

# 海水中に含まれるカリウムイオンのクラウンエーテル誘導体を用いた 選択的分離法の開発

村岡 雅弘

大阪工業大学工学部

**概要** 生物は生体膜を通してさまざまな物質を取り込み、あるいは排出することによって生命を維持している。生体膜は主に脂質二重層から成り、そこではイオノフォアと呼ばれる天然抗生物質が生体系維持に必須の特定イオンを、親油性膜を通して選択的に輸送している。天然イオノフォアとカチオンとの相互作用を明らかにするためには、被輸送物質の特性に応じてイオノフォアの構造をきめ細かく制御する必要があるが、その構造は複雑であり、有機合成化学手法で構造変換を行うことは極めて困難である。このような観点から、生体系におけるイオン輸送の現象をモデル化して捉え、ホスト-ゲスト相互作用に基づく分子認識の機構を解明するとともにその実用化を指向して新規ホスト化合物の分子設計を行うことの重要性が注目されている。

我々の研究室では、20、18、18 員環をもつモノアザクリプタンド誘導体をイオノフォアに用いるバルク液膜輸送系において、人工海水から  $K^+$  イオンを高選択的に濃縮することに成功している。そこで本研究では、 $K^+$  に対して高選択的なイオノフォアを利用し、海水からの  $K^+$  濃縮を目的として、モノアザクリプタンド誘導体およびモノアザ 18-クラウン-6 誘導体をイオノフォアとし、人工海水からの  $K^+$  濃縮について検討した。

部分フッ素化アルコールを液膜に、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を多孔質担持高分子膜に用いる含浸液膜輸送系で、人工海水からの  $K^+$  濃縮を行った。イオノフォアの構造が濃縮率に与える影響を検討したところ、供給相を中性、受容相を酸性とした場合、クリプタンド型イオノフォアが効果的な輸送を行い輸送濃度に大きな違いが現れた。また、初期濃度が高い  $Na^+$  を多く濃縮していることが確認できた。一方、濃縮率ではそれぞれ環サイズに応じた  $K^+$  を多く濃縮した。これらは錯形成能が高い  $K^+$  を選択的に輸送した結果と考えることができる。次に、テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて供給相をアルカリ性にし、プロトンの濃度勾配を利用した条件(pH 制御)下で濃縮実験を行ったところ、クリプタンド型イオノフォアでは  $K^+$  および  $Na^+$  の濃縮率がわずかに高くなった。一方、モノアザ 18-クラウン-6 **2** を使用したところ、どちらのイオンも多く輸送した。また、クリプタンドよりもモノアザ 18-クラウン-6 が  $K^+$  に対する高い濃縮率を示したが、 $Na^+$  に対しても高い濃縮率となり、どちらのイオノフォアも  $K^+/Na^+$  選択性は低下する現象が認められた。これらの結果より、モノアザ 18-クラウン-6 をイオノフォアとし、pH 制御を行うと  $K^+$  だけでなく  $Na^+$  も多く輸送することが確認できた。それゆえ、イオノフォアにはクリプタンドを利用し、供給相が中性条件とすると効率よく  $K^+$  を輸送できる可能性を明らかにした。

## 1. 研究目的

生体は、脂質二重層からなる生体膜を通して様々な物質の取り込み、排出を行うことにより生命を維持している。そこではバリノマイシン、モネンシンなど天然抗生物質が天然イオノフォアとして生体系維持に必須である特定のイオン( $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ など)と選択的に錯体を形成し、濃度

勾配に逆らって親油性の生体膜を通して輸送している。これら天然イオノフォアの精緻なイオン認識能の解明は高度な物質分離技術の開発へと繋がるものと期待されている。しかしながら、天然イオノフォアの構造は複雑であり、有機合成化学の手法で構造変換を行うことは極めて困難である。このような観点から、生体系におけるイオン輸送の

現象をモデルとし、ホスト-ゲスト相互作用に基づく分子認識の機構を解明するとともに、その実用化を指向して、新規ホスト化合物の分子設計を行うことの重要性が注目されている<sup>1-3)</sup>。

クラウンエーテル、クリプタンド、ポダンドのような多座配位子はハードなアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンと複数の配位原子とのイオン-双極子相互作用により選択的に錯形成する<sup>4)</sup>ので天然イオノフォアの有望なモデルと考えられる。中でも、クラウンエーテルは有機溶媒を親油性膜とするバルク液膜輸送系において人工イオノフォアとして環サイズに適応したアルカリ金属イオンを選択的に輸送することが知られている。そのバルク液膜輸送系における輸送速度と選択性を支配する主な要因として、イオノフォアの錯形成能と親油性、有機溶媒の極性、対アニオンの親油性などが重要であることが指摘されている<sup>5)</sup>。バルク液膜輸送系において、濃度勾配に逆らった能動輸送を行うには合成したイオノフォアが液膜で隔てられた供給相と受容相の二つの界面においてイオノフォアの錯安定度定数を変化させる必要がある。錯形成能を制御する方法として、酸塩基反応(pH応答)<sup>6)</sup>、光異性化反応<sup>7)</sup>、酸化還元反応<sup>8)</sup>が開発されている。天然イオノフォアであるモネンシンは非環状ポリエーテルカルボン酸であり、プロトンの濃度勾配を利用しての能動輸送が実現されている。そのイオノフォアの構造を模倣したカルボン酸型イオノフォア(**A**)が開発され、選択的能動輸送が明らかにされている<sup>6)</sup>。また、同様に濃度勾配を利用する輸送系としてアミノ基のプロトン化を利用するクラウンエーテル(**B**)も開発されている<sup>9)</sup>。(Figure 1)

化合物 **B** は塩基性側(供給相)界面で 18-クラウン-6 環が  $K^+$  を識別し、親油性アニオンを対アニオンとして液膜中に取り込み、酸性側(受容相)界面へと移動する。酸性側(受容相)界面では側鎖のアミノ基へのプロトン化が起こり、アンモニウム塩が生成する。このアンモニウムイオンは分子内でクラウン環と錯形成することにより  $K^+$  を放出する。この過程が繰り返されることにより塩基性側(供給相)から酸性側(受容相)へ  $K^+$  が濃度勾配に逆らって移動し、濃縮される<sup>9)</sup>。さらに、新海らはこの分子内錯形成を行うクラウンエーテルに光異性化能を付与した tail-biting 機能をもつクラウンエーテルを開発している<sup>10)</sup>。ビスクラウンエーテル(**C**)は pH 制御により濃度勾配に逆らって塩基性側から

酸性側へ  $K^+$  を輸送し、逆に酸性側から塩基性側へ  $Na^+$  を優先的に輸送するイオノフォアとして機能することが報告されている<sup>11)</sup>。また、窒素原子へのプロトン化を利用する別の方法として親油性アザクラウンエーテルのプロトン化および脱プロトンを利用するバルク液膜輸送系の開発にも成功している<sup>12)</sup>。アザクラウンエーテルは塩基性側では環サイズに応じたアルカリ金属イオンを取りこみ、酸性側ではクラウン骨格にある窒素へのプロトン化が起こり、イオンを放出する能動輸送が可能となる。モノアザ 12-クラウン-4(**D1**)あるいはモノアザ 14-クラウン-4(**E**)では  $Li^+$  選択性<sup>13)</sup>、モノアザ 15-クラウン-5(**D2**)では  $Na^+$  選択性<sup>14)</sup>、モノアザ 18-クラウン-6(**D3**)では  $K^+$  選択性<sup>14)</sup> を示した。さらに、モノアザクリプタンド誘導体(**F**)をイオノフォアに用いた場合には、人工海水から  $K^+$  イオンの高選択的濃縮に成功している<sup>15)</sup>。(Figure 2)

世界の人口が増え経済発展も重なり、食料を安定的に生産する重要性が高まっている。そのためには、効率的に多くの農作物を生産・出荷することが出来る肥料が不可欠になる。しかしながら、日本では化学肥料を輸入に頼っているため、レアアースと並び安定確保が課題となる。そこで、肥料三大要素のひとつであるカリウムを海外鉱山ではなく、海水資源から単離することに着目した。近年、環境化学や生体機能関連化学分野において分子認識に関する研究が活発に行われており、特定の金属イオンを選択的に識別するイオノフォアの開発が注目されている。したがって、カリウムイオンに対して選択的に認識できるクラウンエーテル誘導体を用いて海水中から選択的に分離する方法を確立することを目的に、本研究では、新規クラウンエーテル誘導体を合成し、各種アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンに対する認識能を検討し、海水成分からカリウムイオンを分離する方法の開発について検討した。我々が開発するクラウンエーテル誘導体は、両親媒性非イオン性界面活性剤の性質を有し、また薄膜や高分子化へと材料変換が可能な構造であるため、温度変化による可視化センサーや海水における微量元素の分離にも応用できると期待される。これまでに我々の研究グループでは、部分フッ素化アルキル基を疎水基とするモノアザ 18-クラウン-6 をイオノフォア(**G**)として用い、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を多孔質担持高分子膜に用いると選択的にカリウムイオンが輸送できることを見出している<sup>16)</sup>。

本研究では、クリプタンド誘導体を用いて海水中のカリウムイオンを輸送する方法を確立した。

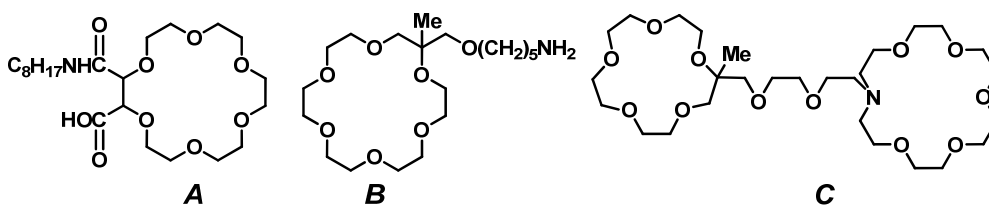


Figure 1. Structure of ionophores using concentration gradient

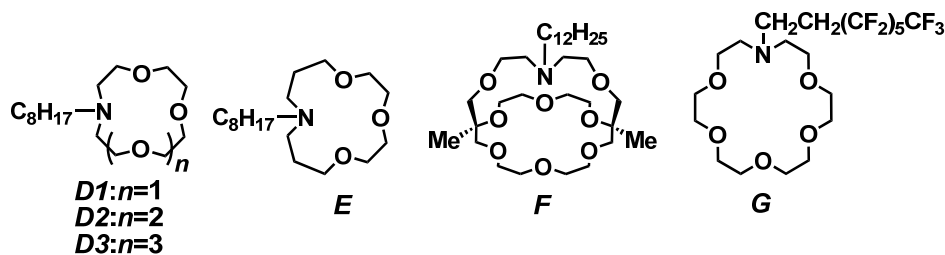
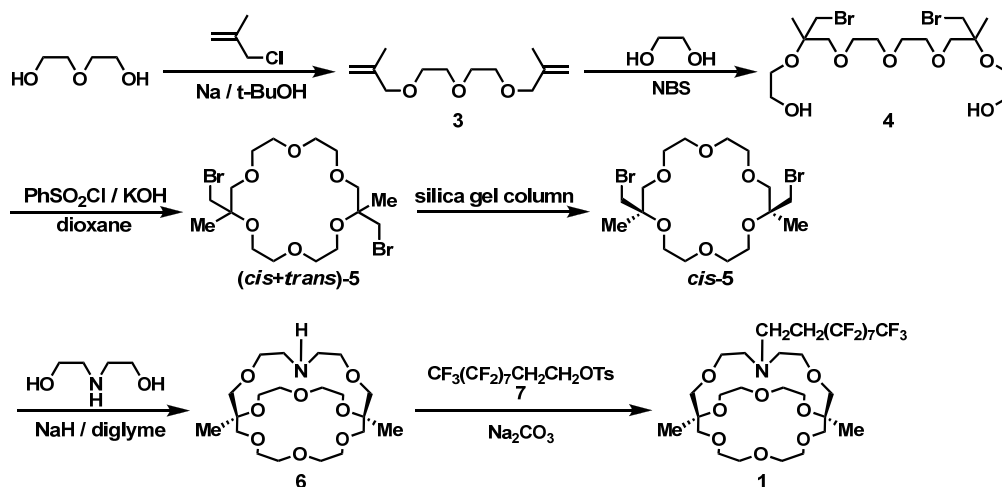


Figure 2. Structure of azacrown type ionophores

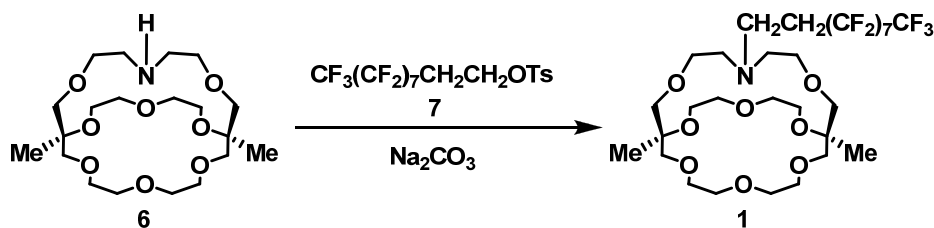
## 2. 研究方法

### 2. 1 クリプタンド型イオノフォアの合成



Scheme 1. Synthesis of ionophore 1

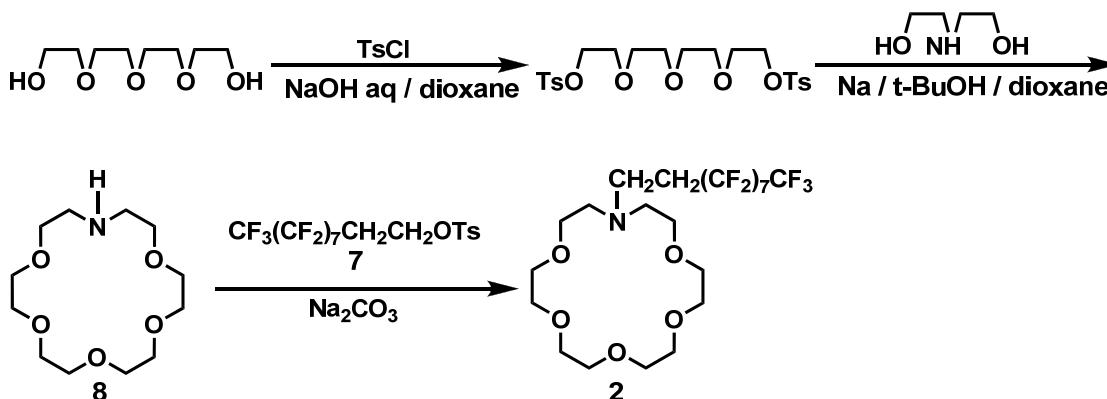
#### 2. 1. 1 N-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-パーフルオロデシル)-クリプタンド 1 の合成



100 mL ナスフラスコにモノアザクリプタンド **6**<sup>15)</sup> (1.41 g, 3.33 mmol)、炭酸ナトリウム (0.536 g, 5.05 mmol) および 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-パーフルオロデシルトシラート **7**<sup>17)</sup> (2.53 g, 4.09 mmol) を入れ、100°C で 18 h 攪拌した。反応終了後、黄褐色粘稠液体の粗生成物をジクロロメタンで洗浄して塩をろ別除去し、溶媒を留去した。残渣をヘキサン/クロロホルム (80/20) を溶離液とするアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製した (1.41 g, 49%, 淡黄色粘稠液体)。

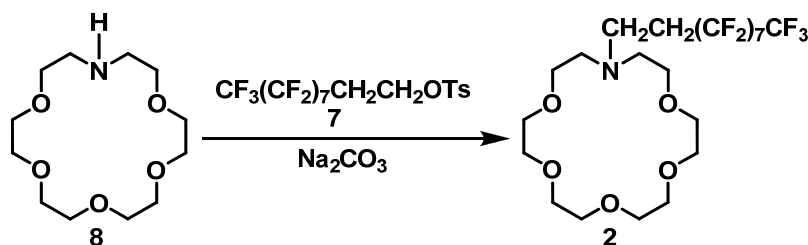
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.13 (s, 6H), 2.18-2.38 (m, 2H), 2.72-2.90 (m, 6H), 3.50-3.86 (m, 28H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 17.9, 29.1, 46.5, 54.2, 63.0, 70.2, 71.1, 71.5, 75.1, 75.2, 77.2, 77.3. MS (FAB) *m/z*: 868.2 [M<sup>+</sup>+Na]. Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>8</sub>: C, 41.53; H, 4.88; N, 1.61. Found C, 41.23; H, 4.80; N, 1.61%.

## 2. 2 アザクラウン型イオノフォアの合成



Scheme 2. Synthesis of ionophore **2**

### 2. 2. 1 N-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-パーフルオロデシル)-モノアザ-18-クラウン-6 **2** の合成



100 mL ナスフラスコにモノアザ 18-クラウン-6 **8**<sup>18)</sup> (1.93 g, 7.35 mmol)、炭酸ナトリウム (1.17 g, 11.0 mmol) および 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-パーフルオロデシルトシラート **7**<sup>17)</sup> (4.99 g, 8.07 mmol) を加え、100°C で 16 h 攪拌した。反応終了後、茶褐色粘稠液体として得られた粗生成物をジクロロメタンで洗浄し、塩をろ別除去した。得られた反応混合物をメタノールに溶解し、沈殿してくる過剰の **7** をろ別除去した。さらに、ヘキサン/クロロホルム (90/10) を溶離液とするアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製した (1.86 g, 36%, 無色透明粘稠液体)。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.18 - 2.40 (m, 2H), 2.80 (t, 4H, *J* = 5.7 Hz), 2.86-2.94 (m, 2H), 3.58-3.74 (m, 20H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 28.9, 46.8, 53.9, 69.8, 70.4, 70.6, 70.7, 70.9. MALDI TOF - MS: 732.28 [M+Na]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>: C, 37.25; H, 3.98; N, 1.97. Found C, 37.49; H, 3.98; N, 2.10.

## 2. 3 イオン輸送条件

### 2. 3. 1 含浸液膜の調製方法

含浸液膜輸送の研究において、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH を含

有する液膜は、多孔質 PTFE 膜の含浸液膜としてすぐれていることが報告されている<sup>16)</sup>。そこで、2 種類の含フッ素系アルコールを用いて含浸液膜の調製を行った。2 種類

の含フッ素系アルコール  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$  (70 mg)、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$  (30 mg)、イオノフォア ( $3.0 \times 10^{-5}$  mol) とクロロホルム 1 mL とをマイクロチューブ内で混合した。この混合溶液を、20 mL ビーカーの底に置いた PTFE 膜上 (Toyo Roshi Co. Ltd.; PTFE Type PT-20; diameter, 25 mm; pore size, 0.2  $\mu m$ , pore ratio, 77%, thickness, 80  $\mu m$ ) に少しずつ滴下した。滴下終了後、ビーカーを水平に静置し、約 2.5 時間かけてクロロホルムを自然蒸発させ、含浸液膜を調製した。また、クロロホルムを蒸発して調製した含浸液膜の質量を測定し、使用したアルコールの中で実際に高分子膜に担持された量を求めたところ、含浸液膜の担持率はいずれの場合も約 45% であった。

### 2. 3. 2 含浸液膜輸送

本実験に使用した輸送管はパイレックスガラス製で、Figure 3<sup>19)</sup> にその概略図を示す。輸送管は 25°C に温度設定した水槽中に浸け、輸送実験中は溶媒が揮発しないようにセプタムにより密閉状態とした。

供給相および受容相から輸送開始後の 24 時間後に水溶液 1 mL を採取した。受容相から採取した溶液は 0.02 M  $HNO_3$  溶液で 20 倍に希釈後、フレイム原子吸光分光光度法で分析し、検量線に基づきその濃度を決定した。なお、検量線は、標準液 ( $[K^+]$  0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 ppm;  $[Na^+]$  0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 ppm) を用いて作製した。このと

き、受容相の濃度が標準液の濃度範囲内に収まるように随時濃度調製を行った。

また、 $K^+$  の初期濃度は 387.09 ppm、 $Na^+$  の初期濃度は 10,713.34 ppm である。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 イオノフォアの構造変化による濃縮

イオノフォアの構造の違いによる濃縮率を検討するため、供給相を中性、受容相を酸性とした条件下での濃縮結果を Figure 4 に示し、濃縮率および  $K^+/Na^+$  を Table 1 に示した。

イオノフォアの構造が濃縮率に与える影響を検討したところ、供給相を中性、受容相を酸性とした場合、クリプタンド **1** が効果的な輸送を行い輸送濃度に大きな違いが現れた。また、どちらのイオノフォアも初期濃度が高い  $Na^+$  を多く濃縮していることが確認できた (Figure 4)。しかしながら、初期濃度と輸送濃度から算出した濃縮率ではそれぞれ環サイズに応じた  $K^+$  を多く濃縮していることが確認できた。特に、クリプタンド **1** をイオノフォアとして使用すると、モノアザ 18-クラウン-6 **2** を使用した場合と比べて高い濃縮率を示した。しかしながら、構造変化による選択性に変化は確認できなかった (Table 1)。これらは錯形成能が高い  $K^+$  を選択的に輸送した結果であり、また、受容相が酸性であ

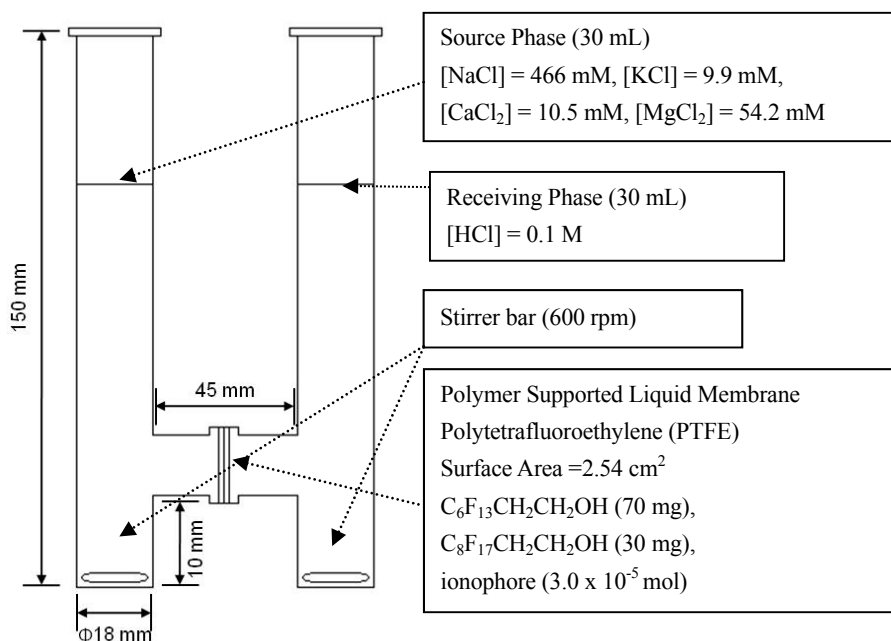
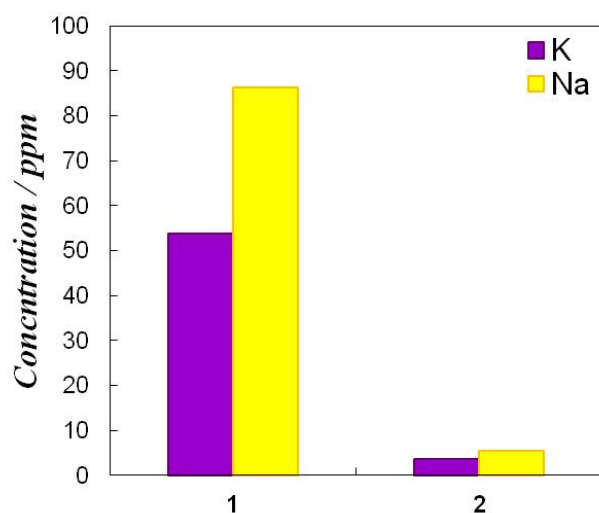


Figure 3. Apparatus for supported membrane transport

**Table 1.** Competitive passive transport data using ionophore **1** and **2** for artificial seawater

	Transported Cations (%)		Selectivity
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>
1	13.91	0.81	17
2	0.95	0.055	17

Transport conditions: [ionophore] =  $3.0 \times 10^{-5}$  mol, After 24 h



**Figure 4.** Transport ability of ionophores. Source phase: [NaCl] = 466 mM, [KCl] = 9.9 mM, [CaCl<sub>2</sub>] = 10.5 mM, [MgCl<sub>2</sub>] = 54.2 mM, Receiving phase: 0.1 M HCl. After 24 h.

るために境界面でイオノフォアの窒素原子のプロトン化が生じ、空孔内に取り込んだイオンの放出率が高まったためだと推測できる。

### 3. 2 pH 制御によるイオノフォア **1**, **2** の濃縮

窒素原子を環構成成分としてもつ、大環状ホスト分子は pH 制御により能動輸送系の輸送担体として機能することが知られている。そこで、供給相をアルカリ性、受容相を酸性とした競争受動輸送を行い、その結果を **Figure 5** に示した。供給相が中性、受容相が酸性での輸送結果と比較するために、輸送結果 (**Figure 4**) を **Figure 5** 内の pH 表記の左側に再掲した。さらに、濃縮率および K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> を **Table 2** に示した。

テトラメチルアンモニウム水溶液で供給相をアルカリ性にし、含浸液膜系でプロトンの濃度勾配を利用した条件 (pH 制御) 下で濃縮実験を行った。その結果、クリプタンド

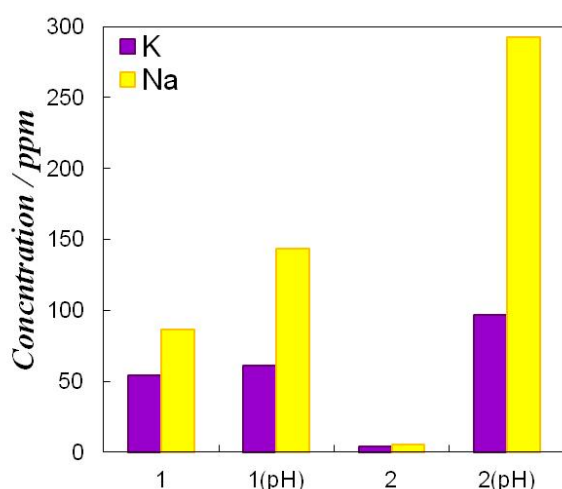
**1** をイオノフォアとした場合には供給相が中性およびアルカリ性 (pH 制御) とともに同程度の K<sup>+</sup> を輸送し、Na<sup>+</sup> はわずかに pH 制御の方が多く輸送した (**Figure 5**)。さらに、pH 制御を行うとどちらのイオンも中性条件での濃縮率よりも高い結果となった (**Table 2**)。一方、モノアザ 18-クラウン-6 **2** をイオノフォアとして使用したところ、pH 制御した方がどちらのイオンも多く輸送し、特に Na<sup>+</sup> は大幅な上昇が確認できた (**Figure 5**)。また、pH 制御した場合、クリプタンドよりもモノアザ 18-クラウン-6 が K<sup>+</sup> に対する高い濃縮率を示したが、Na<sup>+</sup> も高い濃縮率となった (**Table 2**)。さらに、どちらのイオノフォアを使用した場合も pH 制御を行うと K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> 選択性は低下する現象が認められた (**Table 2**)。濃縮率の上昇は、供給相のアルカリ性界面でイオノフォアの窒素原子の脱プロトン化によりイオンを空孔内に取り込み、受容相の酸性側界面でのイオノフォアの窒素原子へのプロトン化によってイオンの放出が促進されたことによると解釈される。一方、供給相を中性からアルカリ性にすると K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> 選択性の低下が確認できたことから、供給相のプロトン濃度がイオンとの錯形成に影響している可能性が示唆された。これらの結果より、モノアザ 18-クラウン-6 をイオノフォアとし、pH 制御を行うと K<sup>+</sup> だけでなく Na<sup>+</sup> も多く輸送することが確認できた。それゆえ、イオノフォアにはクリプタンドを利用し、供給相が中性条件とすると効率よく K<sup>+</sup> を輸送できる可能性を明らかにした。さらに、一度の輸送では初期濃度が高い Na<sup>+</sup> が多く輸送され、濃縮されることから、輸送した受容相を供給相として利用し、再度輸送することにより高濃縮の K<sup>+</sup> を得られると推測できる。

また、モノアザクリプタンド誘導体をイオノフォアとしたバルク液膜輸送系での人工海水からの K<sup>+</sup> 濃縮と比べると<sup>15)</sup>、含浸液膜輸送系では濃縮率および選択性も低い結果となった。しかしながら、有機溶媒の使用量を比較すると含浸液膜輸送系は環境に優しく K<sup>+</sup> を濃縮できることを示

**Table 2.** Competitive passive transport data using ionophore **1** and **2** for artificial seawater.

	Transported Cations (%)		Selectivity
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>
<b>1</b>	13.91	0.81	17
<b>1(pH)</b>	15.79	1.34	12
<b>2</b>	0.95	0.055	17
<b>2(pH)</b>	24.96	2.73	9

**1**, **2**; Source phase: neutral, Receiving phase: acidity. **1(pH)**, **2(pH)**; Source phase: basic, Receiving phase: acidity. [ionophore] =  $3.0 \times 10^{-5}$  mol, After 24 h.



**Figure 5.** Effect of pH on transport ability of ionophores **1**, **2**; Source phase: [NaCl] = 466 mM, [KCl] = 9.9 mM, [CaCl<sub>2</sub>] = 10.5 mM, [MgCl<sub>2</sub>] = 54.2 mM, Receiving phase: 0.1 M HCl. **1(pH)**, **2(pH)**; Source phase: [NaCl] = 466 mM, [KCl] = 9.9 mM, [CaCl<sub>2</sub>] = 10.5 mM, [MgCl<sub>2</sub>] = 54.2 mM, Receiving phase: 0.1 M Me<sub>4</sub>NOH, After 24 h.

した。この系を利用し、高濃度で K<sup>+</sup> のみを高選択的に濃縮するには、Na<sup>+</sup> に対しての錯形成能が著しく低く、K<sup>+</sup> に対しての錯形成能が極端に高いイオノフォアの開発が必要になる。

#### 4. 総括

含浸液膜輸送系を利用し、モノアザクリプタンド誘導体 **1** およびモノアザ 18-クラウン-6 誘導体 **2** をイオノフォアとした人工海水からの K<sup>+</sup> 濃縮について検討し、以下の結果を得た。

1) 初期濃度が高い Na<sup>+</sup> が多く輸送されたが、濃縮率は空

孔サイズに適した K<sup>+</sup> が高い結果を示した。

2) pH 制御条件下で濃縮実験を行ったところ、クリプタンド **1** では中性条件下と比較すると殆ど変化が現れなかったが、モノアザ 18-クラウン-6 **2** においてはどのイオンに対しても濃縮率が上昇した。一方、どちらも K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> 選択性は低下した。これらの結果より、イオノフォアにはクリプタンドを利用し、供給相が中性条件とすると効果的に K<sup>+</sup> を輸送できる可能性を明らかにした。

#### 参考文献

- 1) Okahara, M.; Nakatsuji, Y., *Top. Curr. Chem.*, **1985**, 128, 37.
- 2) Cram, D. J.; Trueblood, K. N., *Top. Curr. Chem.*, **1981**, 98, 43.
- 3) Fyles, T. M., *Bioorganic Chemistry Frontiers I*, ed by Dugas, H., Springer-Verlag, Berlin, 1990, pp. 71-113.
- 4) (a) Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Nielsen, S. A.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Sen, D., *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 271; (b) Nakatsuji, Y.; Muraoka, M., *Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*, ed. by Ariga, K.; Nalwa, H. S., American Scientific Publishers, **2009**, Vol. 2 (supramolecules-II), pp. 125-150.
- 5) McBride, Jr., D. W.; Izatt, R. M.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J., *Cation Transport in Liquid Macrocyclic Crown Ether and Cryptand Compounds*, ed. by Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D., Inclusion Compounds Vol. 3, Academic Press, London, **1984**, pp. 571.

- 6) Fyles, T. M.; M.-Diemer, V. A.; Whitefield, D. M., *Can. J. Chem.*, **1981**, *59*, 1734.
- 7) Shinkai, S.; Nakaji, T.; Ogawa, T.; Kusano, Y.; Manabe, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 111.
- 8) Grimaldi, J. J.; Lehn, J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1233.
- 9) Nakatsuji, Y.; Kobayashi, H.; Okahara, M., *Chem. Commun.*, **1983**, 800.
- 10) Shinkai, S.; Ishihara, M.; Ueda, K.; Manabe, O., *Chem. Commun.*, **1984**, 727.
- 11) Dugas, H.; Brunet, P.; Destroches, J., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 7.
- 12) Matsushima, K.; Kobayashi, H.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M., *Chem. Lett.*, **1983**, 701.
- 13) Nakatsuji, Y.; Wakita, R.; Harada, Y.; Okahara, M., *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 2988.
- 14) Nakatsuji, Y.; Sakamoto, M.; Okahara, M.; Matsushima, K., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1987**, 430.
- 15) Nakatsuji, Y.; Sunagawa, T.; Masuyama, A.; Kida, T.; Ikeda, I., *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **1997**, *29*, 289.
- 16) Nakatsuji, Y.; Shimizu, H.; Morita, H.; Masuyama, A.; Okahara, M., *Chem. Lett.*, **1992**, 2185.
- 17) Elshani, S.; Kobzar, E.; Bartsch, A., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *56*, 3291.
- 18) Maeda, H.; Furuyoshi, S.; Nakatsuji, Y.; Okahara, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 212.
- 19) Ikeda, I.; Yamazaki, H.; Konishi, T.; Okahara, M., *J. Membr. Sci.*, **1989**, *46*, 113.
- 20) Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Izatt, S. R.; Bedke, K.; Astin, M. S.; Izatt, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3399.



## Selective Separation of Potassium Ion in Seawater by Crown Ether Derivatives

Masahiro Muraoka

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology

### Summary

Much attention has been devoted to the characteristic complexation properties of crown ethers and the related analogous compounds toward a variety of cations. A lot of methods to evaluate the complexation properties of host molecules toward guest cations have been developed in the field of supramolecular chemistry. Liquid membrane transport of metal cations is an important one of such evaluation methods and is also one of the effective separation techniques for metal cations. In a bulk liquid membrane transport system, 18-crown-6 was found to be a selective ionophore toward  $K^+$  based on the size fitness of the cation and the crown ring. Monoaza-18-crown-6, 15-crown-5 and 12-crown-4 ethers can selectively transport  $K^+$ ,  $Na^+$ , and  $Li^+$ , respectively. Compared with a bulk liquid membrane, a supported liquid membrane is considered to be more practical; whereas, the stability of the membrane must become a serious problem because of the much smaller volume ratio of organic membrane to aqueous phase. From this standpoint, we examined some solvents suitable for a supported liquid membrane transport and found that a mixture of 2-(perfluorohexyl)ethanol and 2-(perfluorooctyl)ethanol was an efficient solvent when used with a polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane filter as the support. In this transport system, a monoaza-18-crown-6 derivative having a 2-(perfluorohexyl)ethyl group as the substituent was used as the selective carrier for  $K^+$ . Recently, a lipophilic monoazacryptand consisting of two 18-crown-6 rings and one 20-crown-6 ring was found to show an excellent  $K^+$  selectivity superior to the corresponding monoaza-18-crown-6 in a bulk liquid membrane transport. In this paper, we describe preparation and transport ability of a lipophilic monoazacryptand [20.18.18] derivative containing a 2-(perfluorooctyl)ethyl substituent in a supported membrane transport system in comparison with the corresponding monoaza-18-crown-6 and 15-crown-5 ethers.

In competitive passive transport of  $K^+$ ,  $Na^+$ , and  $Li^+$  under neutral conditions, the  $K^+$  selectivity increased in the order: monoaza-15-crown-5 < monoaza-18-crown-6 < monoazacryptand; whereas, the transport velocity increased in the order: monoaza-15-crown-5 < monoazacryptand < monoaza-18-crown-6. On the other hand, only monoazacryptand successfully transported  $K^+$  in the transport from the neutral source phase to the acidic receiving phase. This result was reasonably explained by considering the excellent  $K^+$  complexing ability of monoazacryptand in comparison with that of monoazacrown ethers.