

9311 自己組織化ホストを用いるカリウムイオン選択的センサーの開発

助成研究者:小夫家芳明(静岡大学 工学部)

共同研究者:田中 康隆(静岡大学)

目的: 食塩製造プロセスに求められている優れたカリウムセンサーを得るため、微量のカリウムイオンを検知できるための大きな平衡定数と、多量のナトリウムイオンの存在下でも妨害を受けない高い高選択性を有し、適当な波長の蛍光・吸収特性または膜電位発生機能を有する金属イオン捕捉剤の開発を目指した基礎的研究を目的とする。

方法: クラウンエーテルは金属イオンの選択的捕捉に有効であることが確立されているが、それに代わる新しいコンセプトとして筆者は、合成の容易な直鎖状プレホストを遷移金属イオンを用いて組織化し、優れた機能性物質に変換する方法論を提案し、その展開を図ってきた。本研究では、ビス(β-ジケトン)オリゴエーテルをプレホストとして種々の遷移金属イオンを用いて組織化し、その構造解析により、優れた機能発現の本質的根拠を求めると共に、外部配位子の効果、対アニオン種の効果を検討した。

結果と考察: オルトフェニレンエーテルを連結鎖とするビス(β-ジケトン)プレホストの銅錯体(1)はアルカリ、アルカリ土類金属ピクラートの抽出において、それぞれ K^+ 、 Sr^{2+} に最大のイオン選択性を示し、ジベンゾ-18-クラウン-6(2)に較べ、はるかに高い抽出能を示した。この錯体結晶のX線解析を行い(図1)、β-ジケトナート-銅(II)の平面四配位構造を確認すると共に、ジケトナート酸素がクラウン型の組織化に使われるだけでなく、残余アニオン電荷を用いて強く捕捉に寄与しているとの直接的な証拠を得た。

また、より疎水性の高いアニリノナフタレンスルホナート(ANS)を対アニオンとして抽出を行うことにより、抽出特性の著しい改善が見られ(表1)、これを利用して、 10^{-1} ~ 10^{-4} M 範囲の K^+ イオンの検出に対して敏感な応答を示し、蛍光を利用したカリウムイオンセンサーとして有用であることを見いだした(表2)。

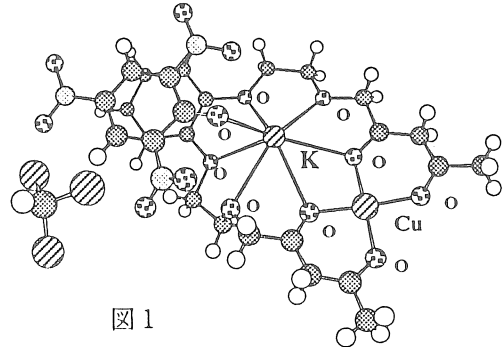


図1

表2

M Salt		$K_{partition}$	
		1	2
Sr^{2+}	Pic	0.09	0.05
	ANS	2.36	0.10
K^+	Pic	1.67	0.22
	ANS	4.34	0.31

CHCl₃: 30ml, [Ligand] = 4.4×10^{-6} M
 Aq: 3ml, [MCl or MCl₂] = 0.1M,
 [PicH or ANSH] = 4.0×10^{-5} M

KCl [M]	$K_{partition}$	
	1	2
10^{-1}	4.34	0.31
10^{-2}	1.31	0.25
10^{-3}	0.15 (1.16)	0.18
10^{-4}	0.12 (0.21)	0.12
10^{-5}	(0.08)	

CHCl₃: 30 ml, [Ligand] = 4.4×10^{-6} M (or 4.0×10^{-5} M)
 Aq: 3 ml, [KCl] = 0.1 - 10^{-5} M, [ANSH] = 4.0×10^{-5} M

9311 自己組織化ホストを用いるカリウムイオン選択的センサーの開発

助成研究者：小夫家芳明(静岡大学 工学部)

共同研究者：田中 康隆(静岡大学)

1. 研究目的

海水を濃縮して食塩を製造するプロセスにおける一つの大きな問題点は、ナトリウム成分の濃縮・分離の進行に伴って、カリウム成分が次第に濃縮されてくるが、多量のナトリウムイオンの存在下に微量のカリウム成分を選択的に検知できる優れたカリウムセンサーが無いため、バッチ方式で原水を探取し、その成分分析を行わざるを得ないことで、このために要する昼夜の監視・分析にかかる経費は多大であり、適当なセンサーが開発されれば、無人自動運転が可能となると期待される。

本研究はこのような観点に立って、低濃度のカリウムイオンの捕捉を可能にする大きな平衡定数と多量の妨害金属イオン（ナトリウムなど）存在下での検出を可能にする高選択性を有し、且つ溶媒抽出などを用いることなく水溶液から直接検出でき、適当な波長の蛍光・吸収分光特性または膜電位発生機能を有するカリウムイオンセンサーを開発する事によって、食塩製造工業に寄与することを目的とした基礎的研究を行う。

2. 研究方法

アルカリ金属イオンを強力且つ選択的に捕捉できる分子としては、クラウンエーテルが知られている。これは1967年のC. J. Pedersen 博士による発見に始まり¹⁾、J. -M. Lehn²⁾、D. J. Cram³⁾ 教授らに引き継がれて、金属イオンの分子認識に関する系統的且つ網羅的な研究が展開され、初期の2次元大環状配位子から、3次元双環状配位子に発展し、更に3次元の強固な壁で構成された籠状分子などが多数合成され、新しいホスト・ゲストの化学、超分子化学を創生した。これら数々の発展性ある研究業績に対し1987年度のノーベル化学賞が授与されているのは周知の通りである。

しかしこのようなクラウンエーテルを水中のカリウムイオンの選択的センサー機能を有する配位子として見ると本質的な欠陥を有している。初期の環状または単純な三次元クラウンエーテルは捕捉力、選択性の低さに問題があり、水中で多量のマトリックスイオン存在下では有効でなく、一方三次元籠状分子は余りにも硬い構造に固定しているため、金属イオンの可逆的取り込み・はきだしが必要なセンサー機能に要求される速度因子に決定的な欠陥を有し、また複雑な構造は高度の合成力を要求し、高コストという実用的材料としては大きな疑問を伴っている。

このように捕捉力・選択性と速度・コストとは、可逆的な構造-機能変換という概念を導

入しない限り本質的に相入れない要素である。筆者は、ホスト合成に対する新しいコンセプト＝自己組織化ホストを提案し、これが問題解決の糸口を与えるものと考え、研究を展開してきた⁴⁾。このホストは、三次元はおろか環状構造ですらなく、単なる鎖状分子であるが、この中に遷移金属イオン M_1 に対する配位子場を有し、 M_1 の構造形成特性を利用して新しい金属イオン認識場を組織化し、ここに第二の典型金属イオン M_2 （アルカリ、アルカリ土類、ランタニド、アクチニドイオンなど）を取り込むことが可能である。本研究では、このような概念に従って合成したホスト概念を発展させ、カリウム選択性ホストに対して、イオン捕捉に伴って信号を発信できるセンサーを開発することを目的とする。

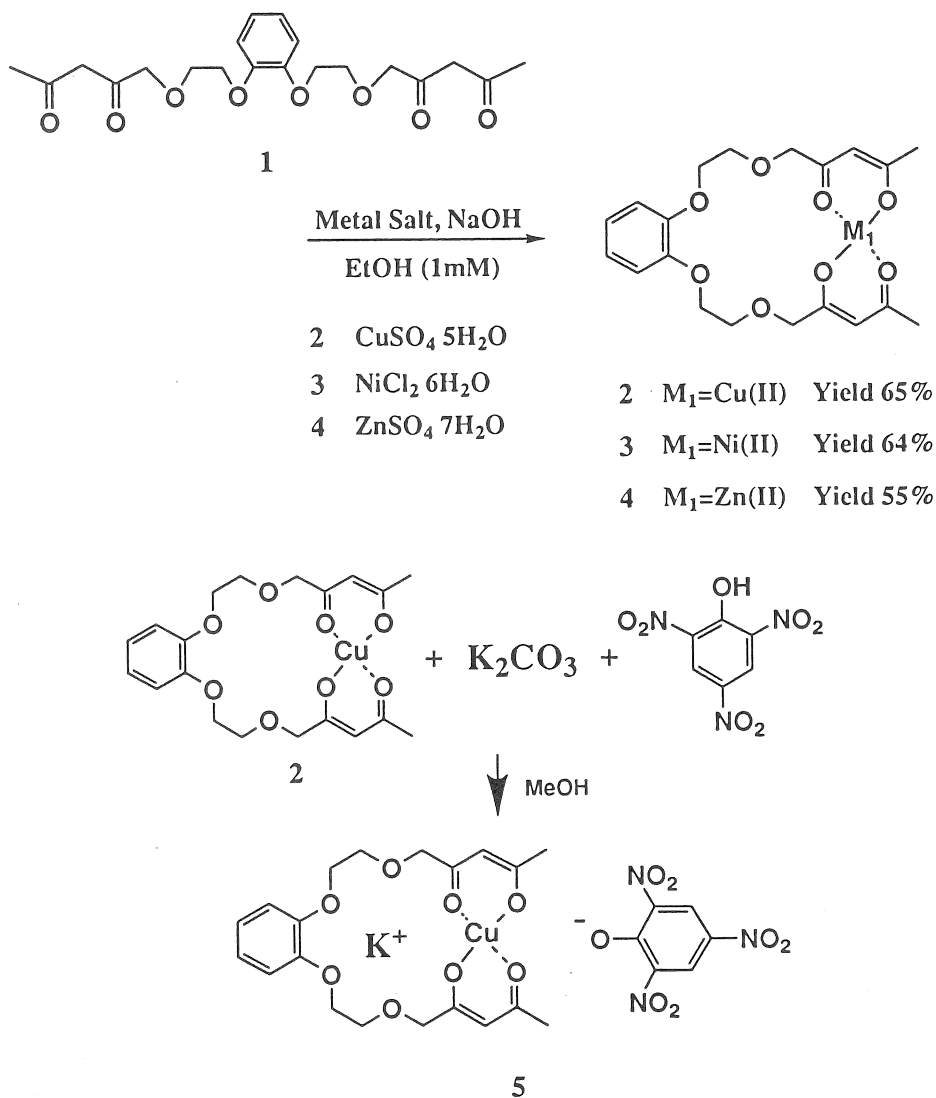


Fig. 1 Organization of Prehost and Preparation of 1:1:1 Complex of Prehost/Transition Metal/ K^+

3. 結果と考察

3. 1 遷移金属イオンによるプレホストの組織化

遷移金属イオンを用いて組織化の可能なプレホストとして、両末端に β -ジケトン単位を有するオリゴフェニレンエーテル1を用い、銅(II)、亜鉛(II)、ニッケル(II)イオンとの錯体2、3、4を調製した。反応を希薄エタノール溶液(1 mM)中で行うことにより、クロロホルムに可溶性の錯体が得られた。これをクロロホルム/ヘキサンから精製し、元素分析値の一致した化合物を調製した。マススペクトルで1:1錯体の分子イオンピークが検出されることから、プレホスト両端の β -ジケトンとこれら遷移金属イオンとが分子内錯体を形成していることが示唆された。

このことは、分子設計通りの擬クラウン環が組織化されたことを示しているが、一方この構造をX線解析によって確認することは設計の原点を確かめる意味で極めて重要である。そこで、これら金属組織化ホストが更に典型金属イオンを取り込んだ錯体を調製するために、メタノール中にピクリン酸と炭酸カリウムの水溶液を加えておき、これに銅錯体2のクロロホルム溶液を加えたところ、2とカリウムピクラートとの1:1錯体、即ち銅(II)によりカリウムイオンを協同的に捕捉した錯体5が結晶として得られた(Fig.1)。

3. 2 金属組織化ホストによる協同的金属イオン捕捉体のX線結晶構造

3. 1で調製した、銅(II)を用いて組織化したホスト2が K^+ ピクラートを取り込んだ錯体5の結晶構造解析の結果、5は対称な2量体構造を取っており、錯体部分の2個の β -ジケトナートと銅はほぼ完全な平面4配位構造である。 K^+ カチオンには、擬クラウン環の6個の酸素原子とピクラートの酸素アニオン2個の合計8個の酸素原子が配位している。 K^+ カチオンはピクラートアニオンに引っ張られる形で、銅錯体が形成している擬クラウン平面からは少し飛び出している。

Fig.2に、錯体の単量体に相当する部分を示し、酸素-金属イオン間の結合距離を示した。ジケトナートのO1、O4の酸素原子は銅- β -ジケトナート錯体を構成する酸素であるが、擬クラウン環を構成して K^+ カチオンの捕捉にも関与している。O1、O4と K^+ イオンとの距離はそれぞれ2.822、2.887Åである。他の擬クラウン環のそれぞれの中性酸素から K^+ への距離は2.800、2.893、2.905、2.966Åである。 K^+ カチオンを捕捉したためと思われる擬クラウン環の歪がO8に隣接するメチレン部分に現れている。 K^+ カチオンは擬クラウン環の中心から歪のない側、即ちO5-O8の方向でO5の向きにずれている。一方この錯体をO1-O6、O4-O7の方向から見ると、 K^+ カチオンはO1、O4の方にずれており、これはO1、O4の β -ジケトナート酸素が、銅との錯体を形成しても一部アニオン性を保持しており、中性のO6、O7に比べより強く配位しているためと思われる。ピクラートの酸素と K^+ カチオンとの距離は2.706Åと最も短く、ピクラートアニオンは K^+ カチオンと強くイオン結合していることがわかる。 β -ジケトナート酸素-銅間の距離は擬クラウン環側の酸素(1.916Å)のほうが外側の酸素(1.906,1.907Å)よりも長い。このことは銅と錯体を形成している β -ジケトン部の酸素は K^+

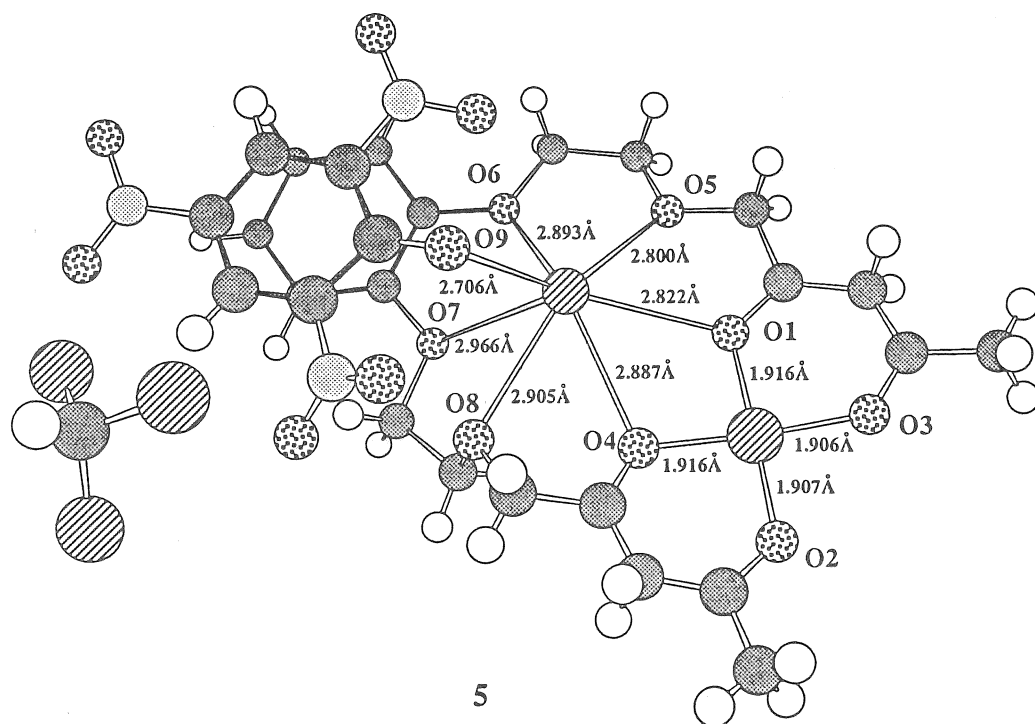


Fig.2 Crystallographic Analysis of K^+ Picrate Complex 5 of Cu-Organized Host 2

カチオンの捕捉にも関与して、この捕捉にアニオン種が使われていることを意味している。

以上の結晶構造解析の結果は、これまでの分子設計思想を完全に裏打ちするもので、その正しさを最終的に実証することが出来た。

3. 3 遷移金属イオン種の効果

ニッケル錯体 3、亜鉛錯体 4 を用いて金属ピクラートの抽出を行った結果をFig.3に示した。組織化ホスト 3、4 は共に、アルカリ金属では K^+ 、アルカリ土類金属では Sr^{2+} に最大の選択性を示し、銅錯体 2、DB18C6と同じ選択性を示した。これらの金属組織化ホストがDB18C6とほぼ同一のゲスト認識孔を提供していることを示している。 K^+ イオン (半径1.38 Å) と Sr^{2+} イオン (半径1.18 Å) とはイオン半径は少し異なるが、 K^+ イオンとほぼ同じ大きさの Ba^{2+} イオン (半径1.35 Å) を余り抽出していないことから、これらホストは Sr^{2+} の大きさのイオンにフィットしているものと考えられる。もしアルカリ金属の中で Sr^{2+} と同じ大きさの金属イオン (Na^+ と K^+ イオンの中間の大きさ) があれば、その金属に選択性を示すものと思われる。

上記のように異なる遷移金属種を用いて組織化したホストは、周期表で同一族に属する金属イオン種間では同じ金属イオンに選択性を示したが、異なる族の金属イオン種間の選択性には大きな差が認められた。即ちニッケル錯体 3 は銅錯体 2 と同じく⁵⁾、アルカリ土類金属

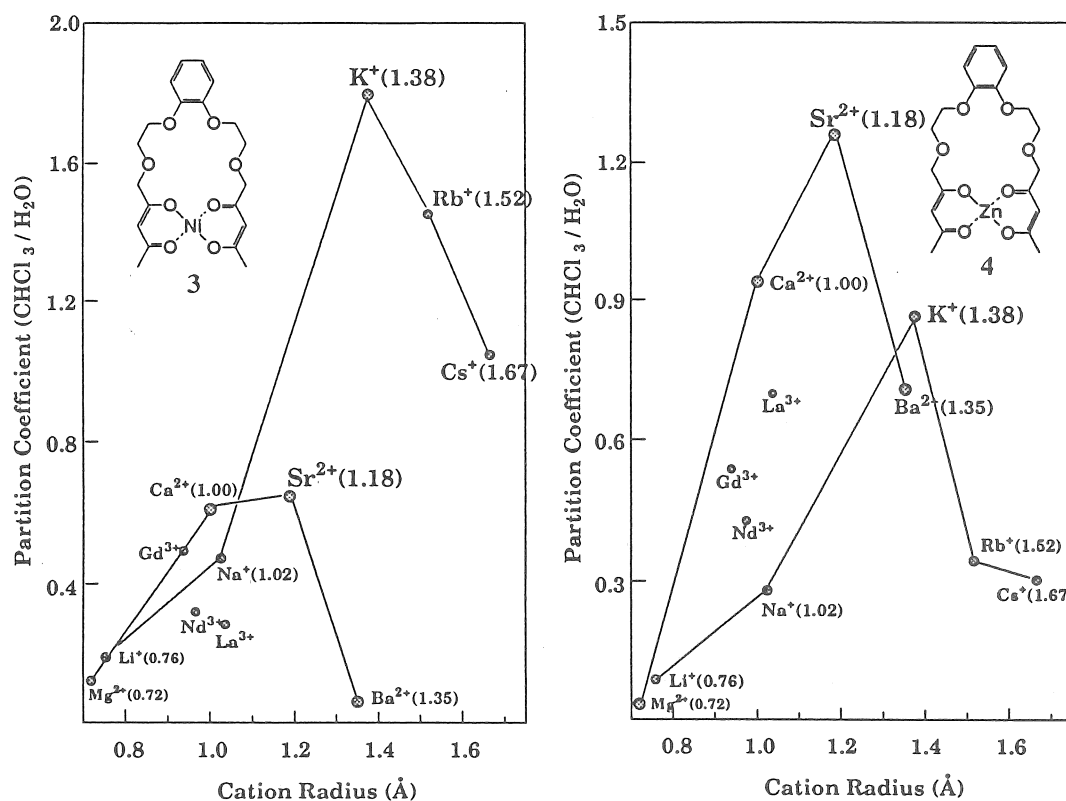


Fig.3 Extraction of Alkali and Alkaline Earth Metal Picrates by Metallo-Hosts 3 (Ni) and 4 (Zn)

よりもアルカリ金属イオンに対して高い抽出能を示しているのに対し、亜鉛錯体 4 はアルカリ金属よりアルカリ土類金属イオンに対して高い抽出能を示している。

金属イオンの抽出能を決定する因子は、ホストと金属イオンとの間の錯平衡定数、ホスト-金属イオン錯体の親水性が影響し、これらいずれの因子に対しても金属-配位酸素結合の分極の程度が大きく影響を及ぼすものと考えられ、遷移金属の選択が組織化ホストの機能制御因子として利用できることを明確に示している。

3. 4 遷移金属中心への外部配位子の配位効果

遷移金属イオンを用いて組織化した錯体ホストの特徴として、遷移金属中心の余った配位サイトに別種の配位子を配位させることによって、協同的な金属イオンの抽出に対して更に影響を与えることが可能であると思われ、化学合成によるホストではこの点は真似できない。そこで銅、亜鉛、ニッケル錯体について、外部配位子としてフェナントロリン (Phen) をホスト錯体に対して10倍量を添加して、抽出分配定数に及ぼす影響について検討した。銅錯体 2 では効果は認められなかったが、亜鉛錯体 4 ではアルカリ、アルカリ土類金属イオン

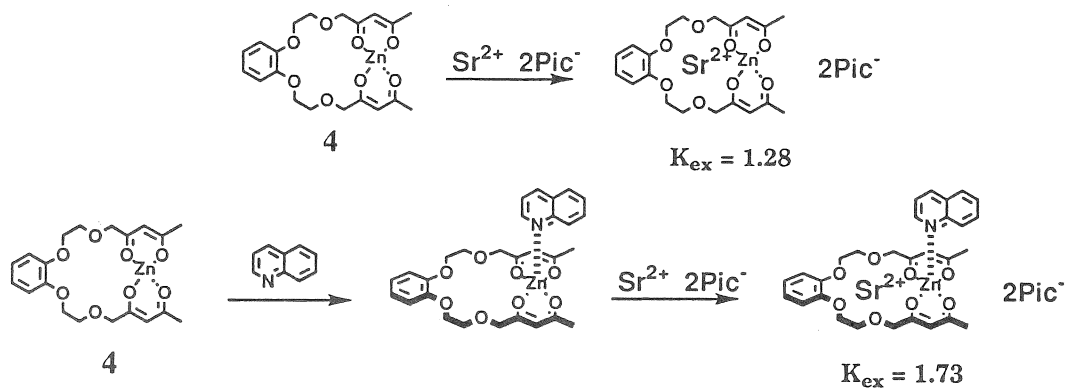


Fig.4 Cooperative Extraction of Metal Picrate by Zn-Complex 4 on Adding External Ligand

Table 1 Effect of Phenanthroline on the Extraction of Metal Picrates by Zinc Complex 4

M_2/Host	K_{ex}		M_2/Host	K_{ex}	
	Zn Host 4	4+Phen		Zn Host 4	4+Phen
Na^+ (1.02Å)	0.282	1.78	Ca^{2+} (1.00Å)	0.947	1.50
K^+ (1.38Å)	0.563	2.01	Sr^{2+} (1.18Å)	1.28	1.73
Rb^+ (1.52Å)	0.348	1.23	Ba^{2+} (1.35Å)	0.711	1.16

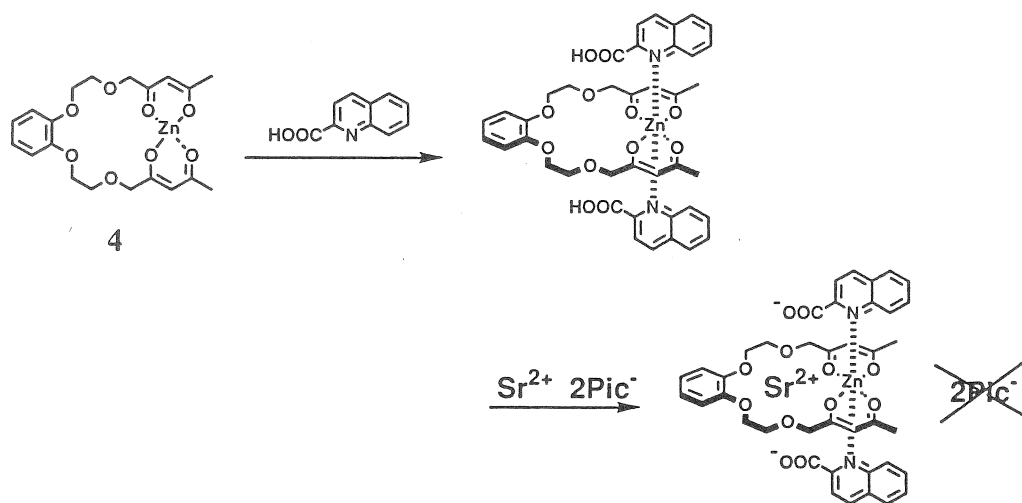


Fig.5 Extraction of Metal Cation by Zn-Host 4 by the Addition of External Ligand Having Counter Anion

の両者について抽出能の向上がみられた。Fig.4、Table1にその結果をまとめて示した。銅錯体はヤーンテラー効果により正八面体配位構造を取れないため2つの β -ジケトナートと平面4配位を取って配位飽和となり、新たにPhcnを受け入れる余裕はないが、亜鉛錯体は外部配位子Phcnを受け入れることができる。Phcnが配位することにより錯体全体の疎水性が向上すること、Phcnからの π 電子の供与によって β -ジケトナート部のアニオン性が向上することにより抽出能が向上したと思われる。

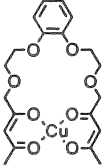
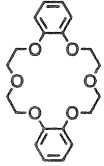
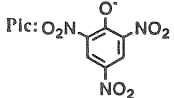
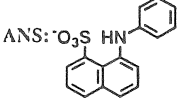
亜鉛錯体4に対しては、外部配位子が有効に遷移金属中心に配位し、抽出に好影響を与え得ることが確認されたので、次に外部配位子としてアニオン部を有するキノリンカルボン酸(QCA)を配位させることによりピクラートなどの対アニオンを伴わないカチオンのみの抽出が可能となり、また分配定数を更に向上できるものと考えた。そこでまず、アニオン部を持たないキノリン(Quin)を添加して Sr^{2+} ピクラートの抽出を行った。その結果、Quinを添加しない場合の分配比1.28に対し、Quinを添加すると分配比は1.73を示し、抽出能の向上がみられた。そこでアニオン部を持つQCAを添加して抽出を検討した。このQCAを添加すると、ピクラートの抽出は全く見られず、QCAが対アニオンとして働いていることを示すと共に、 Sr^{2+} カチオン自体の抽出率が向上した。従って亜鉛錯体4とQCAにより、キノリンが亜鉛に配位し、カルボキシラートが対アニオンとなる形でカチオンのみの抽出が効率よく行われたことと結論される (Fig.5)。

3. 5 イオン抽出に対する対アニオンの効果

エーテル部分にフェニレン基を含まないビス (β -ジケトン) -ポリエーテルの銅錯体に較べ、より疎水性の高いオルトフェニレンエーテルを有するプレホスト1を組織化した銅錯体2を用いて抽出した場合、アルカリ金属については水層への溶出は完全に認められないが、より親水性が高く、2個の対アニオンを伴うアルカリ土類金属イオンの抽出では、なお一部が水層に溶出する傾向がある。この点の解決するため、抽出される金属イオンの対アニオンとして、ピクラートの代わりにアニリノナフタレンスルホン酸(ANS)を用いると顕著な効果が認められ、銅錯体の水層への抜けだしはほとんど観測されなくなった。

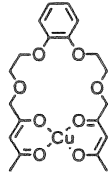
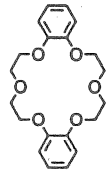
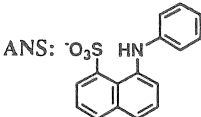
Pic、ANSの両者について、同一の塩条件等を用い、アルカリ、アルカリ土類金属イオンのうち最大抽出能を示したそれぞれ K^+ 、 Sr^{2+} イオンについて銅錯体2とDB18C6の比較をTable2に示した。DB18C6ではPicからANSに代えても分配比の上昇はあまり見られないが、銅錯体2では分配比が著しく改善され、特に Sr^{2+} について劇的な改善が見られた。このことは、DB18C6は既に十分な疎水性を有しているため、対イオンの疎水性を上げても改善されないが、銅錯体2の場合は疎水性が大きく影響し得る余地を残していることを示している。従ってDB18C6の分配定数が低いのは金属イオンとホストとの錯平衡定数そのものの低さであるが、銅錯体2の場合は、錯平衡定数は十分に大きく、疎水性を向上させることによって、分配比が向上できることを意味している。これは、銅錯体2が銅-ジケトナートの極性結合を含んでいることに由来する本質的な利点のためであると理解される。

Table 2 Effect of Counter Anion on the Extraction of K^+ and Sr^{2+} by Cu-Complex 2 and Dibenzo-18-Crown-6

		$K_{\text{partition}}$		
				
Sr^{2+}	Pic	0.09	0.05	 Pic: O_2N - C_6H_3 - NO_2
	ANS	2.36	0.10	
K^+	Pic	1.67	0.22	 ANS: O_3S - NH - C_6H_5
	ANS	4.34	0.31	

Conditions
 Aq: 3 ml, $[MCl \text{ or } MCl_2]=0.1M$
 $[PicH \text{ or } ANSH]=4.0 \times 10^{-5}M$
 $CHCl_3:30 \text{ ml}, [Ligand]=4.4 \times 10^{-6}M$

Table 3 Sensing of Trace K^+ by Cu-Complex 2 and Anilidonaphthalesulfonate

		$K_{\text{partition}}$		
				
K^+	[M]	$4.4 \times 10^{-6} M$	$4.4 \times 10^{-6} M$	 ANS: O_3S - NH - C_6H_5
	10^{-1}	4.34	0.31	
	10^{-2}	1.31	0.25	
	10^{-3}	0.15	0.18	
	10^{-4}	0.12	0.12	
		$4.0 \times 10^{-5} M$		
	10^{-3}	1.16		Conditions Aq: 3 ml, $[KCl] = 0.1 \cdot 10^{-5} M$ $[ANSH] = 4.0 \times 10^{-5} M$ $CHCl_3:30 \text{ ml}, [Ligand] = 4.4 \times 10^{-6} M$ or $4.0 \times 10^{-5} M$
	10^{-4}	0.21		
	10^{-5}	0.08		

この結果を利用して、銅錯体 2 がどれだけ低濃度のカリウムイオンを抽出でき、カリウムイオンセンサーとしての能力を発揮できるかを検討した (Table3)。ANSを用いた場合、2 は少なくとも 1×10^{-3} M までの濃度のカリウムに対して抽出応答を示しているが、DB18C6 は既に 1×10^{-1} M 濃度から殆ど応答していない。そこで更に極微濃度のカリウムイオンに対する応答性を検討した。これ以下の濃度では吸収スペクトル法では定量が困難であるので、ANSの蛍光を利用した発光スペクトル測定により抽出能を評価した。この点でもANSを利用する大きな利点がある。応答感度を高めるため 2 の濃度を10倍にして抽出を行うことにより、2 は 1×10^{-5} M までの極微濃度のカリウムに対して抽出応答センサー特性を発揮できることを見いだした。

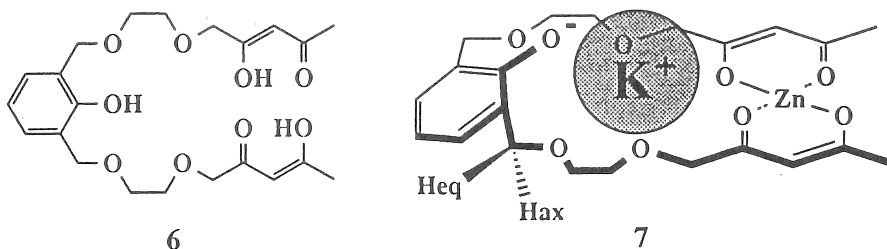
3. 6 分子内対アニオンを有する金属組織化ホストによる金属イオンの協同的捕捉

遷移金属イオン捕捉場として β -ジケトン を両末端に有し、環内にアニオンとして解離でき、捕捉イオンの対イオンとして働き得るフェノール性水酸基を有する新規プレホスト 6 の合成した。

このプレホスト両末端のジケトン部位を用いて分子内錯体を形成させるため、6 の 1.0 mM のメタノール希釈溶液に、硫酸亜鉛、KOH を作用させることにより、無色の亜鉛錯体の結晶を単離した。マススペクトルは、分子イオンピーク $m/c = 539$ を与え、プレホストが亜鉛と錯体を形成し、さらにそこへアルカリ金属イオンを取り込んだ 1 : 1 : 1 三元錯体であることが示された。

この錯体の紫外、可視スペクトル、NMRスペクトルを解析した結果、ジケトナートアニオンとして亜鉛に配位しており、ベンジル位のプロトンが、明瞭に ABカルテットに分裂したことから、ベンジル位のプロトンが、芳香環に対して水平、垂直な方向にコンホメーションが固定されていることを示している。従って分子内の両末端 β -ジケトナート部分に亜鉛が配位して組織化された新しい擬クラウン部分にカリウムを協同的にとりこんでいる構造体 7 であることがわかった。

この錯体形成時の紫外スペクトルの変化から、金属イオンの取り込みに起因してフェノールがフェネラートへ解離し、吸収が長波長位置にシフトしていると結論された。従って、カチオンの取り込みに対してフェノール部位が対イオンとして積極的に寄与していることが示され、センサーユニットとして機能し得ることを見いだした。



4. 結論と今後の課題

合成の簡単な鎖状のプレホストから、遷移金属イオンを用いて異なるホスト錯体を調製し、金属イオンの効果を発揮させるという、筆者の提案による金属組織化ホスト概念に従って、末端に β -ジケトン単位を有するフェニレンエーテルからなるプレホスト1を用いて銅(II)、亜鉛(II)、ニッケル(II)との錯体2、3、4を調製した。

2がカリウムピクラートを取り込んだ錯体5の単結晶を得、X線結晶構造解析を行った。その結果2個の β -ジケトナートは銅と平面4配位構造の分子内錯体を形成していることを実証することができた。ここにカリウムカチオンは、エーテル酸素とジケトナート酸素との6個の酸素原子とにより形成された擬クラウン環に取り込まれていること、さらにジケトナート酸素アニオンは銅への配位に使われるだけでなく、残留アニオン電荷を用いて中性のエーテル酸素に比べ、より強力にカチオンに配位している構造特性が明らかとなり、あらゆる点で分子設計通りの構造、機能特性を有していることが証明された。

これら異なる遷移金属により組織化したホストを用いて、金属イオンの水層から有機層への抽出を行った。いずれもアルカリ金属イオンに対してはカリウムイオンに、アルカリ土類金属イオンに対してはストロンチウムイオンに最大抽出活性を示し、遷移金属によって組織された内孔の大きさは類似していることを示した。しかし異なる族の金属イオン種間の抽出に対しては、遷移金属種により大きな差が認められ、遷移金属-ジケトナート酸素の結合特性が大きな影響を有していることを示した。

これら遷移金属イオンを用いて組織化したホスト錯体の配位点に新たな外部配位子を作用させることによって、抽出特性を制御を検討した。その結果、キノリン、フェナンスロリン、キノリンカルボン酸などの配位子は、抽出能の向上、対イオンを伴わないカチオンのみの効率的な抽出を可能にするものであることが示された。

金属カチオンの抽出時に、疎水性の高いアニリノナフタレンスルホナート(ANS)を用いることにより、抽出性能が著しく改善されることが明らかとなり、ANSの蛍光を利用して、低濃度の K^+ イオンに対して、通常の吸収スペクトルの追跡では不可能な、水溶液中 $1 \times 10^{-5} M$ までの極微濃度で存在する K^+ イオンに対するセンサーとしての利用が可能となった。

遷移金属イオン捕捉場として β -ジケトンを両末端に有し、環内にアニオン種を有する新規プレホストを合成し、亜鉛(II)により組織化したところ、 K^+ イオンを協同的に取り込んだ1:1:1三元錯体であり、 K^+ の取り込みに際してフェノールが吸収波長を変換するセンサーとして機能していることを見いだした。

以上の結果から遷移金属イオンを用いて、合成の容易な直鎖状分子を組織化するという分子設計の正しさが最終的に証明されると共に、金属種の違いによる差が明らかになった。更に一旦組織化したホストに対して更に外からコントロールユニットを取り付けることが出来るなど、金属組織化ホストの多様な機能の有効利用、特に K^+ イオンセンサーとしての展開を図ることができた。さらに捕捉能、選択性を向上させるためには、三次元的な組織化ホストを用いることが望ましいと思われるが、簡単な化合物の合成だけで、容易に組織化できる利点はより構造の複雑な三次元体にこそ生かされると考えられ、また本研究で明らかとなった外部配位子の利用などに興味深い可能性が秘められている。

5. 文献

- 1) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967).
- 2) J. -M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 90 (1988).
- 3) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 1039 (1986).
- 4) (a) Y. Kobuke, Y. Sumida, M. Hayashi, and H. Ogoshi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1296 (1991). (b) Y. Kobuke and Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 789 (1992).
- 5) 小夫家芳明、ソルトサイエンス研究財団平成4年度助成研究報告書I (1993) .

Studies on K⁺ Selective Sensor by Use of Self-Organized Hosts

Yoshiaki Kobuke and Yasutaka Tanaka

Department of Materials Science, Faculty of Engineering,

Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu 432

Summary

We have developed an idea of allosteric binding of metal cation M₂ into the host organized by complexation of "pre"host with transition metals M₁. Herein the open chain compound, bis(β-diketone)-oligophenylenether 1 as a class of "pre"host was self-organized by the complexation with Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ to metal-assisted crown ethers 2(M₁).

The crystal structure of the complex between 2(Cu) and K⁺ picrate was determined by the X-ray analysis. Here, the planar tetradentate coordination of two β-diketonate units was finally established and furthermore the important contribution of β-ketonate anions to the coordination to K⁺ was strongly suggested.

The extraction of metal picrates by these metal-assisted hosts exhibited maximum extraction at K⁺ and Sr²⁺ cations in the series of alkali and alkaline earth metal cations, respectively. The difference of the organizing transition metals was found to have significant influence on the relative extractability of alkali to alkaline earth group ions.

External ligation by such ligands as phenathroline, quinoline or quinoline-carboxylic acid improved the extraction of metal cations and enabled the extraction of cation only without incorporating additional counter anions.

The extraction of metal cations by these metal-assisted hosts was significantly influenced by the choice of counter cation. When anilidonaphthalenesulfonate was employed, the extraction percentage showed the highest values to give much higher ones compared with the case of dibenzo-18-crown-6. The system responded to the variation of K⁺ concentrations in the aqueous phase up to as low as 10⁻⁵ M by the use of technique of fluorescence detection.