

内2-12

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

FACILITATED TRANSPORT OF GASEOUS  
MOLECULES THROUGH MACROMOLECULE METAL  
COMPLEX MEMBRANES  
(高分子錯体膜における気体分子の促進輸送)

申請者

川上 浩良

KAWAKAMI Hiroyoshi

応用化学専攻

高分子化学研究

平成 2 年 11 月

金属錯体の独特な反応の一つに気体分子との選択的な配位反応がある。生体内でヘモグロビンが酸素分子を可逆的に結合し、輸送する反応もその一つである。ヘモグロビンと同様に気体分子を高い効率で輸送できる金属錯体を単純な物質系として合成できれば、気体の分離や輸送の新しい方法が可能となろう。錯体を含む液体を担持した多孔膜では、錯体が気体分子の流動キャリアとして働くため、気体輸送過程は単純なフィック型拡散だけでなく、キャリア拡散の寄与分だけ移動速度が増大する（促進輸送）ことが知られている。従来の有機高分子による気体分離に比べ、飛躍的に透過選択性が増大するので、次世代の気体分離の一法として研究されている。しかし、金属錯体はかさ高く、その拡散性に限界がある。また、溶液状態の錯体は不活性化反応が生じ易く、促進輸送は短時間の観測に留まっている。一方、錯体を固相高分子膜中に導入固定し（固定キャリア）、気体分子の促進輸送を固相で実現しようとする試みが着手されている。固定キャリアによる促進輸送では、気体分子と固定錯体の間の多段階による相互作用により、透過分子の選択性が増幅されてくる点に一つの特徴がある。

本論文では、常温常圧下で特定の気体分子を配位する高分子金属錯体の精密合成をおこない、それから作成された固相膜を対象に、まず高分子の環境効果や導入錯体の立体構造などの因子が気体分子との配位平衡や動的挙動に及ぼす影響を定量的に明らかにし、効率よい促進輸送が可能となる高分子金属錯体の分子設計を試みる。さらに、分子認識輸送の概念を広く一般化し、高分子錯体固相膜での促進輸送理論を確立する。

本論文は9章から構成されており、1章は序論、2章では高分子錯体での気体分子配位反応と錯体部の安定性を、3から7章は気体分子の促進輸送理論と、輸送挙動に及ぼす錯体構造および錯体部周辺の分子環境の効果について記述してある。8章では無機多孔質と高分子錯体の複合系に着目し、拡散輸送の新しい可能性について提案してある。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、気体分子を選択配位する金属錯体の特性を、主に酸素と窒素の配位錯体を中心に、錯体構造と配位平衡、速度論をもとに概説した。さらに、錯体を流動キャリアとして担持した液体膜の従来研究と、ここ一、二年急速に展開されている促進輸送の理論背景を未解決点と合わせ言及した。本論文で提唱する固定キャリアの促進輸送理論の可能性とその意義と目的について明らかにし、全体の構成を簡単に述べる。

第2章では、酸素を迅速・可逆的に結合するコバルトポルフィリン錯体を高分子部に配位固定した錯体膜を合成し、固相状態での酸素の配位反応を明らかにした。高分子に結合した錯体膜は高分子効果により錯体部周辺が疎水的環境に保たれ、軸塩基配位も強固となり、極めて安定で可逆的な酸素配位が生起した。低分子量の同族錯体の溶液系では、半寿命約1日で酸化劣化するのに対し、固相膜では3カ月後も酸素結合能は保持され、酸素結合部位としての錯体寿命は飛躍的に

向上した。固相高分子のこの安定化効果について考察した。次いで、高分子錯体膜への酸素の溶解過程を収着法より明らかにした。酸素収着は高分子部への物理溶解と錯体へのラングミュア収着の和から成る二元収着で表現され、錯体部への選択的なラングミュア収着により、酸素収着量は窒素に比べ数百倍に達した。このような高分子膜への高い酸素溶解が後述の促進輸送につながることを定量的に確かめた。

第3章では、高分子ポルフィリン錯体（固定キャリア）のこれら固相膜での酸素の促進輸送を理論的に解析し、モデル式を提唱した。錯体膜での分子透過機構は二元輸送モデル（物理透過によるヘンリーモード、錯体への配位相互作用に基づくラングミュアモード）で説明でき、この二元モデル式に両モード間での透過分子の交差項を加えた修正式を提案することにより、より精密な理論展開を行った。気体分子の錯体膜透過測定値、分光測定による錯体部への配位定数、収着測定による溶解度係数を具体的に活用し、モデル式の妥当性を実験、理論の両面から詳細に比較検討した。

第4章では、コバルトポルフィリン錯体部の立体配置と化学構造が、酸素配位平衡・速度および酸素促進輸送に及ぼす影響について系統的に議論した。ポルフィリン面上のフェンス型置換基及び置換基の立体構造が異なる新規なポルフィリン錯体を精密合成した。これらポルフィリンの錯体構造はNMR、ESR等で確認した。まず酸素配位反応はレーザーフラッシュホトリシスを活用した高速分光法により決定した。固相膜内に配位固定されたポルフィリン錯体での酸素結合解離は $100\mu\text{sec}$ 以内に完了する極めて迅速な反応で、溶液系と同様な動力学があてはまった。固相系でも小分子の配位反応が迅速であることを定量的に初めて明らかにした。ポルフィリン面上の酸素結合席周りの保護空間と反応パラメータの相関を整理することにより、酸素配位反応を制御する分子設計因子を明らかにした。優れた酸素平衡・速度をあわせ持つよう設計合成されたポルフィリン錯体の固相高分子膜では、顕著な酸素促進輸送を確認でき、錯体が固定キャリアとして高効率で作動する錯体構造の要件を実証できた。

続いて第5章では、錯体部を取り囲む高分子の物理化学的な分子環境が酸素促進輸送に与える効果について検討した。錯体への配位平衡には高分子マトリックス部の酸素溶解度が密接に関与し、錯体を經由する拡散も高分子の物性に支配される。透過性に優れたポリトリメチルシリルアセチレンに錯体を導入した膜では、ポリアセチレン主鎖に基づく高い酸素拡散性と錯体の酸素選択性が共に維持され、高い酸素輸送効率が実現できた。一方、液晶分子のもつ配向性により錯体を酸素分子の輸送経路として連続的に配向固定したポルフィリン錯体／液晶複合膜を作成した。酸素配位に液晶相状態が反映され、酸素選択透過性は相転移に対応した変曲点を持ち、固定錯体の輸送機能がマトリックス部により制御しうる可能性を示した。

以上、高分子ポルフィリン錯体膜での酸素の促進輸送を対象に、輸送理論の取扱いを確立し、錯体部構造及び周辺環境の効果について定量的に明らかにした。さらに、促進輸送の考え方を広く一般化するため、気体分子と錯体部の組合せについて検討した。

まず第6章では、ポリビニルシクロペンタジエニルビスカルボニルマンガン錯体を合成し、窒素分子の可逆的な配位反応と促進輸送を検討した。この高分子のマンガン錯体では室温、大気下で安定な窒素錯体の形成に初めて成功したが、これは錯体の高分子鎖上への分散固定、配位不飽和基のモノマー残基による弱い配位、高分子の疎水的な環境、によるものと考察した。透明な高分子膜を用いて窒素の可逆的な配位を観測することにより、従来は低温での短寿命種についての時間分解測定から推定されるのみであった窒素配位パラメータを初めて決定できた。この錯体の固相膜で窒素の促進輸送も観測され、酸素とポルフィリン錯体の組合せで見られた促進輸送の考え方を窒素の系に拡張できた。理論解析より配位相互作用による窒素の移動度は物理拡散の1/4程度に低下し、錯体濃度と共にホッピング拡散効率は増大することが明らかになった。

第7章では、高分子マンガン錯体膜へのアセチレンの配位・透過挙動を検討した。アセチレンの配位では、配位平衡定数は大きいものの配位速度は窒素錯体に比べ約3桁減少し、マンガン錯体部に配位したアセチレンは見かけ上固定化されて、促進輸送は観測されなかった。化学的に特徴づけられる錯体部の配位反応特性が分子輸送に反映された結果である。

第8章では、さらに一段上の透過輸送を実現するため、新しい概念に基づく選択透過膜について探索した。高分子緻密膜での固定キャリア輸送は、充分高い選択輸送を可能としたが、透過速度は有機高分子膜の範囲内に留まった。そこで、多孔質ガラス/コバルトポルフィリン錯体複合膜の表面拡散機構について検討した。ポルフィリン錯体を多孔質ガラス表面に薄膜として担持した複合膜の酸素透過は、気体の分子量に依存するクヌーセン流と、細孔内錯体と酸素分子との相互作用による表面拡散流の和として表されることを初めて実証した。表面測定、分光測定よりポルフィリン錯体がラングミュア型吸着剤として細孔内に安定に保持されていることが確かめられた。酸素透過係数は $1.0 \times 10^{-8} [\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s cmHg}]$ 、酸素選択性は5を示した。従来の高分子ポルフィリン錯体膜に比べ透過性で3桁増大し、新しい分子分離機構の可能性を示せた。

第9章では、気体の輸送・分離に有効であることが明らかとなった高分子金属錯体膜の分子認識機能を、次世代の分子物性材料として評価すると共に、その将来展望と波及効果を高分子錯体化学の立場から述べた。