

ミセルによる可溶化物質の液膜輸送

Transport of Solubilized Substances by Micelles through Liquid Membrane

妹 尾 学*・木 瀬 秀 夫**・小 林 育 夫***

Manabu SENŌ, Hideo KISE and Ikuo KOBAYASHI

1. 緒 言

近年、高い選択性をもつ膜輸送を実現するために、種々のキャリア物質の開発が進められている。キャリア物質としては、生体系での金属イオン輸送担体物質であるイオノホアのモデル物質とも考えられるクラウンエーテルなどのホスト分子が代表的であり、これらは金属イオンをゲストとして取り込み、膜中を輸送する。¹⁾ キャリア物質としてはその他にも種々の型の物質が考えられる。たとえば、ヘモグロビンは、たんぱくの疎水性ポケットに格納されたヘムの鉄イオンに酸素分子が可逆的に吸脱着することにより、酸素を血液中で運搬するキャリア物質であり、そのアロステリック性により高度の輸送機能性を示すことが知られている。²⁾ ヘモグロビンは2種のたんぱく α, β がそれぞれ2個ずつ集まって形成された分子集合体であり、集合体であることによって初めて出現する特異な機能を示す。特徴的な輸送系を組立てるためには、種々な特性を示すキャリア物質の探索が必要であり、本報告はその試みの一つである。両親媒性物質は水中でミセルと呼ばれる分子集合体をつくり、これは種々の油性物質を可溶化することができる。この特性を利用する液膜輸送系を組み立て、その基本的な特徴について検討した。

2. 実 験

ミセル形成能をもつ両親媒性物質として、主にヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド HTAB、輸送物質としてアゾベンゼンを用いた。これらは油性、水溶性の程度を考慮して選ばれたものであるが、さらに輸送効率のよい系を多数見出すことは可能である。

液膜輸送実験には、図1に示す二重円筒型の液膜セルを用いた。ガラス製で、二重円筒の内径はそれぞれ31 mm および 45 mm、外筒の底縁との間には15 mm の間

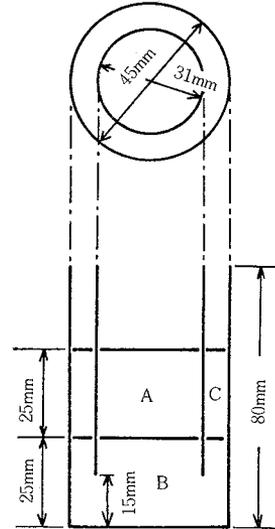


図1 液膜輸送セル

隔がある。このセルを用いて、2つの有機溶媒相 A と C が水相 B をはさみ界面で接触する液膜系をつくる。B に水 40 ml, A と C にそれぞれ有機溶媒 20 ml を充填したとき、B 相の厚さは 25 mm, A, C 相の厚さも 25 mm となる。有機溶媒としては主に 2-メチルヘプタンを用いた。液膜セルにふたをして恒温槽内に設置する。B 相底部に磁気攪拌子(長さ 10 mm)を入れ、回転速度 400 rpm で攪拌した。輸送物質としてアゾベンゼンを用い、この一定量を初め A 相に入れ、B 相を通して C 相に輸送される速度を測定した。アゾベンゼン濃度の決定は紫外部の吸収スペクトル測定によった。なお水と有機溶媒とは僅かであるが相互溶解度をもつので、あらかじめ測定温度で十分に攪拌し互いに溶解平衡にある試料液を調製し、実験に使用した。

3. 実験結果および考察

(1) アゾベンゼンの水性液膜移動に対する HTAB の効果

液膜セルの A に 2-メチルヘプタンの 10^{-2} M アゾベン

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 筑波大学物質工学科

*** サンスターグループ開発(株)

研究速報

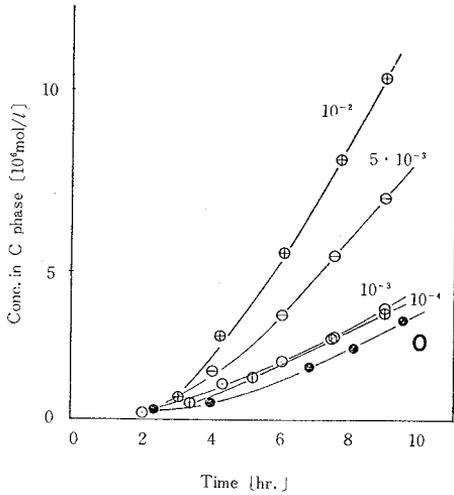


図2 HTABによるアゾベンゼンの液膜輸送

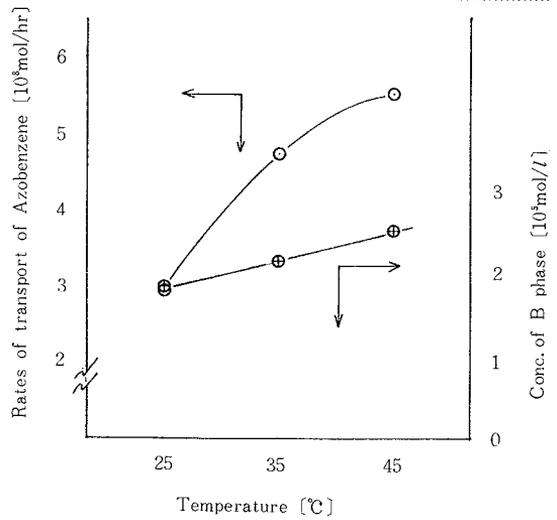


図4 アゾベンゼン移動速度に対する温度の影響

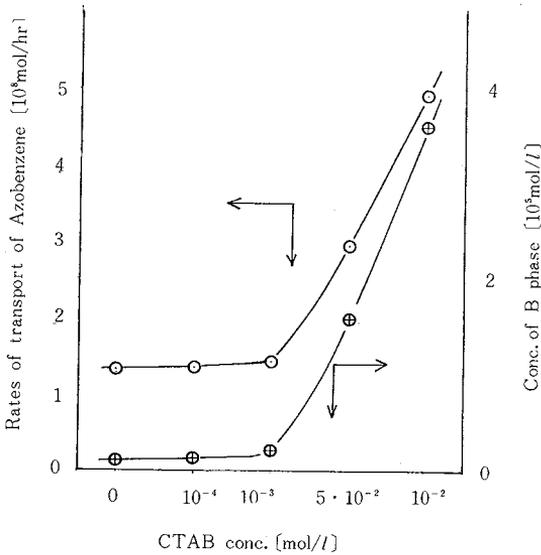


図3 アゾベンゼン移動速度に対するHTAB濃度の影響

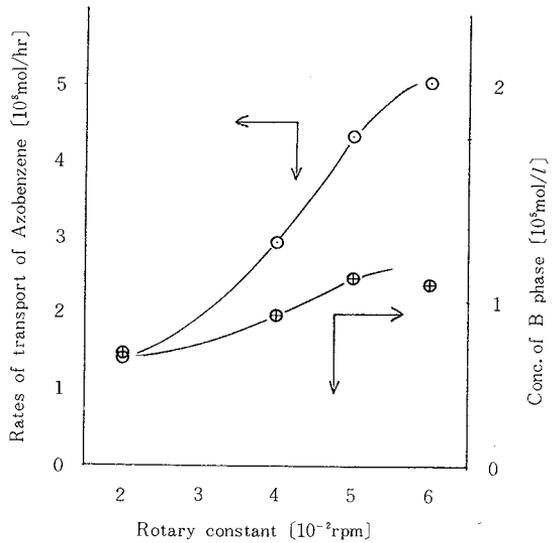


図5 アゾベンゼン移動速度に対する攪拌速度の影響

ゼン溶液, Bに水, Cに2-メチルヘプタンを入れ, 25°Cに保ち, Bを攪拌し, C相のアゾベンゼン濃度の時間変化を測定した。水相BにHTABを種々の濃度になるように添加したときの結果を図2に示した。HTABを添加しない場合にもアゾベンゼンの移動が認められるが, HTABの添加によって移動量は増加する。図2にみられるように, 濃度変化は透過開始後7~8hr後にほぼ直線的となり, 定常状態に達する。ここでは9hr後の濃度変化からアゾベンゼンの移動速度を求めた。

図3に, アゾベンゼンの移動速度とHTAB濃度との関係を示した。移動速度はHTAB $10^{-3}M$ 以上で急激に大きくなる。HTABの臨界ミセル形成濃度 cmc は

$0.92 \times 10^{-3}M$ (25°C)であり, 移動速度が急激に増大する濃度と一致する。このことはアゾベンゼンがHTABミセルに可溶化され移動することを示しており, ミセルが油溶性物質アゾベンゼンの水性液膜輸送のキャリアとして働いていることを明らかに示している。図3に水相Bのアゾベンゼン濃度を同時に示した。HTABミセルの形成によりB相のアゾベンゼン濃度は増大し, ミセルへの可溶化が起こることに対応している。

(2) アゾベンゼン液膜輸送に対する温度, 攪拌の影響

図4にアゾベンゼンの移動速度に対する温度の影響を示した。温度の増大とともに移動速度は増加する。同時

に示した水相 B のアゾベンゼン濃度の温度変化に比べて、移動速度の温度変化が大きいことから、移動速度には水相へのアゾベンゼンの可溶化濃度ばかりでなく、ミセルの拡散速度も関係し、温度の増大は両方の因子に影響を与えていることがわかる。

図 5 に水相 B の攪拌速度の変化によるアゾベンゼン移動速度の影響を示した。攪拌速度の増大により移動速度は増大するが、水相のアゾベンゼン濃度の変化はあまりないことから、この増大は主として水相でのミセルの移動速度および水-有機溶媒相界面での移動速度の増大によるものと考えられる。

(3) アゾベンゼン濃度および尿素の添加効果

表 1 にアゾベンゼン濃度を変化させた場合の結果を示した。アゾベンゼン濃度にほぼ比例して、水相濃度および移動速度は増大する。表 2 に、水相へ尿素を添加したときの移動速度への影響を示した。尿素はミセル形成に影響を与えるが、この条件ではとくに尿素の添加効果は認められなかった。

(4) 種々の有機溶媒相をもつ系

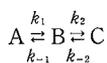
有機溶媒相として 2-メチルヘプタンの代わりに種々の有機溶媒を用いた場合の結果を表 3 に示した。有機溶媒相の極性が高いほど、水相と有機溶媒相におけるアゾベンゼンの溶存状態は近く、移動速度は大きくなると予想されたが、結果はこの予想とは逆に、有機溶媒の比誘電率が高くなるほど、移動速度は小さくなった。この結果は、水相でアゾベンゼンが可溶化されるミセル内部は疎水性が強く、炭化水素鎖でおおわれているためと考えられる。また、ミセル内部にはアゾベンゼンと同時に有機溶媒分子も一部可溶化される。よって、アゾベンゼンはミセル内部の状態に近い溶媒に溶解しているとき、もっとも移動しやすいことになる。

(5) 種々の界面活性剤の効果

表 4 に HTAB を含む種々の界面活性剤をキャリアとして用いた場合の結果を示した。HTAB と比較して他の界面活性剤を用いた場合、アゾベンゼンの移動速度は小さいが、それぞれの界面活性剤の cmc とはよい相関がある。この結果は、アゾベンゼン移動速度は水相でのミセルの個数とともに増大することを意味し、ミセルがアゾベンゼンのキャリアとして働いていることを支持している。

(6) アゾベンゼン移動速度の速度論的解析

ミセルをキャリアとするアゾベンゼンの輸送過程は、速度論的に次のように表される。



ここで、A, B, C はそれぞれ A, B, C 相でのアゾベ

表 1 アゾベンゼン濃度の影響

アゾベンゼン濃度 (A相)	B相平衡濃度	移動速度
mol/l	mol/l	mol/hr
5×10^{-5}	1.13×10^{-5}	1.84×10^{-8}
1×10^{-2}	2.21×10^{-5}	3.65×10^{-8}

25°C, 5×10^{-3} M HTAB, 400rpm

表 2 尿素の添加効果

尿素濃度 (B相)	アゾベンゼン濃度 (B相)	移動速度
wt%	mol/l	mol/hr
0	2.21×10^{-5}	3.65×10^{-8}
4	2.12×10^{-5}	3.69×10^{-8}
18	2.10×10^{-5}	3.83×10^{-8}

25°C, 5×10^{-3} M HTAB, 400rpm

表 3 種々の有機溶媒相をもつ系

有機溶媒	比誘電率	B相アゾベンゼン濃度, mol/l	移動速度 mol/hr
2-メチルヘプタン	1.94	22.1×10^{-6}	3.65×10^{-8}
ヘキサン	1.88	14.5×10^{-6}	2.56×10^{-8}
ベンゼン	2.28	1.52×10^{-6}	2.71×10^{-9}
トルエン	2.38	3.26×10^{-6}	5.57×10^{-9}
酢酸ブチル	5.01	3.07×10^{-6}	1.08×10^{-8}

25°C, 5×10^{-3} M HTAB, 400rpm

表 4 種々の界面活性剤の効果

界面活性剤	cmc	B相平衡濃度	移動速度
10^{-2} M	mol/l	mol/l	mol/hr
HTAB	0.92×10^{-3}	4.20×10^{-5}	4.91×10^{-8}
NaLS	8.1×10^{-3}	5.35×10^{-6}	1.67×10^{-8}
ABS-9	6.5×10^{-3}	9.23×10^{-6}	2.53×10^{-8}
$C_{18}H_{35}(C_2H_5O)_{30}OH$	—	—	2.83×10^{-8}

25°C, 400 rpm
NaLS, 硫酸ドデシルナトリウム; ABS-9, ノニルベンゼンスルホン酸ナトリウム。

ンゼンを表す。定常状態で、 $d[B]/dt = 0$ とおくことができるので、アゾベンゼンの定常移動速度は、

$$V = \frac{k_1 k_2 [A] + k_2 k_{-2} [C]}{k_{-1} + k_2} \tag{1}$$

B 相のアゾベンゼン定常濃度は、

$$[B] = \frac{k_1 [A] + k_{-2} [C]}{k_{-1} + k_2} \tag{2}$$

となる。とくに実験の初期で、 $[C] \cong 0$, $k_1 = k_{-2}$, $k_{-1} = k_2$ とすると、

$$V \cong \frac{k_1}{2} [A] = k_2 [B] \tag{3}$$

となる。(3)式を用いて測定値を解析した結果を表 5 に示した。この結果は、B から C への放出速度定数 k_2 は、A から B への取り込み速度定数 k_1 に比して $10^2 \sim 10^3$ 倍

研 究 速 報

表 5 アゾベンゼン輸送系の速度解析 (25°C, 400 rpm)

有機溶媒	HTAB濃度, M	$k_1, 1/hr$	$k_2, 1/hr$
2-メチルヘプタン	0	2.7×10^{-6}	1.2×10^{-2}
	1×10^{-4}	2.7×10^{-6}	1.3×10^{-2}
	1×10^{-3}	2.9×10^{-6}	7.2×10^{-3}
	5×10^{-3}	5.9×10^{-6}	1.6×10^{-3}
	1×10^{-2}	9.8×10^{-6}	1.4×10^{-3}
ヘキサン	5×10^{-3}	5.1×10^{-6}	1.8×10^{-3}
ベンゼン	5×10^{-3}	5.4×10^{-7}	1.8×10^{-3}
トルエン	5×10^{-3}	1.1×10^{-6}	1.7×10^{-3}
酢酸ブチル	5×10^{-3}	2.1×10^{-6}	3.5×10^{-3}

大きいことを示している。すなわち、A相からB相へのアゾベンゼンの取り込み過程がこの輸送系の律速段階となっている。この結果は直接実験的にも確かめられる。すなわち、 10^{-2} M アゾベンゼンを含む2-メチルヘプタン

相から HTAB 水溶液相へのアゾベンゼン移動速度は 4.91×10^{-8} mol/hr であるのに対し、HTAB 水溶液相から有機溶媒相へのアゾベンゼン移動速度は 7.44×10^{-6} mol/hr となる。

有機溶媒の種類による移動速度の差も、主として取り込み速度定数 k_1 の違いによる。

以上の結果は、界面活性剤がつくるミセルが油性物質の水相輸送のキャリアとして働くことを明らかに示すものであり、このような分子会合体をキャリアとして利用することにより、高度の機能性をもつ輸送系開発の道が開かれるであろう。 (1983年3月30日受理)

参 考 文 献

- 1) 妹尾 学, 輸送現象と高分子 (岩波講座現代化学 20, 機能性高分子), 岩波書店 (1980)
- 2) M. F. Perutz, サイエンス, 9, Feb. 16 (1979)

