

9804 金属イオンの特異的センサーとしての自己組織化ホストの開発

助成研究者：小夫家 芳明(奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学)
共同研究者：釘宮 慎一(奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学)

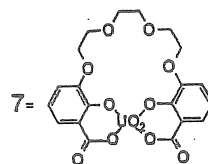
1. 研究目的 本研究ではアルカリ・アルカリ土類金属イオンを特異的に捕捉・モニターできる化合物の開発を目指し、配位結合を利用した自己組織化概念を基に合成をできるだけ簡略化しより優れたホストの設計・合成、捕捉能・選択性評価を行った。

2. 研究方法と結果 金属イオンによる組織化をアート錯体とすることによって生成するホストに負電荷を残すと、更に強力な金属イオン捕捉能を有し、特に2価以上の電荷を有する金属イオンの捕捉には本方法論が威力を発揮するものと期待される。サリチル酸プレホストはこの条件を満たしており、その捕捉能の測定方法はNMR滴定法を用いた。即ちウラニルイオンを

用いてプレホストを擬クラウン環ビス(サリチラート)大環状配位子7へ組織化し、種々のアルカリ、アルカリ土類金属イオンに対する選択性を定量的に評価するため、Sr²⁺錯体



$$K(\text{M}^{2+}/\text{Sr}^{2+}) = \frac{[\text{Sr}^{2+}][7\text{-M}^{2+}]}{[7\text{-Sr}^{2+}][\text{M}^{2+}]}$$



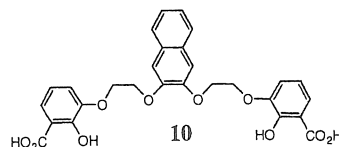
7SrDMSO-d6 溶液中に Sr²⁺以外の金属塩を加えて行き(金属間の交換反応)、NMR スペクトルを測定した。スペクトルの積分比から 7Sr と滴定した金属イオンが擬クラウン環内に取り込まれた錯体との比を求め、これにより錯体の安定性を評価した。結果を Table 1 にまとめて示した。

Table 1. Relative equilibrium constants of 7Sr with alkali and alkaline earth metal ions.

M ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	K ⁺
ionic radius (Å)	0.72	1.00	1.18	1.35	1.02	1.38
K _{rel}	1/900	1/4	1	1/20	1/13	1/33

この結果はアルカリ土類金属イオン間では空孔径選択性が明らかであ

り、Sr²⁺に最大選択性を示した。アルカリ金属イオンは口径のフィットも重要な因子であるが、これから予測された値よりも小さい平衡定数であり、正電荷と配位原子間の静電相互作用の重要性を示している。更に蛍光プローブを導入したプレホスト 10 のウラニル K⁺錯体は Sr²⁺イオンとの交換により蛍光強度の速やかな減少を示し、蛍光強度減少から Sr²⁺捕捉能は K⁺に対して約 10 倍であることが分かった。また 7Sr はクリプタンド [2.2.1] との競争実験で平衡定数が 10⁶ を越えることがわかり、Sr²⁺イオンの特異的センサーとして機能することがわかった。



9804 金属イオンの特異的センサーとしての自己組織化ホストの開発

助成研究者：小夫家 芳明 (奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学)

共同研究者：釘宮 慎一 (奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学)

1. 研究目的

アルカリ・アルカリ土類金属イオンをマトリックスの中で特異的に見分けて捉え、あるいは抽出することは単純であるだけに一層難しい。しかしこれら金属イオンは資源の採取、廃棄物からの回収・生体内でのモニター等、工業・医療分野等で重要な地位を占めている。例えば海水から NaCl を濃縮するプロセスで、K⁺濃度の増加は製品品質の低下を招くので、常時モニターされるが、優れた捕捉剤が無く手動で行われている。Sr²⁺、Cs⁺などの捕捉・分離の効率化は核燃料再処理上の重要な課題である。生体内のアルカリ・アルカリ土類金属イオン濃度は臨床検査上必須の情報であり、細胞活動に伴う Ca²⁺イオンなどの動態検出試薬はより優れた機能が常に望まれている。

クラウンエーテルの発見はこれら金属イオンの分子認識を可能にし、上記分野への適用が図られてきたが、まだ貢献の度合いは少ない。その理由は、水溶液中でこれら金属イオンとの錯体形成速度、平衡定数並びに金属イオン間の選択性が十分ではないからである。最近我々はクラウン・クリプタンドをはるかに上回る金属イオン捕捉能を有する化合物を入手する新規方法論を整えた。本研究ではアルカリ・アルカリ土類金属イオンを特異的に捕捉・モニターできる化合物の開発研究を実施し、ナトリウム、カリウムをターゲットする製塩工業へ貢献することを目的とすると共に、上記基礎科学・産業分野への寄与を目指している。

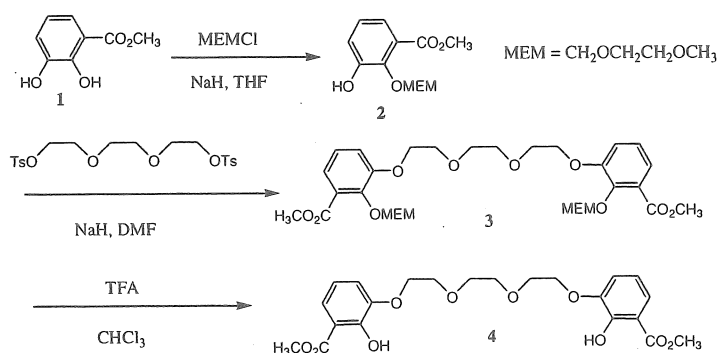
本研究計画に取り組むに当たっての基本方針は、金属イオンの選択抽出をプロジェクトの根底に据えながら、基礎的研究に基づいて新たな科学的方法論を探り出し、新規概念の抽出溶媒を提案、更に科学技術として展開する可能性について検討することにある。そこで金属イオンの捕捉、選択性に関してこれまで華々しい成果を挙げてきたクラウンエーテル、大環状化合物あるいはホスト・ゲストの化学を基礎に置きながら、より高機能化を目指してなお新しい概念を生み出すべく発想の転換を探ることを念頭においた。

2. 研究方法

金属イオンの選択的抽出、分子認識の概念を発展させ、より一般的なホスト・ゲストの化学から、さらには超分子科学へとつながる発展の路を切り開いたクラウンエーテルの化学の指導原理は“前組織化法”¹⁾であり、この原理に則り実に 5 千を優に越えるクラウンエーテルが種々の研究者により合成されてきた。²⁾本研究ではそのルートを単に後追いつけるのでは

なく、しかしその優れた原理の一部を借用して、遷移金属イオンによる“自己組織化”概念の導入を検討してきた。³⁾即ち、配位原子の前組織化を行うに当たり、化学合成を極力省略し、できるだけ容易に、従って安価に合成できる物質を他の結合方式、特に配位結合を用いてホストへと組織化する方法論を提唱してきた。更に合成上の有利さに止まらず、このようにして組織化された最終的なホストが金属イオン認識能、捕捉機能において、同等あるいはより優れた機能を発現する仕掛けを組み込むことを検討してきた。その結果、オリゴエーテル鎖の両端にβ-ジケトンをもつ化合物を合成することにより、Cu(II)を始めとする種々の遷移金属イオンを用いて組織化し、大環状クラウン環状構造を有するホスト錯体に組織化することが可能であることを示した。⁵⁾この金属組織化ホスト錯体はアルカリ、アルカリ土類金属イオンの抽出に対して極めて有効であり、高い金属イオン選択性を示し、中でもカリウム、ストロンチウムイオンに対し強い捕捉力と高い選択性を示すことを見出した。この金属組織化ホスト錯体の構造を最終的にX線構造解析によって確認することにより、提案原理に従った組織化を最終的に実証すると共に、強い捕捉能の原因がアニオン配位子に残る負電荷による強い静電相互作用に由来するものであることを導き出した。^{3a)}遷移金属を用いる組織化はホスト化合物の合成を容易にするという観点から出発したが、新たな金属イオンを効率よく捕捉できるためには、ホストは“少なくとも中性”でなければならないというのが、研究哲学の出発点である。従来の金属組織化ホストはこの視点が欠けていたため、正の協同的な金属イオン捕捉能を示さなかった。⁴⁾従って本原理を採用するときには、組織化に用いる遷移金属イオンは正電荷を有しているためプレホストは必然的にアニオン配位子である必要がある。このためアニオン配位原子と遷移金属イオンの極性結合はうまくデザインすれば、組織体ホストの金属イオン場にアニオンを配置することが可能となり、これによってエンタルピー項に基づきより強い捕捉力を生み出すことができる。

上記の概念を更に展開すると、金属イオンによる組織化をアート錯体とすることによって生成するホストに負電荷を残すと、更に強力な金属イオン捕捉能を期待することができ



Scheme 1

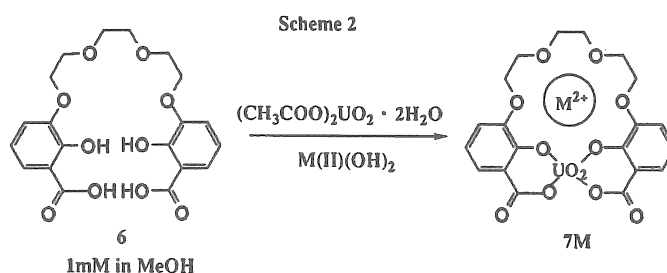
る。特に2価以上の電荷を有する金属イオンの捕捉には本方法論が威力を発揮するものと期待される。これまでの研究で2つのカテコールを3価のホウ素を用いて組織化することにより、全体としてマイナス1価のホストを構築することに成功していたが、^{3a)}酸化性に富むカテコールを含むホストは取り扱いが困難で研究

を更に展開するには種々支障があった。このような状況のもとで、新たに合成したサリチル酸ホストは研究課題の達成に理想的な特徴を有していると考えられた (Scheme 1)。

3. 研究結果⁶⁾

3. 1 サリチル酸のウラニルによる組織化反応

ウラニルイオンを用いてビス(サリチル酸)ポリエーテルプレホストをビス(サリチラート)大環状配位子へ組織化する方法を検討した。組織化反応について詳細に検討したところ、用いる金属水酸化物の種類によってビス(サリチラート)ウラニル結合を生成する反応が大きく左右され、典型金属イオン特に2価アルカリ土類金属イオンをいわゆるテンプレート金属イオンとして用いることにより大環状ウラニルホスト組織体を効率よく得ることができる (Scheme2) という興味深い知見を見いだした。



3. 2 アルカリ土類金属イオンを用いる組織化

遷移金属を用いて鎖状配位子の両末端に位置する2つのサリチル酸をアート錯体として組織化して擬クラウン環を構成させるための遷移金属イオンとしてウラニルイオンを選択した。ウラニルイオンが2価のカチオンとして、平面内に3つの炭酸ジアニオンを受け入れて4マイナスの極めて安定なトリ炭酸ウラニル錯体を形成することで明らかのように、好んでアニオン配位子とアート錯体を形成することができ、大きな平衡定数を有し、且つ平面型錯体を形成する特性は、正に本研究の狙いとする鎖状アニオン配位子を大環状アニオンホスト錯体に組織化するためには最適の金属イオンである。

反応は、分子間反応による鎖状骨格の連鎖結合(ポリマー)を避けて分子内錯化反応を選択的に行わせるために、6を1mMの希薄メタノール溶液とし、ここに1当量の酢酸ウラニルと2当量のアルカリ土類金属水酸化物を加え室温で攪拌した。アルカリ金属水酸化物として水酸化ストロンチウムを用いて錯形成させた時のUVスペクトルの変化をFig. 1に示した。6の λ_{max} ・317nmの吸収が311nmへとシフトし、また、350-600nm付近にウラニルの錯化に基づく吸収が現われたことにより、6とウラニルとの相互作用が確認された。Fig. 2にこの反応の生成物とプレホスト6のNMRスペクトルを対比して示した。このスペクトルより、生成物はほぼ1種類であると考えられ、また、6に比べて芳香核部分の水酸基に対してp-位のプロトンが高磁場シフトしたことにより、フェノール性水酸基が解離していることが確認された。

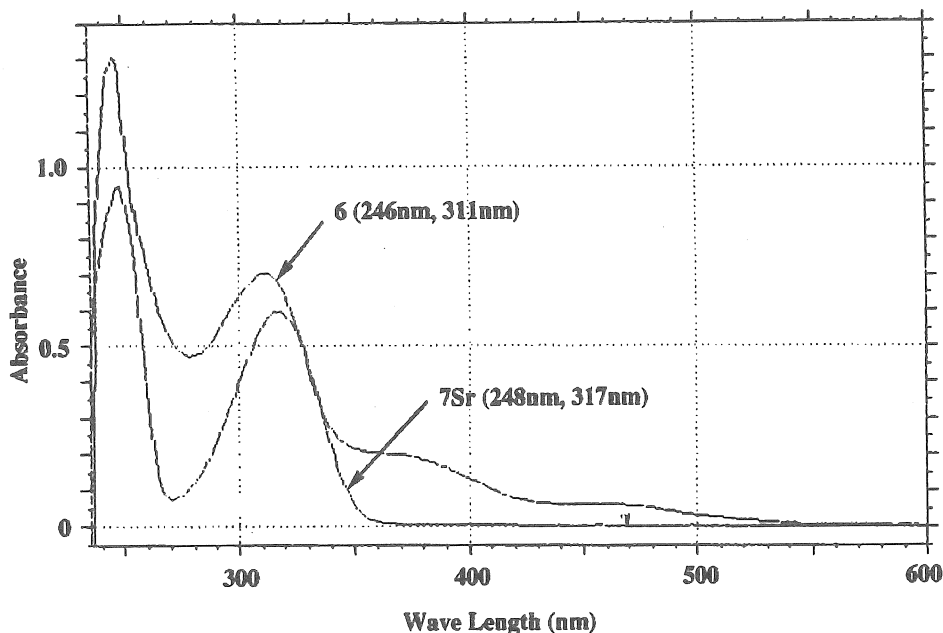
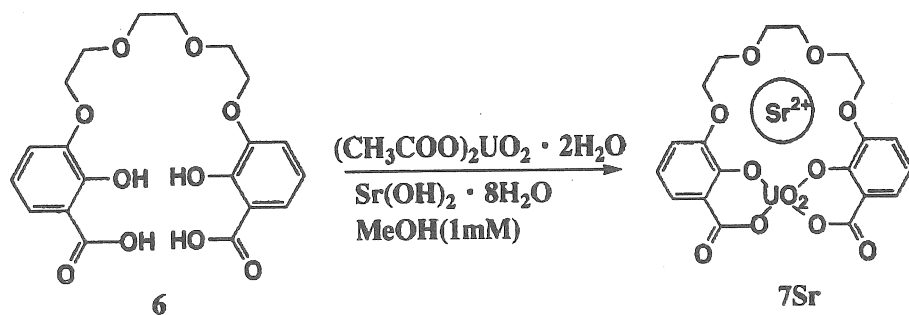


Fig. 1. UV spectra of complex formation of 6 with strontium hydroxide in MeOH.

これに対してポリエーテル部分の α 、 β 、 γ 位のプロトンはすべて低磁場側にシフトしており、ポリエーテル部分にストロンチウムが取り込まれていることを強く示唆するもので、これらの結果から期待通り、ウラニルイオンとサリチル酸部位との錯形成によって生まれる空孔にストロンチウムを取り込んだ 7Sr の錯体が形成されたものと考えられる。

3. 3 ホスト錯体のイオン捕捉能

3. 3. 1 アルカリ土類金属イオンに対する捕捉能

これまでに得られた結果より、プレホスト 6 のサリチル酸部位とウラニルイオンが錯形成することによって新たに創り出された擬クラウン環の大きさはストロンチウムに適合し、ウラニルによって組織化された錯体がストロンチウム選択性のホストとして機能することが示唆された。種々のアルカリ、アルカリ土類金属イオンに対する選択性を定量的に評価するため、擬クラウン環内の金属間の交換反応を NMR 滴定により検討した。

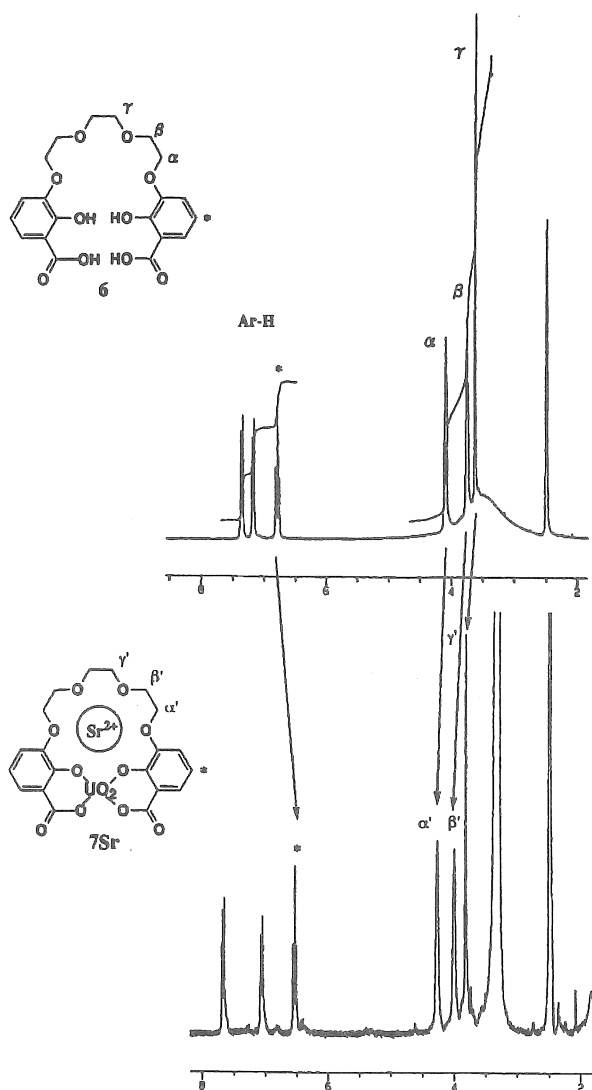


Fig.2. NMR spectra of complex 7Sr and prehost 6 in DMSO-d6.

方法はストロンチウム錯体に対する NMR 滴定法を用いた。即ち 7Sr の DMSO-d6 溶液中にストロンチウム以外の金属塩を加えて行き、NMR スペクトルを測定した。金属イオンを取り込んだ各 NMR スペクトルは一般的に異なるので、これらスペクトルの積分比から 7Sr と滴定した金属イオンが擬クラウン環内に取り込まれた錯体との比を求め、これにより錯体の安定性を評価した。

なおストロンチウム錯体 7Sr とバリウム錯体 7Ba の NMR スペクトルはお互いに化学シフトの差が殆ど認められないので、両者の混合物から相対比を定量的に求めることは困難であ

ったので、バリウムについてはカルシウム錯体 **7Ca** との間の交換反応を検討した。

7Sr の DMSO-d₆ 溶液に 2.6 当量の硝酸カルシウムを加えたところ、芳香族、オキシエチレン部位共にカルシウム錯体のピークが現れ、**7Ca** と **7Sr** の存在比が約 1:1 となった (Fig. 3B)。このこ

とは **7Sr** が **7Ca** よりも安定であることを定性的に示している。更にカルシウムを追加し、10



$$K(\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H-Ba}^{2+}]}{[\text{H-Ca}^{2+}][\text{Ba}^{2+}]}$$

$$K(\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}) = K(\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}) \cdot K(\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$$

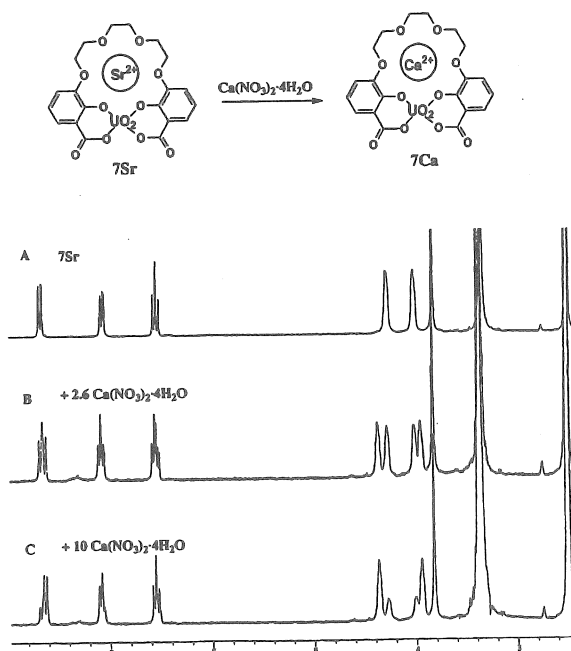


Fig.3. NMR spectra of **7Sr** by the titration with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in DMSO-d₆.

当量添加時のスペクトルを Fig. 3C に示したが、明らかに主としてカルシウム錯体のピークを与えている。

アルカリ土類金属の中ではストロンチウムが最も大きな錯形成定数を有し、次いでカルシウム、バリウム、マグネシウムの順である。ウラニルで組織化した錯体の空孔径は、分子モデルの検討からもストロンチウムイオンに最も適合しており、この錯体がストロンチウム選択的なホストとして機能することが分った。さらにこの錯体の擬クラウン環はカルシウム、バリウムをテンプレートとしたとき、極く微量の過剰ウラニルが存在すると、ウラニルを取り込んだ錯体を与えるなど第2のウラニルイオンの強力な取り込み場として機能することも明らかになった。

カルシウム/バリウム間の安定性を評価するために、カルシウム錯体 **7Ca** の DMSO-d₆ 溶液に過塩素酸バリウムを加え、**7Ca** と **7Ba** の存在比を約 1:1 とにするためには 2 当量のバリウム

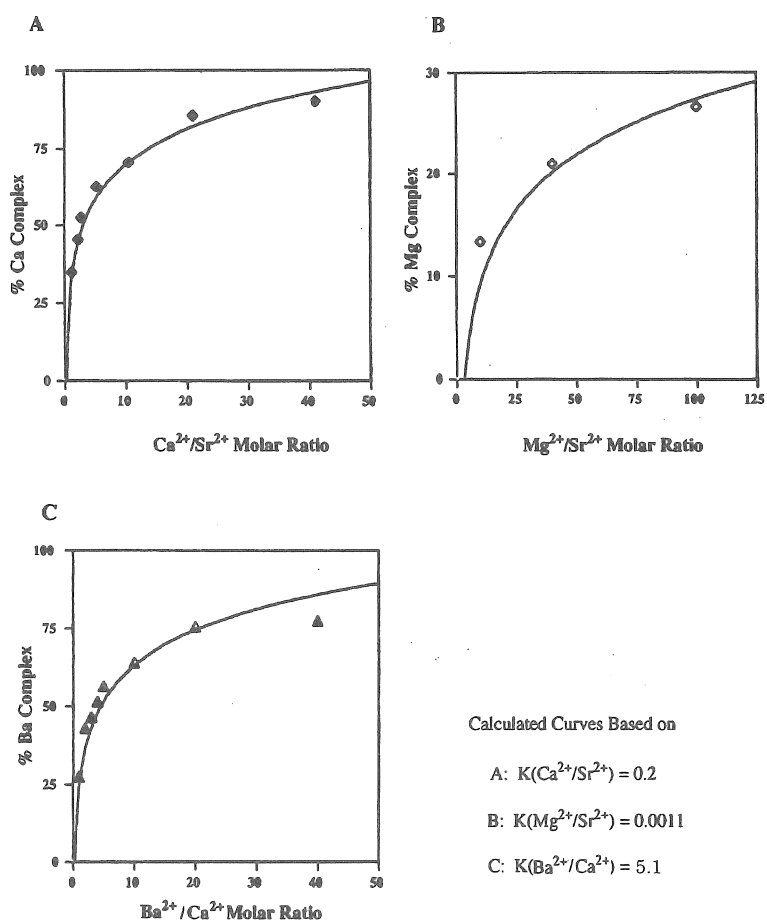


Fig. 4. Titration of **7** complex with alkaline earth metal ions and calculated curves.

(A: $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, B: $\text{Mg}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, C: $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$)

ムの添加が必要であった。このことはカルシウム錯体 **7Ca** がバリウム錯体 **7Ba** よりも安定であることを示している。更に 20 当量のバリウムを添加した場合、約 90%バリウム錯体に変化していた。

更に、アルカリ土類金属イオンの中で最も小さいイオン半径を有するマグネシウムの場合には (NMR スペクトルは示していない)、100 当量の過塩素酸マグネシウムを加えても **7Sr** のストロンチウムの約 1/3 しかマグネシウムと交換されず、安定性に大きな差があることを示した。

アルカリ土類金属イオン間、Ca/Sr、Mg/Sr、Ca/Ba で交換を行った場合の滴定曲線を Fig. 4 に示した。◆、◇、▲などは置換された滴定金属の置換率の実測値 (%) を表し、これを滴定

イオンの濃度比に対してプロットした。曲線は交換平衡定数 [$K(\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+})=0.2$ 、 $K(\text{Mg}^{2+}/\text{Sr}^{2+})=0.0011$ 、 $K(\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+})=5.1$] を用いて計算した理論曲線である。

3.3.2 アルカリ金属イオンに対する捕捉能

次にアルカリ金属イオンの相対安定性について検討した。方法はアルカリ土類金属イオンの場合と同様、ストロンチウム錯体 **7Sr** の DMSO-d₆ 溶液に対してアルカリ金属イオンのヨウ化物を加え、その交換反応を行って相対比を求める方法によって行った。10 当量のヨウ化ナトリウム、あるいは、20 当量のヨウ化カリウム存在下でもストロンチウム錯体 **7Sr** に基づく吸収が多く認められた (NMR 図は示していない)。滴定データの実測値(◆、◇)とそれぞれの交換平衡定数 ($K(\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+})=1/14$ 、 $K(\text{K}^+/\text{Sr}^{2+})=1/30$) に基づいて計算した滴定曲線

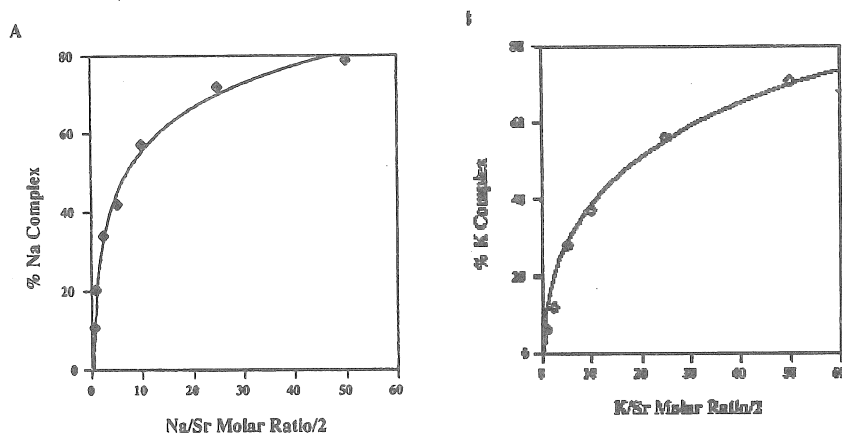
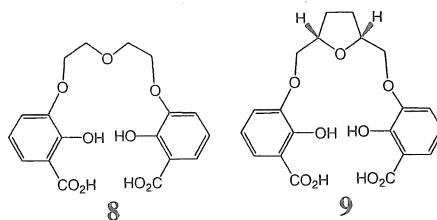


Fig. 5. Titration of **7** complex with alkali metal ions and calculated curves based on A: $K(\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+})=0.07$; B: $K(\text{K}^+/\text{Sr}^{2+})=0.03$.

(Fig.5) から、**7Sr** の空孔内にストロンチウムとナトリウム、あるいはカリウムイオンが 1:1 で存在するためには **7Sr** に対して約 14 倍のナトリウムまたは約 30 倍カリウムの存在が必要であり、交換平衡定数は K_{Sr} を基準として K_{Na} は 1/14、 K_{K} は 1/30 と評価され、ストロンチウムに較べかなり低い平衡定数が観測された。

3.4 イオン選択性の異なる短鎖プレホストの合成⁶⁾

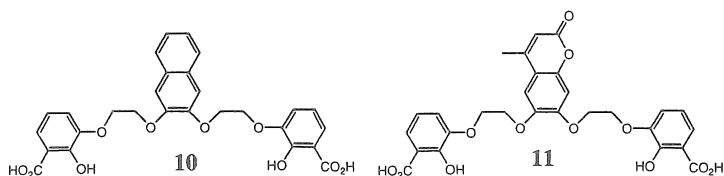
オキシエチレン鎖長を短くすることによりプレホストのイオン選択性を Sr^{2+} 、 Ca^{2+} から Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Li^+ に変化させるため、**8**、**9** を合成した (Scheme 3)。**8** ウラニル錯体のイオン選択性を NMR 法で調べたところ、 Ca^{2+} 、 $\text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ であることが分かった。



Scheme 3

3.5 蛍光発光ユニットを導入したイオンセンサーの合成

オキシエチレン鎖中央にナフタレン、クマリンなどの蛍光色素を導入した新規プレホスト 10, 11 の合成にも成功した (Scheme 4)。10 のウラニル-カリウム錯体メタノール溶液へ Sr^{2+} を添加すると、420nm 付近の蛍光強度の速やかな減少が見られ、錯体形成平衡が蛍光により追跡することが出来た。その結果 10 のウラニル錯体の Sr^{2+} 捕捉能は K^+ に対して約 10 倍であることがわかった。



Scheme 4

3. 6 自己組織化ホストのイオン捕捉能とクリプタンドの捕捉能との比較

自己組織化ホスト7のイオン捕捉能を既存の強力なホスト化合物の捕捉能と比較を試みた。クリプタンドはクラウンエーテルを3次元に展開したもので、金属イオンに対して非常に高い親和性を持つことが知られている。[2.2.1]クリプタンドはストロンチウムに対する親和性が最も高く、DMSO中 $\log K = 6.1$ であることが報告されている。そこで7Srと[2.2.1]クリプタンドとの競争実験 (DMSO-d₆中) を行い、7Srの安定性を評価したところ、[2.2.1]クリプタンドストロンチウム錯体に対して約50倍であることがわかった。平衡定数が 10^6 を越えることは (μM) のイオンを捕捉するのに必須の性質である。

以上から、ウラニルイオンによるプレホストの自己組織化をもちい、アルカリ金属、アルカリ土類金属イオンに対する高選択性機能の付与が可能になり、蛍光発光ユニットを導入したイオンセンサーの設計合成に成功したといえる。

4. 考察

ホスト7Srに対する相対平衡定数をTable 1にまとめた。これからアルカリ土類金属イオン間では空孔径選択性が明らかであり、ストロンチウムに最大選択性を示した。アルカリ金属イオンは孔径のフィットも重要な因子であるが、これから予測された値よりも小さい平衡定数であり、静電相互作用の重要性を示している。

Table 1. Relative equilibrium constants of 7Sr with alkali and alkaline earth metal ions.

M^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Na^+	K^+
ionic radius (Å)	0.72	1.00	1.18	1.35	1.02	1.38
Krel	1/900	1/4	1	1/20	1/13	1/33

ストロンチウムのイオン半径 r は 1.18Å であり、これはナトリウム ($r=1.02\text{Å}$)、カリウムのイオン半径 ($r=1.33\text{Å}$) の中間にある。同一の周期率表に属する金属イオン種の間では取

り込み能は空孔径とイオンの大きさの適合性によって決められるが、異なる周期率に属するイオン間では有している電荷が大きなファクターと考えられる。イオン半径からはナトリウムとカルシウムのイオン半径はほぼ等しく、またカリウムとバリウムもほぼ等しいが、大きな正電荷を有する2価アルカリ土類金属イオンがより大きな平衡定数を有することは正電荷と配位原子間の静電相互作用の大きさを考えると合理的に理解できる。

オキシエチレン鎖の短い8ウラニル錯体の場合にはその選択性が Sr^{2+} から Ca^{2+} 、 Mg^{2+} へシフトしたことから自己組織化ホストの作る空孔径とイオン半径の関係が選択性を大きく左右していることが分かる。

5. 今後の課題

鎖を短くし Ca^{2+} 選択性をプレホストに付与できたので、一般に高性能 Ca^{2+} 蛍光指示薬として広く用いられている Quin2 とのイオン捕捉能、選択性の比較は今後の検討課題である。またウラニルイオンの代わりにランタニド、アクチニド金属イオンとの錯体を用いることも興味深い。

6. 文献等

- 1) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 1039 (1986).
 - 2) (a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495-2496 (1967). (b) R. M. Izatt and J. J. Christensen Ed., *Synthesis of Macrocycles*, John Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.
 - 3) (a) Y. Kobuke, Y. Sumida, M. Hayashi, and H. Ogoshi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1496-1498 (1991). (b) Y. Kobuke and Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** 789-790 (1992). (c) Y. Kobuke, K. Kokubo and M. Munakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12751-12758 (1995). (d) 小夫家 芳明, *Organometallic News*, 143-148 (1991). (e) 小夫家 芳明, *油化学* **43**, No. 830-838 (1994).
 - 4) (a) J. Rebek, Jr., J. D. Trend, R. V. Wattlely, and S. J. Chakravortti, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4333-4337 (1979). (b) J. Rebek, Jr. and R. V. Wattlely, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4853-4854 (1980).
 - 5) Y. Kobuke and H. Watanabe, *J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **32**, 347-361 (1998).
- 小杉 直人, 釘宮 慎一, 小夫家 芳明 日本化学会第 76 春季年会発表 (1999) .

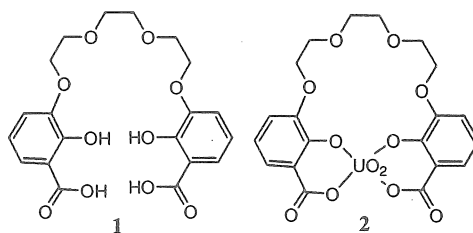
Design of the self-organized hosts as a specific sensor of alkaline or alkaline earth metal ions

Yoshiaki Kobuke and Shin-ichi Kugimiya

Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology

Summary

Development of the strategy for molecular design of self-organized hosts for alkaline or alkaline earth metal ions has been established. Prehost molecule **1** has been prepared according to the strategy. Prehost **1** has two salicylic acid groups at the both ends of tri(ethylene glycol). Prehost **1** has been self-organized in the presence of uranyl ion to give the real host molecule **2**. Binding properties of **2** were studied for alkaline metal or alkaline earth metal ions by $^1\text{H-NMR}$ in DMSO- d_6 . Relative equilibrium constants of **2** with Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , or K^+ were summarized in Table 1.



Self-organized host **2** showed the maximum equilibrium constant for Sr^{2+} (ionic radius: 1.18 Å). For smaller alkaline earth metal ions, such as Mg^{2+} and Ca^{2+} , the relative equilibrium constants K_{rel} were

Table 1. Relative equilibrium constants of **2** with alkali and alkaline earth metal ions.

M^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Na^+	K^+
ionic radius (Å)	0.72	1.00	1.18	1.35	1.02	1.38
K_{rel}	1/900	1/4	1	1/20	1/13	1/33

decreased dramatically. In the case of larger alkaline earth metal ion, Ba^{2+} , K_{rel} were decreased also. These results indicate that self-organized host **2** provides hole size suitable for Sr^{2+} . Equilibrium constant of **2** with Sr^{2+} was measured with cryptand [2.2.1], which has a very strong affinity for Sr^{2+} ($\log K = 6.1$). By the

competition experiment, affinity of **2** for Sr^{2+} is 50 times larger than that of cryptand [2.2.1]. In order to obtain ion sensing ability, prehost **3** was synthesized with a fluorescent probe in the spacer.

In fluorescence experiment, uranyl **3** self-organized host showed 10 times larger affinity with Sr^{2+} than K^+ . Based on these results, it is indicated that a specific sensor of Sr^{2+} has been developed.

