってきた。⁴⁾ これらの抗生物質には、環状デブシペプチド (バリノマイシン, エニアチン, モナマイシン), 環状ペプチド (グラミシジン, アンタマニド), マクロテトロリド (ノナクチン, モナクチン, ジナクチン, トリナクチン, テトラナクチン), ニゲリシン類 (ニゲリシン, モネンシン, ジアネマイシン) などがあり、代表的なものを図3に示す。いずれも大環状構造であることが特徴であり、極性の酸素を内側に向けた中心の空孔にカチオンを取り込む。外壁には脂肪族側鎖が分布し非極性であるので、脂質膜を容易に透過し、また非極性有機溶媒にイオンを可溶化させる。ニゲリシンはそれ自体非環状であるが、カチオンを取り込んだ錯体は末端のカルボキシル基と水酸基との間で水素結合して環状コンホメーションをとる。環状デブシペプチド、マクロテトロリド、ニゲリシン類との錯体はそれ自身膜内を拡散するキャリアー型イオノフォアであるが、グラミシジンは膜内にチャンネルを構成し、その孔をカチオンが通過するチャンネル型イオノフォアとして知られている。

バリノマイシンの発見と時を同じくして大環状ポリエーテルであるクラウンエーテルが Pedersen⁵⁾ によって合成された。最初に構造が確定されたものは図4に示すジベンゾ 18 クラウン 6 (DB 18 C 6) で、6 個の酸素を内側に向けた環状構造のため、中央の孔にフィットするカチオンを配位結合により取り込むことができる。外壁は非極性のメチレン基、芳香環のためカチオンを有機溶媒に可溶化できる。その後、カチオンと空孔の相対的な大きさ、酸素の数と対称性に興味を持たれ数多くの環状ポリエーテルが合成された。さらに、エーテル酸素のいくつかを硫黄やアミノ基で置換したものや双環性のポリエーテルも合成され、それぞれ固有の性質を有する。⁶⁾ その代表的なものを図5に示す。最近では、目的に応じて設計された人工イオノフォアが合成されるようになり、その発展には注目に値するものがある。⁷⁾

このような大環状化合物の特徴は、そのイオン選択性

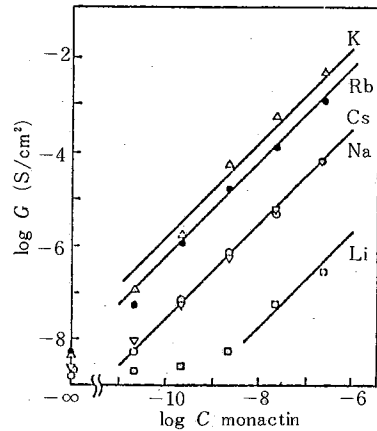


図2 モナクチン濃度 (C_{monactin}) と膜コンダクタンス (G) の関係²⁾

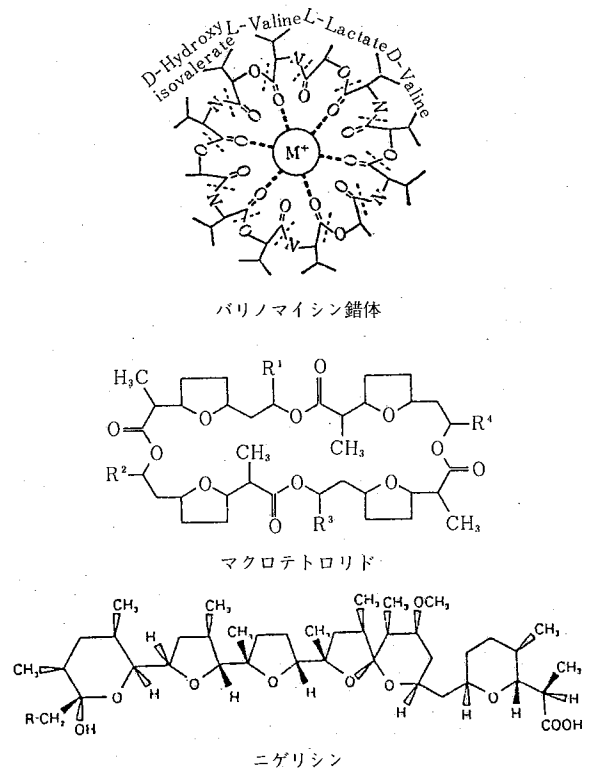


図3 抗生物質イオノフォア

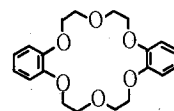


図4 ジベンゾ 18 クラウン 6

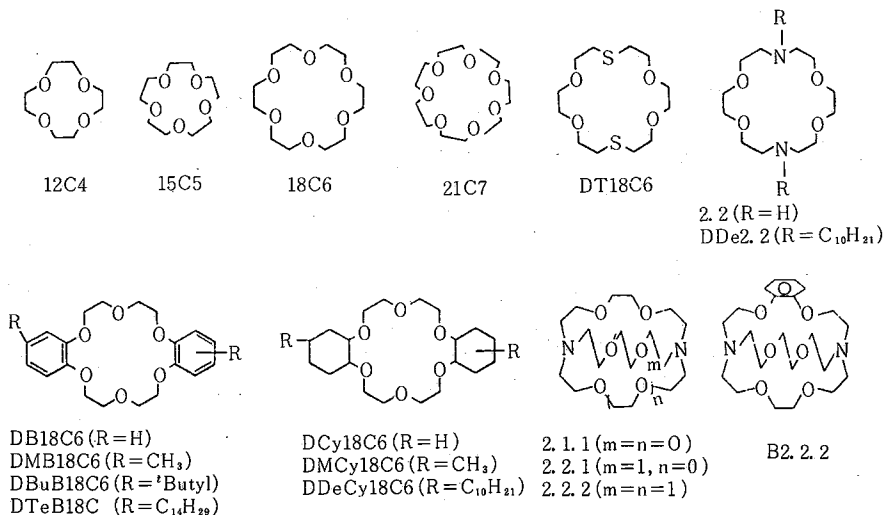


図5 合成イオノフォア

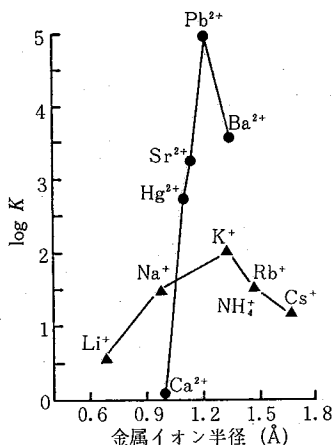


図6 イオン半径とジシクロヘキシル 18 クラウン 6 (DCy 18 C 6) の選択性との関係。選択性はカチオンとクラウンエーテル錯体の生成定数 K で示してある。

が極めて特異的なことである。代表的なイオノフォアのイオン選択性を表1にまとめた。イオン選択性は種々の因子によって影響される。その諸因子を要約すると次のようになる。

- 1) 無機カチオン
電荷, イオン半径, 静電的構造, 対立イオン
- 2) 有機カチオン
イオン種(アンモニウム, ジアゾニウム, ピリジニウム, スルホニウム), 水素結合能(結合数と有効性), 静電的効果, 立体的因子, 異性体(シスとトランス, 光学異性)
- 3) イオノフォア
空孔の大きさ, ドナー原子の種類と数, 環のコンホメーション, 環の置換基

4) 錯体の環境

溶媒の種類と極性

かたい合成環状ポリエーテルにおいては、特に空孔の大きさとイオン半径との関係が最も重要である。たとえば、図6に示すように、ジシクロヘキシル 18 クラウン 6 との錯体の生成定数は、カチオンのイオン半径の違いによって数桁の大きさに変化する。

これらのイオノフォアは膜輸送の担体として用いられるだけでなく、溶媒抽出分離の抽出試薬、⁸⁾イオン電極膜の担体、⁹⁾有機合成における触媒¹⁰⁾(大環状多座配位子によって活性化された裸のアニオンによる反応)、クロマトグラフィーの固定相¹¹⁾(クラウンエーテルを主鎖あるいは側鎖に有する高分子)などの応用がなされている。

3. 液体膜による促進輸送

3.1 膜について

膜には固体膜と流動性膜(液体膜, 脂質 2 分子膜)がある。実用面から見れば固体膜の方が安定性があり、強度や扱い易さの点で有利である。しかし、結合点を必要とする輸送においては、結合点間のジャンプによる物質移動のポテンシャル障壁が大きいために輸送速度が小さい。クラウンエーテルを主鎖あるいは側鎖に有する高分子も合成され、溶媒抽出において高分子特有の選択性が示されているものの、この高分子の固体膜によるイオンの輸送を行った例はほとんどない。ただし、例外としてラクトンの開閉環を利用した含ラクトン高分子膜による金属イオンの能動輸送がある。¹²⁾液体膜は実用的には不安定要素があつて問題点が多いが、結合点が移動するので移動の障壁が小さくなって輸送速度が大きくなる。また、輸送実験による解析が簡単なためにこの液体膜が多く利用される。

表1 イオノフォアのイオン選択性

Ionophore	Selectivity Sequence
Neutral ionophores	
Valinomycin	Rb>K>Cs>Ag>Tl>>NH ₄ >Na>Li Ba>Ca>Sr>Mg
Enniatin A	K>Rb~Na>Cs>>Li
Enniatin B	Rb>K>Cs>Na>>Li Ca>Ba>Sr>Mg
Beauvericin	Rh>Cs>K>>Na>Li
Nonactin	NH ₄ >K~Rb>Cs>Na
Monactin	NH ₄ >K>Rb>Cs>Na>Ba
Dinactin	NH ₄ >K~Rb>Cs>Na>Ba
Trinactin	NH ₄ >Rb>Na>Cs
Cryptate 211	Li>Na>K~Rb~Cs Ca>Sr~Ba
Cryptate 221	Ag>Tl>Na>K>Li~Rb>Cs Sr>Ca>Ba>Mg
Cryptate 222	Ag>Tl>K>Rb>Na>Cs~Li Ba>Sr>Ca>Mg
Antamanide	Na>Li>Tl>K>Rb>Cs
Dicyclohexyl 19-crown-6	Ag>K>Rb>NH ₄ >Cs>Na>Li Ba>Sr>Mg>Ca
Dicyclohexyl 14-crown-4	Na>K>Cs
15-Crown-5 ^a	Tl>Ag>Cs~K~Na~Rb
18-Crown-6 ^a	Tl>K>Rb~Ag>Cs>Na
18-Crown-6 ^b	Pb>Ba>Sr>K>Rb>Cs~Na
Benzo-15-crown-5 ^b	Pb>Na~Rb>K
Dibenzo-24-crown-8 ^b	Rb~Cs~K>Na
Dibenzo-27-crown-9 ^b	K>Na~Cs
2,6-Dioxo-18-crown-6 ^c	Ba>K>Na
2,4-Dioxo-19-crown-6 ^c	K>Na>Ba
Charged ionophores	
Monensin	Na>>K>Rb>Li>Cs
Nigericin	K>Rb>Na>Cs>>Li
Dianemycin	Na>K>Rb~Cs>Li
X-206	K>Rb>Na>Cs>Li
X-537A	Cs>Rb~K>Na>Li Ba>Sr>Ca>Mg
A-23187	Li>Na>K Mn>Ca>Mg>Sr>Ba
Channel-forming ionophores	
Gramicidin A	H>Cs~Rb>NH ₄ >K>Na>Li
Alamethicin	K>Rb>Cs>Na
Monazomycin	Cs>Rb>K>Na>Li
Polyene antibiotics	Low selectivity

^a solvent, water.

^b solvent, 70% methanol in water.

^c solvent, methanol.

3.2 イオンの選択的輸送

促進輸送において、担体の性質が支配的であることはいうまでもない。表1に示したイオノフォアを利用すればそのカチオン選択性が輸送速度に反映され、従来のイオン交換膜には見られない高度の分離が可能となる。たとえば、DB 18 C 6 を溶かしたクロロホルム液体膜による金属カチオンの軸送速度は、図7に示すようにイオン半径の違いによって数桁の差がある。

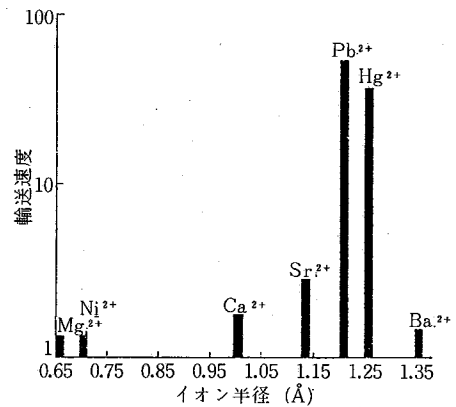
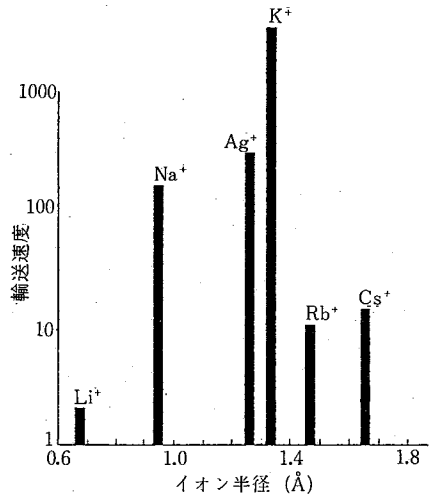


図7 イオン半径と輸送速度(相対的な大きさ)との関係¹³⁾
液体膜はDB 18 C 6 のクロロホルム溶液

担体の特性によってイオン種間に輸送速度の著しい差が生じるが、膜による物質輸送に対してこのような選択性ととも高エネルギーであることが要求される。そこで、輸送速度の問題を取り上げてみる。

3.3 輸送速度に影響する諸因子

輸送速度式

促進拡散において、輸送速度は拡散係数、平衡定数、担体濃度、膜厚、透過物質の濃度に依存する。界面での会合、解離反応が速く膜内拡散が律速であるとき、物質Sの輸送速度は次のようになる。

$$J_s = \frac{D_{LS} K_{LS} [L]}{l \left(\frac{[S_1]}{1 + K_{LS}[S_1]} - \frac{[S_2]}{1 + K_{LS}[S_2]} \right)} \quad (1)$$

K_{LS} は界面における平衡定数であり、両界面で等しい。

$$K_{LS} = \frac{[LS_1]}{[L_1][S_1]} = \frac{[LS_2]}{[L_2][S_2]} \quad (2)$$

ここで、D_{LS}、[L]、[S]、l はそれぞれLSの膜内拡散係数、

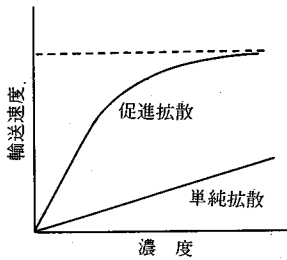


図8 輸送速度の濃度依存性

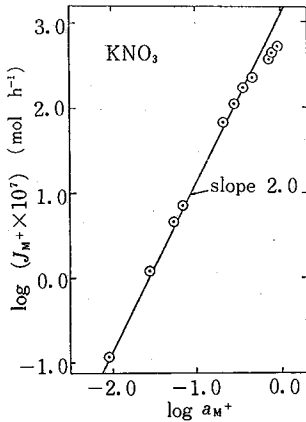


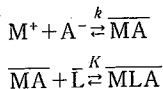
図9 輸送速度 (J_{M^+}) と水相1におけるカチオンの活量 (a_{M^+}) との関係¹⁴⁾。液体膜は DB 18 C 6 のクロロホルム溶液 ($7 \times 10^{-4}M$)

担体の全濃度, S の濃度, 膜厚を表す。下つき添字 1, 2 は水相 1, 2 との界面を, バーは膜内を表す。(1)式は酵素反応に対する Michaelis-Menten の式と類似の形をしており, 両水相の濃度が等しいとき輸送は停止する。ただし, K_{Ls} が両界面で異なるときは両側の濃度が等しくても J_s は 0 にならない。S の濃度が低いときは $1 \gg K_{Ls}[S]$ となり, (1)式は単純拡散の式と同じになる。

$$J_s = \frac{D_{Ls}K_{Ls}[L]}{l}([S_1] - [S_2]) \quad (3)$$

S が高濃度のときは $1 < K_{Ls}[S]$ となり, $[S_2]$ が一定のとき J_s は最大値をとる。したがって, J_s の濃度依存性は図 8 のようになる。

中性担体によるイオン輸送の場合, 界面での平衡は,



となり, 輸送速度は次のようになる。

$$J_{M^+} = J_A = \frac{D_{MLA}kK[L]}{l} \left(\frac{[M^+]^2}{1+kK[M^+]^2} - \frac{[M_2^+]^2}{1+kK[M_2^+]^2} \right) \quad (4)$$

ここで, M^+, A^-, L, MLA はそれぞれカチオン, アニオ

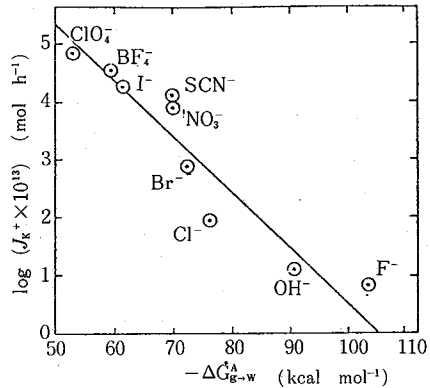


図10 K^+ の輸送速度とアニオンの水和自由エネルギーとの関係。液体膜は DB 18 C 6 のクロロホルム溶液 ($7 \times 10^{-4}M$)

ン, 中性担体, イオン対錯体を表す。また, k, K は分配係数, 平衡定数を表す。水相中で解離しているイオンが非極性の膜中でイオン対となるため, 濃度の項が 2 乗になる。(4)式でイオン濃度が低く ($1 \gg kK[M^+]^2$), $[M_1^+] \gg [M_2^+]$ の場合は, 次のように簡単な式となる。

$$J_{M^+} = \frac{D_{MLA}kK[L]}{l} [M_1^+]^2 \quad (5)$$

図 9 に示すように, 高濃度でない通常の実験条件では (5)式がよくあてはまる。

以上のように輸送速度を表す基本形を示したが, 実際の輸送においては種々の因子が複雑に関与する。中性担体によるイオン輸送について最近得られた知見をあげてみる。

アニオンの効果

比較的最近までは中性イオノフォアのカチオン取込みや膜輸送については, イオノフォアとカチオンとの相互作用だけで説明されることが多かった。しかし, 共存する対立アニオンの影響が大きかったことがわかってきた。

J. D. Lambら¹⁴⁾ DB 18 C 6 と tert-ブチルベンゾ 15 クラウン 5 (BB 15 C 5) を含むクロロホルム液体膜を用いて, 種々の塩の輸送速度を測定した結果, アニオン種によって 8 桁の差に変化することが示された。しかも, その大きさの順序は担体とカチオンに依存せず同じであった。(4)式に含まれる分配係数 k を水と膜の間の分配の Gibbs の自由エネルギーに関係づけ, アニオンの水和の自由エネルギーとの間に図 10 に示すような規則性があることがわかった。この水和の自由エネルギーはアニオンの大きさ, 電荷, 極性に関係がある。井川らはアニオンの電荷とイオン半径との比 (e/r) を水との親和性の尺度として, 輸送速度との関係を図 11 のように示している。^{15,16)} すなわち, e/r が大きいほどつまり親水性が高く水和数が多いアニオンほどカチオンの輸送速度が減少する。これらの結果から, 脱水和が容易なほどカチ

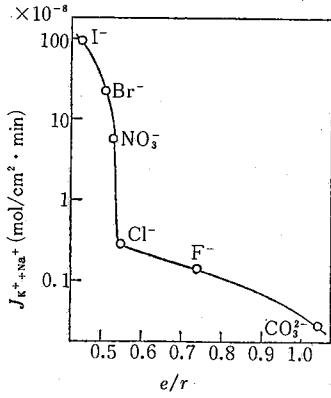


図11 アニオンの e/r とカチオンの輸送速度との関係。液体膜はジベンゾ 30 クラウン 10 (DB 30 C 10) のクロロホルム溶液 (0.1 M)

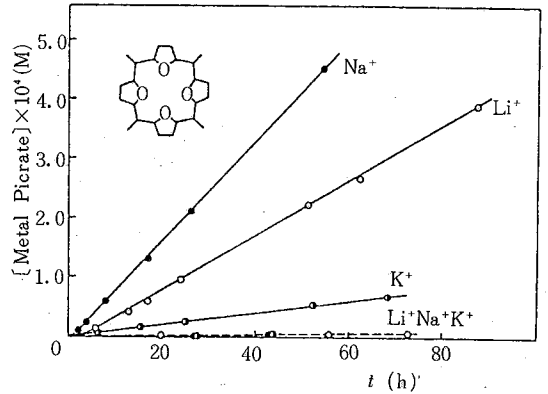


図12 水相 2 におけるピクリン酸塩濃度の時間変化。液体膜は図示した環状オリゴマーのクロロホルム溶液 (7×10^{-4} M)、点線は担体を含まない膜による値

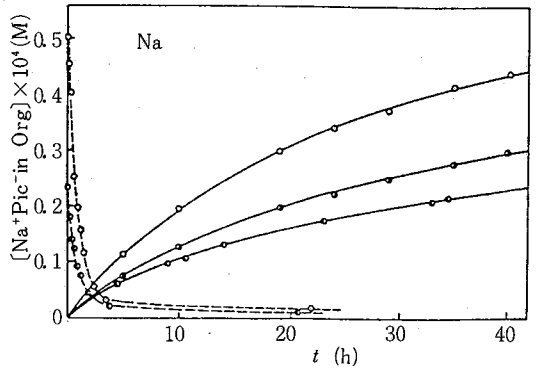
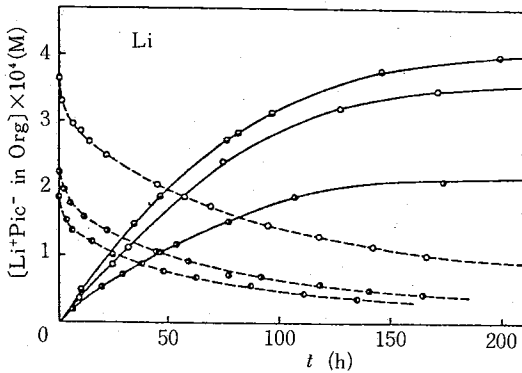


図13 有機相中のピクリン酸塩濃度の時間変化。有機相は図 12 と同じ担体のクロロホルム溶液、点線は放出、実線は取込み、シンボルは担体濃度の違いを表している。

オン錯体とイオン対を形成しやすく、錯体の移動を有利にすると考える。以上のように中性担体による実験においては、アニオン選択性についても注意しなくてはならないことが明らかであるが、逆にアニオン効果を利用してアニオンによる輸送の制御やアニオンを積極的に輸送させることも行われている。¹⁷⁾

界面における物質移動

アニオンの効果でも示されたように、一般に膜に溶解しやすいほど輸送速度が大きいと考えやすいが、場合によっては溶解性の高いイオンが必ずしも大きくならないことがわかってきた。

小夫家らは、フランの環状オリゴマーを合成し、金属イオンの膜輸送を研究した。¹⁸⁾ このオリゴマーが溶けたクロロホルムに対するピクリン酸塩の抽出率は、 $Li^+96\%$ 、 $Na^+66\%$ 、 $K^+ \sim 0\%$ となり Li^+ が最もよく取り込まれる。ところが、膜間の輸送速度は図 12 に示すように Li^+ と Na^+ が逆転している。この一見矛盾した挙動の要因を明らかにするために、膜溶液へのカチオンの取込みと膜溶液からのカチオンの放出を 2 相系で別々に実験した。

その結果、図 13 に示されるように、 Li^+ の場合取込みと放出の速度がほぼ同じであるのに対して、 Na^+ の放出は極めて速いことがわかった。したがって、輸送速度が取込みよりもむしろ放出速度に依存していることが示唆された。抽出率の結果から、 Li^+ に比べて Na^+ の方がゆるやかに結合して錯体を形成していることが予測され、そのことが放出を容易にしたと考えられる。

筆者らは、数年前からテトラナクチンを主成分とするアクチンの混合物 (ポリナクチン) および DB 18 C 6 を担体とするイオンの膜輸送について研究を行っている。^{19~21)} 表 2 にアニオンの異なるナトリウム塩およびカリウム塩の分配比と輸送速度を示す。分配比と輸送速度に対するアニオンの影響が顕著である。分配比の大きさに従って輸送速度が大きくなっているが、ポリナクチンによる $KClO_4$ と $KSCN$ については分配比の小さい $KSCN$ が $KClO_4$ に匹敵する輸送速度になっている。アニオンによる違いではあるが、小夫家らと同様の挙動が示された。図 13 と同様に 2 相系における取込みと放出の速度を測定し、界面における物質移動に Fick の拡散第

表 2 分配比 (\bar{C}/C) と 輸 送 速 度 (J) の ア ニ オ ン 依 存 性

担 体	\bar{C}/C^*							
	KCl	KNO ₃	KSCN	KClO ₄	NaCl	NaNO ₃	NaSCN	NaClO ₄
ポリナクテン (0.1)**	0.002	0.039	1.38	2.61	<0.002	<0.002	0.013	0.036
ポリナクテン (0.01)			0.056	0.149				
DB18C6 (0.01)			<0.002	0.012				

担 体	J ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$)							
	KCl	KNO ₃	KSCN	KClO ₄	NaCl	NaNO ₃	NaSCN	NaClO ₄
ポリナクテン (0.1)**	0.36	3.41	28.9	27.4	0.04	0.13	0.76	2.06
DB18C6 (0.1)			1.91	7.43				
DB18C6 (0.01)			0.20	1.69				

* \bar{C}, C はそれぞれ有機相と水相のカチオン濃度。膜溶媒はクロロホルム。

** カッコ内の数字は担体濃度 (M)

表 3 取込みと放出の速度

カリウム塩	P_1 ($10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$)	P_2 ($10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$)
KSCN	2.79	2.37
KClO ₄	4.15	1.16

P_1, P_2 はそれぞれ取込みおよび放出における見かけの速度定数

1 法則を適用して得られた次のような速度式から見かけの速度定数を求めた。

$$\ln \frac{[M^+]_i - [M^+]_f}{[M^+]_i - [M^+]_r} = - \frac{P_1 A [M^+]_i}{V ([M^+]_i - [M^+]_r)} t \quad (6)$$

$$\ln \frac{[M^+]_r - [M^+]_f}{[M^+]_r - [M^+]_i} = - \frac{P_2 A \bar{V} [M^+]_r}{V (\bar{V} [M^+]_r - V [M^+]_i)} t \quad (7)$$

ここで、 $[M^+]_i, [M^+]_r, [M^+]_f$ はそれぞれ初期、平衡時、任意時間 t におけるカチオン濃度を、 A, V, P_1, P_2 はそれぞれ界面の断面積、体積、見かけの取込速度定数、見かけの放出速度定数を表す。また、バーは膜溶液相を表す。左辺の値と時間との関係をプロットすると、初期の段階では直線性があり、その傾きから P_1 と P_2 が求められた。その結果を表 3 に示す。分配比の大きい KClO_4 は取込み速度は大きい、放出速度は逆に KSCN より小さくなっており、ここでも輸送速度が放出に依存していることが示された。したがって、担体とカチオンとの相互作用のみならず、アニオンとの相互作用も放出のしやすさに寄与していることがわかった。

錯体の安定度

アニオンの効果や界面における物質移動の挙動から、輸送速度が膜内における錯体の安定度と関係していることが示唆される。J. D. Lamb らは、²²⁾ 種々のクラウンエーテルを用いて錯体の安定度と輸送速度との関係を詳細に検討した。メタノール中で測定した錯体の生成定数と輸送速度との間に図 14 に示すような関係があり、輸送速度が最大になる安定度の領域があることが明確に示された。ピークにおける $\log K_{\text{CH}_3\text{OH}}$ の値は 6~7 であり、この値より小さい領域では取込みが支配し、大きい領域で

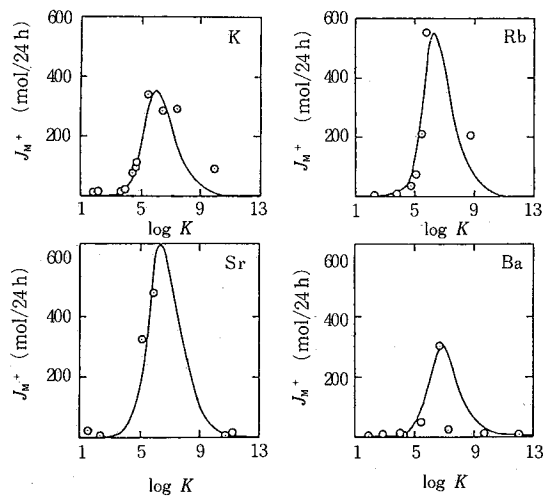


図14 カチオンの輸送速度とメタノール中の錯体生成定数との関係。膜溶媒はクロロホルム。

は放出が支配しているとしている。

有機カチオンとの相互作用

中性イオノフォアは、金属カチオンだけでなくアミンカチオンもよく取り込む。クラウンエーテルとアミンカチオンとは 1 : 1 複合体構造をとることが明らかになっており、図 15 に示すようにアミンは環の外にあってエーテル酸素と水素結合を形成して安定な錯体になる。18C6 構造をもつ 3 種のクラウンエーテルを担体としてアミンを輸送させたところ、輸送速度は $\text{NH}_4^+ > \text{CH}_3\text{NH}_3^+ > (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ > (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ の順に減少し、この順序は水素結合の数に対応している。すなわち、 NH_4^+ と CH_3NH_3^+ の水素結合数は 3、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ は 2、 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ は 1 であり、水素結合数が多いほど安定な錯体を形成し膜に取り込まれやすい。ところが、それぞれの硝酸塩について比較してみると、表 4 に示すように NH_4^+ と CH_3NH_3^+ の水素結合数が同じであり錯体生成定数も同じであるにもかかわらずその輸送速度は NH_4^+ の方が大きい。これ

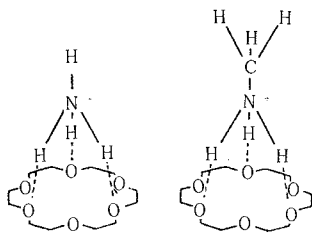


図15 NH_4^+ および CH_3NH_3^+ と 18 クラウン 6 (18 C 6) の錯体の構造

表 4 アミンカチオンの輸送速度と錯体生成定数

硝酸塩 (1.0M)	輸送速度 (10^{-7} mole/24hr) ^a	$\log K^b$
NH_4NO_3	154	4.27
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$	55	4.25
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{NO}_3$	1.9	1.76
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{NO}_3$	4.1	c
$(\text{CH}_3)_3\text{NHNO}_3$	~0	c

a 液体膜は18クラウン6のクロロホルム溶液 ($1 \times 10^{-3}\text{M}$)

b メタノール中の錯体生成定数

c 極めて小さいので測定不可

は、 NH_4^+ の1個のプロトンが硝酸アニオンとの水素結合にあずかり、イオン対の移動を促進するためと考えられている。

以上、輸送速度に影響する因子についていくつかあげたが、このほかにも前述したイオン選択性に影響する諸因子が輸送速度にも影響することはいうまでもない。イオン輸送を効率よくかつ特異的に行うためには次のような性質をもつ担体を選ぶ必要がある。⁷⁾

- 1) 分子が適当な親水性を有し、界面でイオンに接触できること
- 2) 安定な錯体を特異的に形成すること
- 3) 分子表面が脂溶性で膜への親和性が高く、膜内での拡散が円滑に行われること
- 4) イオンの放出が容易に行われること

4. おわりに

液体膜によるイオンの促進輸送を中心に担体輸送について概説した。今回は触れなかったが、促進輸送として気体の選択的輸送も行われている。²⁴⁾ また、エマルション型液体膜による分離プロセスの開発も進められている。²⁵⁾ 今後、新しい担体の合成ならびに応用面の開発によって、液体膜が新しい分離プロセスとして発展することが期待される。

一方、能動輸送も含めると、アミノ酸、核酸、酸化還元反応を伴う電子の輸送なども液体膜系で行われており、担体の選択と系の構成様式によって高度の機能をもった膜輸送系が実現されつつある。今後の発展に注目したい。

(1983年4月26日受理)

参 考 文 献

- 1) 花井哲也, 化学の領域増刊 103 “統・生体膜と膜透過”, 南江堂 (1974), p. 25
- 2) Szabo G., Eisenman G., Ciani S., *J. Memb. Biol.*, **1**, 346 (1969)
- 3) Pressman B. C., Harris E. J., Jaggars W. S., Johnson J. H., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **58**, 1949 (1967)
- 4) Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, A. M. Shkrob, “Membrane - Active Complexones”, in B. B. A. Library, Vol 12, Elsevier, Amsterdam (1974)
- 5) Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967)
- 6) R. M. Izatt, J. J. Christensen, “Progress in Macrocyclic Chemistry” Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York (1979)
- 7) 田伏岩夫, 木村義生, 膜, **6** (1), 13 (1981)
- 8) Y. Tekeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2501 (1979)
- 9) H. Freiser, “Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry”, Plenum Press, New York (1978)
- 10) R. M. Izatt, J. J. Christensen, “Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds”, Academic Press, New York (1978); 邦訳, 庄野利之, 柳田祥三, 木村恵一, “クラウンエーテルとクリプタンドの化学”, 化学同人 (1979)
- 11) J. Smid, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19** (3) 364 (1980)
- 12) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, K. Kawakatsu, *Macromol.*, **1981** (14), 170
- 13) C. F. Reusch, E. L. Cussler, *AIChE J.*, **19** (4) 736 (1973)
- 14) J. D. Lamb, J. J. Christensen, S. R. Izatt, K. Bedke, M. S. Astin, R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (10), 3399 (1980)
- 15) 井川 学, 田中正雄, 泉 澄男, 金子義典, 山辺武郎, 日化, **1980** (1) 135
- 16) 井川 学, 松村公夫, 田中正雄, 山辺武郎, 日化, **1981** (4), 625
- 17) 杉浦正昭, 膜, **7** (1), 20 (1982)
- 18) Y. Kobuke, K. Hanji, K. Horiguchi, M. Asada, Y. Nakayama, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (23) 7414 (1976)
- 19) 吉田章一郎, 渡辺哲宏, 木村正彦, 早野茂夫, 第3回生体膜と薬物の相互作用シンポジウム講演要旨集, p. 86 (1980)
- 20) 吉田章一郎, 早野茂夫, 第4回日本膜学会年次大会講演要旨集, p. 13 (1982)
- 21) S. Yoshida, S. Hayano, *J. Memb. Sci.*, **11**, 157 (1982)
- 22) J. D. Lamb, J. J. Christensen, J. L. Oscarson, B. L. Nielsen, B. W. Asay, R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (22) 6820 (1980); J. J. Christensen, J. D. Lamb, P. R. Brown, J. L. Oscarson, R. M. Izatt, *Sep. Sci. Technol.*, **16** (9) 1193 (1981)
- 23) R. M. Izatt, B. L. Nielsen, J. J. Christensen, J. D. Lamb, *J. Memb. Sci.*, **9**, 263 (1981)
- 24) J. S. Schultz, J. D. Goddard, S. R. Suchdeo, *AIChE J.*, **20** (3), 417 (1974)
- 25) R. P. Cahn, N. N. Li, “Membrane Separation Process”, Elsevier, Amsterdam (1976)