

二官能性レセプターを用いた臭化物イオン とアルカリ金属イオンの協同的輸送系の確立

近藤 慎一

山形大学理学部理学科

概要 臭素は種々の合成中間体や難燃剤の構成要素として広く利用されており、かん水や塩湖等から分離精製されている。海水中には質量%にして0.0065%含まれ、塩化物イオン、硫酸イオン、炭酸水素イオンについて比較的少量に含まれる陰イオン種である。日本は四方を海で囲まれており、海洋資源には恵まれた環境であると言えるが、海水中から臭化物イオンを得るための手法は確立されているとはいえないのが現状である。本研究では、これまでに我々が開発してきたアニオンレセプター、特に塩化物イオンに高い選択性を有するレセプターに関する知見をもとに、「臭化物イオンに対して選択性を有する認識部位とカチオン認識部位とを併せ持つレセプターを合成し、これらレセプターによるアニオンとカチオンの同時認識可能な系を確立し、臭化アルカリ金属の選択的な輸送を達成することを目的」とした。

本研究では最も基本的な骨格であるレセプター**1** にクラウンエーテルを導入したレセプター**6** を設計し、その二官能性を評価した。クラウンエーテル部には導入が容易なベンゾ-15-クラウン-5を用いた。15-クラウン-5の空孔はナトリウムイオンに適した大きさであるが、二つの15-クラウン-5によってサンドイッチ型にカリウムイオンと錯形成することが知られていることから、KClやKBrの同時認識の達成が期待できる。レセプター**6**は対応するジイソシアナトとアミンとの反応によって得た。ESI-MSの結果、カリウムイオンと塩化物イオンをそれぞれ認識可能であることが示唆された。レセプター**6**とアルカリ金属イオンとの会合についてUV-vis滴定によって調査した。ナトリウムイオンとは1:2の会合を示すことから、それぞれのクラウンエーテルがナトリウムイオンを捕捉していることが示唆される。一方で、カリウムイオンとは強く1:1錯体を形成することから、二つのクラウンエーテルが協奏的に認識していることが示された。アニオンとの会合についてはレセプター**1**と大きな違いはなく、クラウン部位が阻害を示さないことがわかった。

ナトリウムイオン存在下においてアニオン認識を行うと、塩化物イオンと臭化物イオンの会合能の向上が見られた。カリウムイオン存在下においても同様であったが、臭化物イオンに対する会合能の向上は非存在下に比べ100倍程度と著しく、結果として選択性($K_{11,Br}/K_{11,Cl}$)は0.41に達した(レセプター**6**のみでは0.041)。さらに水相中の塩化カリウムや臭化カリウムもレセプター**6**を含むクロロホルム相へ抽出可能であることが明らかとなり、二官能性レセプター**6**はまだ選択性は十分ではないものの、臭化カリウムを抽出可能であることを明らかとした。

1. 研究目的

アニオンは生体内や環境中で重要な働きをしており、これらアニオンを選択的に認識可能なアニオンレセプターの構築は近年盛んに行われている。我々はこれまでに、独自の観点から種々の官能基を用いたアニオンを捕捉可能なレセプターを設計、合成し、これらアニオンレセプターを用いた種々のアニオンに対する強い会合能と高い選

択性の達成について報告してきた。例えば2,2'-ビナフタレンの8,8'-位に尿素基を導入したレセプター**1**は、会合に伴う配座の固定に由来する大きなUV-visスペクトル変化を示し、さらに蛍光スペクトルの消光によってアニオン種のセンシングが可能なアニオンレセプターであることを示した。一般に水素結合を用いたアニオンレセプターのアニオン選択性はアニオンの塩基性が高い方がその会合能

が高いことが多い^[1]。しかしながら、**1** の選択性は、一般に塩基性度が低いために認識が困難な塩化物イオンに比較的高い認識能を示した。例えば、アセトニトリル中における**1** の酢酸アニオン(AcO⁻)と塩化物イオン(Cl⁻)に対する会合定数はそれぞれ 6.3×10^5 , $5.4 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であった(**Table 1**)。

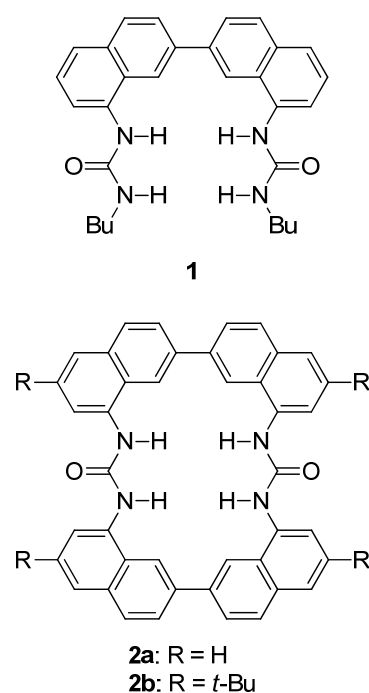
さらなる塩化物イオンへの会合能の向上と選択性の向上を期待して、ソルト・サイエンス研究財団平成 22・23 年度一般公募研究による助成を受け、**Scheme 1** の下図に示したような環状ビス尿素を基盤としたアニオンレセプター**2** の構築を行った。溶解度の向上のために *tert*-ブチル基を導入した**2b** と種々のアニオンとの会合定数を UV-vis スペクトル滴定によって明らかとした^[2]。その会合定数はアセトニトリル中 AcO⁻ と Cl⁻ に対してはそれぞれ 1.59×10^7 , $1.19 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ と**1** と比べて 2 桁程度の向上が見られたものの、その選択性については大きな向上は見られなかった。そこで、5% 水-アセトニトリル中で検討したところ、AcO⁻ と Cl⁻ に対してそれぞれ 5.49×10^3 , $9.95 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であり、181 倍と Cl⁻ に高い選択性を示した。これはより水和されにくい塩化物イオンとの会合が有利となったためであると結論付けられる。

申請者がソルト・サイエンス研究財団の助成研究発表会後の交流会会場に参加した際に、これまでに選択的な認識が達成された塩化物イオンのみならず、臭化物イオンに対して選択性を有するレセプター分子の構築を達成して欲しい旨の強いご意見をいただき、このニーズに対応するために本研究を立案した。

臭素は種々の合成中間体や難燃剤の構成要素として広く利用されており、かん水や塩湖等から分離精製されて

いる。海水中には質量%にして 0.0065% 含まれ、塩化物イオン、硫酸イオン、炭酸水素イオンについて比較的多量に含まれる陰イオン種である。日本は四方を海で囲まれており、海洋資源には恵まれた環境であると言えるが、海水中から臭化物イオンを得るための手法は確立されているとは言いがたいのが現状である。

一方で、複数の認識部位を一分子中に導入したレセプターは、複数のゲストを同時に認識可能であり、さらにそれぞれのゲスト認識過程が別のゲスト認識に有利に働く、いわゆるアロステリック効果が発現できれば、さらに有用性の向上が期待できる。特に二つの認識部位を有する二



Scheme 1

Table 1. The association constants of receptors with anions in MeCN

Anion	$K_{11} / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$			
	1 ^a	2b ^b	3a ^c	4a ^d
AcO ⁻	6.3×10^5	$1.59 \pm 0.37 \times 10^7$		3.46×10^5
Cl ⁻	5.4×10^5	$1.19 \pm 0.18 \times 10^7$	$2.61 \pm 0.05 \times 10^4$	5.08×10^5
Br ⁻	1.2×10^4	$9.55 \pm 0.83 \times 10^5$	$5.00 \pm 0.57 \times 10^3$	1.74×10^5
I ⁻	4.9×10^2	$7.70 \pm 0.24 \times 10^3$	$7.70 \pm 0.23 \times 10^3$	
$K_{11, \text{Br}} / K_{11, \text{Cl}}$	0.022	0.080	0.19	0.34

^a [1] = $6.67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Ref. 1. ^b [2b] = $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Ref. 2. ^c [3a] = $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. ^d [4a] = $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

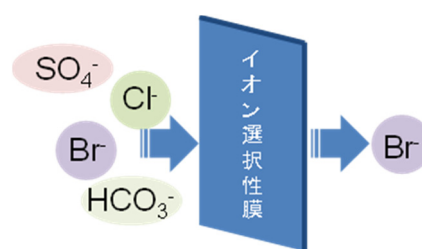
官能性レセプター (ditopic receptors) が広く研究されている。一分子中にカチオンとアニオンを認識する部位をそれぞれ有するヘテロ二官能性レセプターは、カチオンとアニオンとの塩を同時に認識可能であり、電荷の組み合わせによっては、中性の錯体としてゲストを認識することが可能である。

このような二官能性レセプターが臭化物イオンに対する選択性を有していれば、Scheme 2 に示したように、レセプター分子を膜中に溶解させることによってイオン選択性膜の構築が可能となり、工業的な規模で臭化物イオンを安価に入手することが可能となると考えられる。本研究では「臭化物イオンに対して選択性を有する認識部位とカチオン認識部位とを併せ持つレセプターを合成し、これらレセプターによるアニオンとカチオンの同時認識可能な系を確立し、臭化アルカリ金属の選択的な輸送を達成することを目的」とした。

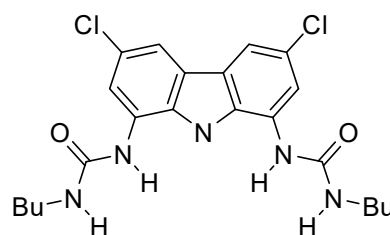
レセプター **1** と **2b** のアセトニトリル中における臭化物イオン (Br^-) に対する会合定数はそれぞれ 1.2×10^4 [1], $9.55 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ [2] であり、水素結合のみを認識部位とするレセプターとしては高いとは言えるものの、他のアニオン、特に塩化物イオンとの会合能が高いことから、その選択性については満足できるものではない。より高い臭化物イオン選択性の発現のためには、スペーサーである 2,2'-ビナフタレンよりもより幅広いスペーサー、もしくはより角度が開いたスペーサーを導入することによって、2 つの認識部位の距離を離して、よりイオン半径の大きな臭化物イオンに適合した認識部位を構築することが必要と考えられる。平成 28 年度の助成研究では、Scheme 3 のようにカルバゾールの 1,8-位に尿素部位を導入した化合物 **3** を合成し、評価をした。カルバゾールの 1,8-位に導入する尿素基は、先に示した 2,2'-ビナフタレンの 8,8'-位よりもそれぞれの結合角が広く、よりイオン半径の大きな臭化物イオンへの高い会合能が期待できる。レセプター **3a** の Cl^- , Br^- , I^- に対する会合定数はそれぞれ $2.61 \pm 0.05 \times 10^4$, $5.00 \pm 0.57 \times 10^3$, $7.70 \pm 0.23 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であり、 Cl^- に対して最も高い選択性を示した。しかしながら、**1** の Cl^- , Br^- に対する選択性の比 ($K_{11,\text{Br}^-} / K_{11,\text{Cl}^-}$) は 0.022 であったが、**3a** のそれは 0.19 と 10 倍程度と大きな選択性の向上が観測された。

一方で、2,2'-ビナフタレンの単結合にさらなるスペーサ

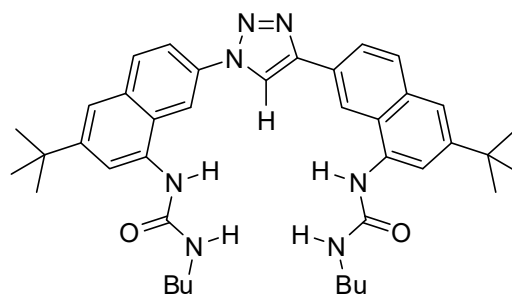
ーを導入することで、それぞれのナフタレン環の 8 位間の距離を離すことが可能となる。また、その結合角を変更したり、さらなる認識部位を導入することも可能であり、カルバゾール誘導体と同様に臭化物イオンへの高い会合能が期待できる。そこで、2 つのナフチル基の間に 1,2,3-トリアゾール基を有するレセプターを設計した。スペーサーである 1,2,3-トリアゾール基は対応するアジドとアルキンとの Huisgen 反応によって高収率かつ容易に構築可能であり、いわゆる Click 反応において代表的な反応である。レセプター **4a** について、アセトニトリル中でのアニオンとの会合能を測定した。レセプター **4a** の臭化物イオンに対する会合能は $1.74 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ と高く、 $K_{11,\text{Br}^-} / K_{11,\text{Cl}^-}$ は 0.34 と **3a** に比べて著しい向上が見られた。この結果は二つの尿素部位の位置を適切に配置することによって、塩化物イオンに対する臭化物イオンの選択性を改善できることを示している。



Scheme 2



3a



4a

Scheme 3

これまでに開発したアニオンレセプター群にカチオン認識部位を導入することで、会合能の向上や選択性の変化が観測される可能性がある。我々はこれまでに **Scheme 4** に示したように、2,2'-ビナフタレンの8,8'-位にメチレン鎖を介してアザ-15-クラウン-5を導入したレセプター**5**がイオン半径の大きなバリウムイオンを二つのアザクラウンエーテルが協同的に捕捉し、サンドイッチ型錯体を形成することを報告している^[3]。

そこで、本研究では最も基本的な骨格であるレセプター**1**にクラウンエーテルを導入したレセプター**6**を設計し、その二官能性を評価した。クラウンエーテル部には導入が容易なベンゾ-15-クラウン-5を用いた。15-クラウン-5の空孔はナトリウムイオンに適した大きさであるが、二つの15-クラウン-5によってサンドイッチ型にカリウムイオンと錯形成することが知られていることから、KCl や KBr の同時認識の達成が期待できる。

2. 結果と考察

2.1 レセプター**6**の合成

レセプター**6**は8,8'-ジイソシアナト-2,2'-ビナフタレンと対応するアミンとをTHF中で反応することで、高収率で得た。化合物の同定は各種スペクトル測定によって行った。

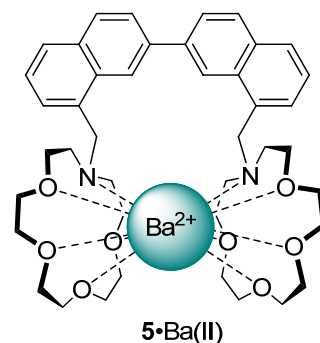
2.2 ESI-MSによる会合の確認

得られたレセプター**6**について、カリウムイオン存在下 ESI-MS (positive) を測定すると、 m/z 941 に $[M+K]^+$ に相当するピークを確認した。一方で、塩化物イオン存在下では ESI-MS (negative) において 937 ($[M+Cl]^-$) に対応するピークが観測され、それぞれのイオンを認識可能であることが示唆される。

2.3 レセプター**6**のカチオン認識

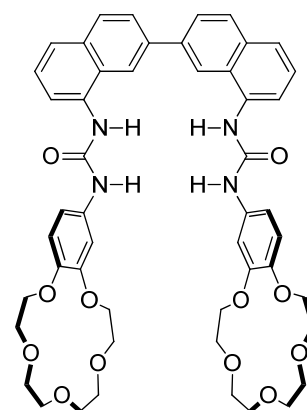
レセプター**6**のカチオン認識能、特にアルカリ金属イオンの認識能について、アセトニトリル中 UV-vis スペクトル滴定によって調査した。**Figure 1** に **6** へ過塩素酸カリウムを添加した際のスペクトル変化を示す。380 nm 付近の吸光度の増大と 340 nm 付近の吸光度の減少が得られた。これは2,2'-ビナフタレン骨格の *transoid*→*cisoid* への構造変化に対応しており (**Scheme 7**)、二つのクラウンエーテルが協同的に K^+ を捕捉していることを示唆する。

Figure 2 に 380 nm での吸光度変化を示す。 Na^+ の添加ではシングモイド型の変化を示し、1:1 とそれぞれのクラウン



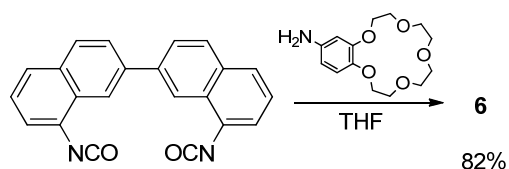
5·Ba(II)

Scheme 4



6

Scheme 5



Scheme 6

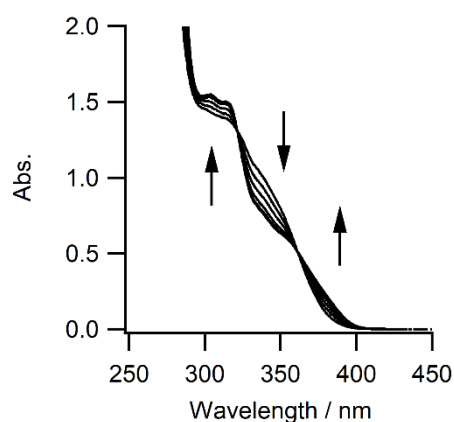
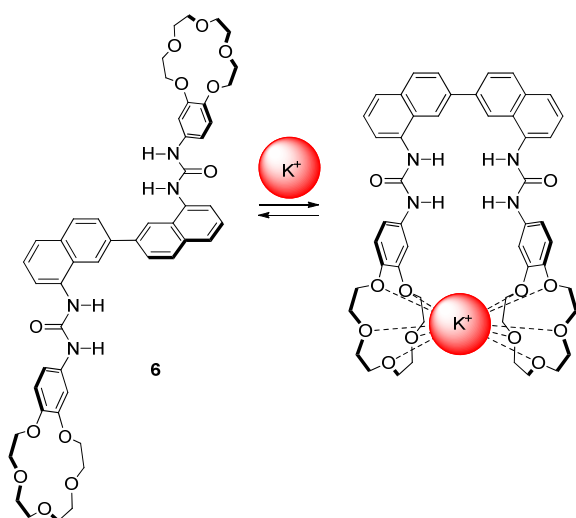


Figure 1. UV-vis spectral changes of **6** upon the addition of $KClO_4$ in MeCN at 298 K. $[6] = 6.67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

エーテルがナトリウムイオンを捕捉した 1:2 錯体の形成を示唆している。K⁺の添加では比較的複雑な変化を示し、やはり 1:1 と 1:2 錯体の形成を示唆している。一方で更にイオン半径の大きな Rb⁺の添加では 1:1 錯体の形成を示唆した結果が得られた。

2.4 レセプター6のアニオン認識

レセプター6 について、アセトニトリル中でのアニオンとの会合能を測定した。Figure 3a には塩化テトラブチルア



Scheme 7

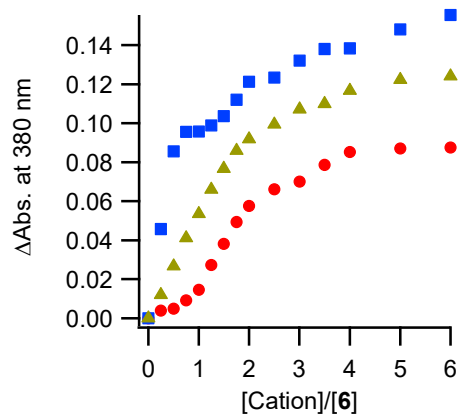


Figure 2. Absorbance changes at 380 nm of 6 upon the addition of Na⁺ (●), K⁺ (■), and Rb⁺ (▲) in MeCN

ンモニウムとの滴定を示した。等吸収点を経由して、やはり 380 nm 付近の吸光度の増大と 340 nm 付近の吸光度の減少が観測された。これは二つの尿素部位が協同的に塩化物イオンを認識し、2,2'-ビナフタレン骨格の transoid→cisoid への構造変化に対応している (Scheme 8)。臭化テトラブチルアンモニウムとの滴定についても同様の変化が観測された (Figure 3b)。

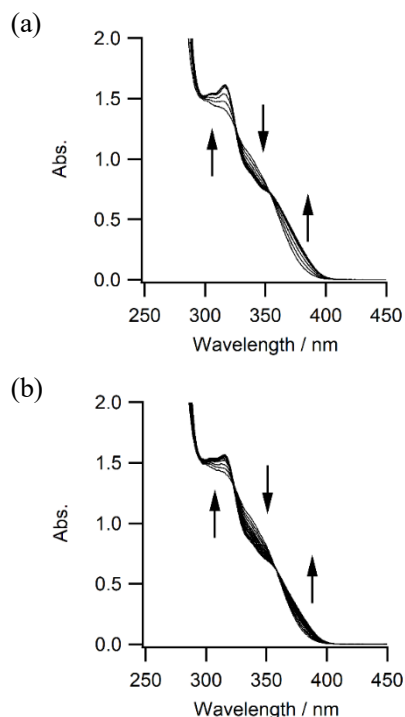
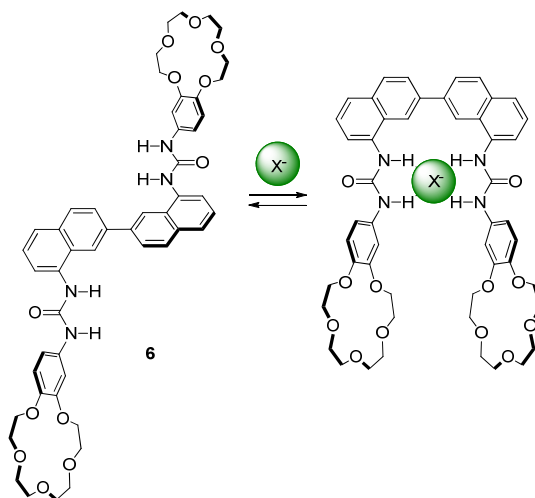


Figure 3. UV-vis spectral changes of 6 upon the addition of TBACl (a) and TBABr (b) in MeCN at 298 K. [6] = $6.67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$



Scheme 8

他のアニオンのテトラブチルアンモニウム塩についても同様な検討を行った。主だったアニオンとの滴定結果についてその 380 nm の変化を **Figure 4** に示す。アセトニル中では酢酸アニオンに対する応答が最も強く、塩化物イオン、臭化物イオンの順に応答は弱くなった。また、ヨウ化物アニオンは、イオン半径の大きさに起因する塩基性の低さから吸光度変化は小さかった。硝酸アニオンについても同様である。この結果はレセプター**1**のそれらと大きな違いはなく、**6**のアニオン認識部位が大きな阻害なく**1**と同様に働くことを示している。

2.5 レセプター**6**の会合能

レセプター**6**について、UV-vis スペクトル滴定の結果を、非線形最小二乗法によるカーブフィッティングを用いて会合定数を算出した。クラウンエーテルの寄与を確認するために、末端のベンゾクラウン環をカテコールジメチルエーテルとしたレセプター**7**についても別途合成し、その会合

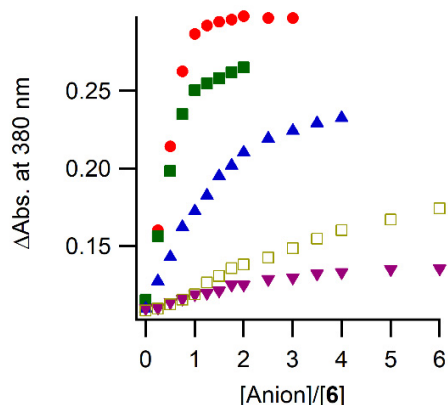
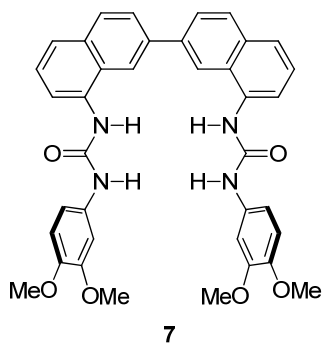


Figure 4. Absorbance changes at 380 nm of **6** upon the addition of AcO^- (●), Cl^- (■), Br^- (▲), I^- (▼), and NO_3^- (□) in MeCN



Scheme 9

能も同様に評価した。結果を **Table 2** にまとめる。

ナトリウムイオンに関してはそれぞれのクラウンエーテルと会合するため、1:2 の会合曲線に合致し、その会合定数は $>10^7 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$ 以上と非常に高い。一方で、カリウムイオンとはサンドイッチ型錯体を形成するため $2.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$ と比較的大きいことが明らかとなった。イオン半径のさらに大きなルビジウムカチオンとは会合能がカリウムの 1/100 と小さかった。クラウンエーテル部位を持たないレセプター**7**と、いずれのカチオンも 10^3 程度の会合定数を示したが、これはカチオンの認識ではなく、追アニオンである過塩素酸、もしくは硝酸アニオンの認識に由来するものと考えられ、カチオンの認識には設計通りクラウンエーテル部位が重要であることがわかった。

一方で、アニオンとの会合についても同様に検討した。結果を **Table 3** に示す。

Table 2. The association constants of **6** and **7** with cations

Cation	$K_{11} / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$ ^a	
	6	7
Na^+	$>10^7$ (2.45×10^4 ^b)	$2.0 \pm 0.1 \times 10^3$
K^+	$2.0 \pm 0.1 \times 10^6$	$2.3 \pm 0.2 \times 10^3$
Rb^+	$1.4 \pm 0.2 \times 10^4$	$2.9 \pm 0.8 \times 10^3$

^a Measured by UV-vis spectroscopy in MeCN at 298 K.

[**6**] = [**7**] = $6.67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. ^b $K_{12} / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$

Table 3. The association constants of **6** and **7** with anions

Anion	$K_{11} / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$ ^a	
	6	7
AcO^-	$1.0 \pm 0.1 \times 10^6$	$6.9 \pm 1.1 \times 10^6$
H_2PO_4^-	$1.2 \pm 0.3 \times 10^6$	$1.4 \pm 0.1 \times 10^6$
$(\text{EtO})_2\text{PO}_2^-$	$7.9 \pm 3.4 \times 10^5$	$1.6 \pm 0.6 \times 10^6$
NO_3^-	$9.4 \pm 0.2 \times 10^2$	$2.1 \pm 0.7 \times 10^3$
ClO_4^-	$2.1 \pm 0.3 \times 10^3$	$2.0 \pm 0.1 \times 10^3$
Cl^-	$3.4 \pm 0.2 \times 10^5$	$7.3 \pm 2.2 \times 10^5$
Br^-	$1.4 \pm 0.1 \times 10^4$	$2.8 \pm 0.8 \times 10^4$
I^-	$2.4 \pm 0.6 \times 10^3$	$7.1 \pm 1.9 \times 10^2$

^a Measured by UV-vis spectroscopy in MeCN at 298 K. [**6**] = [**7**]

= $6.67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

レセプター**6**と**7**について、それらのアニオンに対する会合定数はほとんど変わらず、クラウンエーテルが大きな阻害をしていないことが明らかとなった。また、レセプター**1**と同様に、塩基性の強いオキソアニオンである酢酸アニオンやリン酸アニオンに対して高い会合能を示した。また、塩基性は弱いものの塩化物アニオンに対する会合能は 10^5 程度とやはり高かった。また臭化物アニオンに対しては 10^4 程度と比較的高かった。塩化物アニオンに対する臭化物アニオンの選択性 $K_{11,Br}/K_{11,Cl}$ はレセプター**6**では0.041, レセプター**7**では0.038とほとんど変わらなかった。これはレセプター**1**の選択性(.022)もほとんど変わらない。

2.6 レセプター**6**のカチオンとアニオンの同時認識

レセプター**6**にあらかじめ1当量もしくは2当量のナトリウムもしくはカリウムカチオンを添加した後、種々のアニオンを添加してUV-vis スペクトル変化を追跡した。

1当量のナトリウムイオン存在下臭化物アニオンを添加していくと、**Figure 5a**のように、300から400 nm 付近の吸収は等吸収点を経由して変化した。2当量のナトリウムイオン存在下においても同様の変化をした(**Figure 5b**)。また、1当量のカリウムイオン存在では、カリウムイオン添加による大きなスペクトル変化の後、やはり等吸収点を経由する変化をしたが、その変化はナトリウムイオンの場合に比べて小さかった。これはカリウムイオンとレセプター**6**とがサンドイッチ型錯体を形成して、その事前組織化のためにアニオン会合時の構造変化が小さかったためであると考えられる。

それぞれのカチオン存在下で非線形最小二乗法を用いたカーブフィッティングによりみかけの会合定数を測定した。結果を**Table 4**にまとめる。ナトリウムイオンの当量が増えると、オキソアニオンに対する会合能が低下した。一方で、塩化物アニオンや臭化物アニオンに対する会合能の増加が観測された。

1当量のカリウムイオン存在下ではオキソアニオンに対する会合能は非存在下と比べて大きな違いは見られなかったものの、興味深いことに塩化物アニオンと臭化物アニオンに対する会合能の大きな向上が観測された。特に臭化物アニオンに対しては劇的であり、約100倍の会合能の向上が観測された。

$K_{11,Br}/K_{11,Cl}$ はナトリウム存在下では0.11(1 equiv), 0.14

(2 equiv)となり、カチオン非存在下(0.041)に比べて倍程度改善された。カリウムイオン存在下においては0.41と10倍程度の改善が見られ、塩化物イオンとの逆転こそみられなかったが、著しい臭化物イオン選択性の向上が観測された。これは、レセプター**6**がカリウムイオンと臭化物イオンを**Scheme 10**のように、それぞれの認識部位において協奏的に認識し、比較的イオン半径の大きな臭化物イ

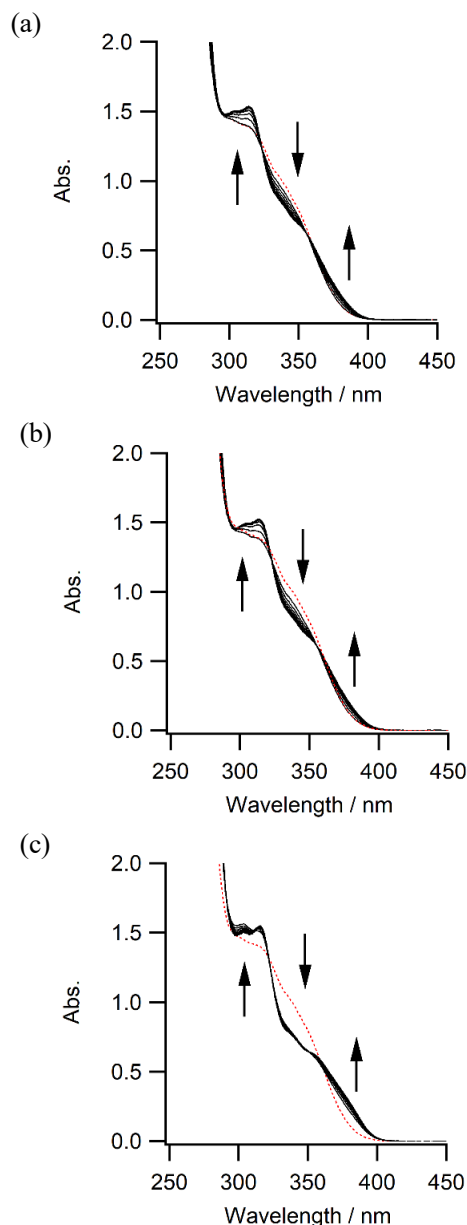
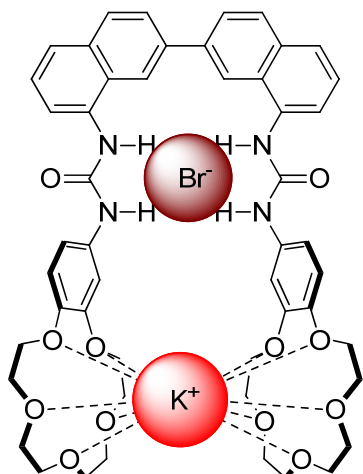


Figure 5. UV-vis spectral changes of **6** upon the addition of Br^- in the presence of 1 equiv of Na^+ (a), 2 equiv of Na^+ (b), and 1 equiv of K^+ (c) in MeCN at 298 K. Dashed line indicates UV-vis absorbance in the absence of metal cations. $[6] = 6.67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

Table 4. The association constants of receptor **6** with anions in the presence of cations in MeCN

Anion	$K_{11} / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3^a$			
	Receptor 6	Na^+ (1 equiv)	Na^+ (2 equiv)	K^+ (1 equiv)
AcO^-	$1.0 \pm 0.1 \times 10^6$	$2.0 \pm 0.2 \times 10^6$	$3.4 \pm 0.5 \times 10^5$	$2.3 \pm 0.1 \times 10^6$
H_2PO_4^-	$1.2 \pm 0.3 \times 10^6$	$2.1 \pm 1.0 \times 10^3$	ND ^b	ND ^b
$(\text{EtO})_2\text{PO}_2^-$	$7.9 \pm 3.4 \times 10^5$	$2.3 \pm 0.1 \times 10^5$	$2.3 \pm 0.1 \times 10^5$	$5.1 \pm 0.1 \times 10^5$
NO_3^-	$9.4 \pm 0.2 \times 10^2$	$1.5 \pm 0.5 \times 10^3$	$3.3 \pm 1.0 \times 10^3$	ND ^c
Cl^-	$3.4 \pm 0.2 \times 10^5$	$2.0 \pm 0.3 \times 10^6$	$1.9 \pm 0.2 \times 10^6$	$3.2 \pm 0.6 \times 10^6$
Br^-	$1.4 \pm 0.1 \times 10^4$	$2.2 \pm 0.1 \times 10^5$	$3.4 \pm 0.5 \times 10^5$	$1.3 \pm 0.1 \times 10^6$
I^-	$2.4 \pm 0.6 \times 10^3$	$7.8 \pm 2.3 \times 10^2$	$1.7 \pm 0.6 \times 10^3$	ND ^c
$K_{11,\text{Br}}/K_{11,\text{Cl}}$	0.041	0.11	0.17	0.41

^a $[\mathbf{6}] = 6.67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. ^b Not determined due to complex spectral changes. ^c Not determined due to small spectral changes.

**Scheme 10**

オンとカリウムイオンとが近接し、コンタクトイオンペアを形成している可能性がある。現在、臭化カリウムとの錯体について単結晶の作成を試みており、その会合構造について解明を進める予定である。また、DFT 計算など *in silico* での構造解明についても検討しており、今後の分子設計指針に大きな寄与を与えるものと期待している。

2.7 レセプター**6**によるハロゲン化アルカリ金属の液一液抽出

最後により実用的な系の構築を目指して、 0.1 mol dm^{-3} の塩化カリウムと臭化カリウム水溶液とをそれぞれレセプター**6**のクロロホルム溶液($6.67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)を用いて液一液抽出実験を行った。室温で二つの溶液を攪拌し、有

機相のみを分離してUV-visスペクトルの変化を観察した。**Figure 6**に示すように、いずれの塩も水相から効率的に有機相へと抽出され、レセプター**6**とそれぞれの塩との錯体のUV-vis吸収と良い一致を示した。

3. まとめと展望

以前の研究成果を基に、今回我々は二官能性レセプターによる臭化カリウムの選択的な抽出を目指して、基本骨格としてレセプター**1**の2,2'-ビナフタレン骨格に尿素部位を介してベンゾ 15-クラウン-5を8,8'-位にそれぞれ連結したレセプター**6**を設計、合成し、そのイオン認識能について調査した。レセプター**6**はアルカリ金属イオンを認識し、ナトリウムイオンは1:1と1:2の化学量論で認識した。これはそれぞれのクラウン環にそれぞれナトリウムイオンが認識されているものと考えられる。カリウムイオンは二つのクラウンエーテルによって協同的に捕捉され、サンドイッチ型錯体を形成していることが示唆された。カチオン非存在下においてはレセプター**6**のアニオン認識能はレセプター**1**のそれらと大きな違いはなかったが、ナトリウムイオンの添加によって、特にハロゲン化物イオンの選択性に大きな向上が見られた。カリウムイオンの添加によっては、特に臭化物イオンに大きな会合能の向上が観察され、その会合定数は塩化物イオンの半分程度まで改善された。この結果は適切な位置にクラウンエーテルなどカチオン認識部位を配置できれば臭化物イオンに対する認識能を大

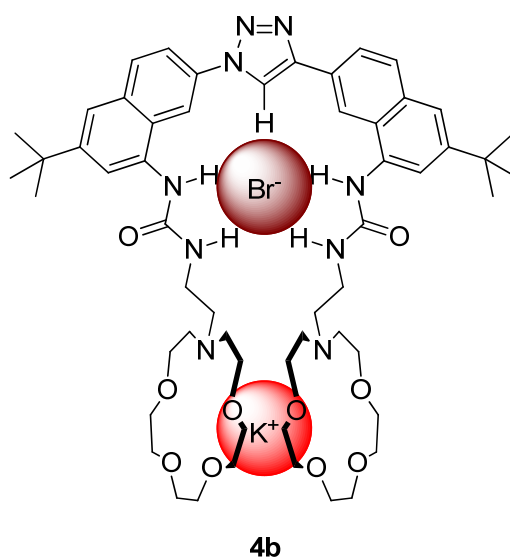
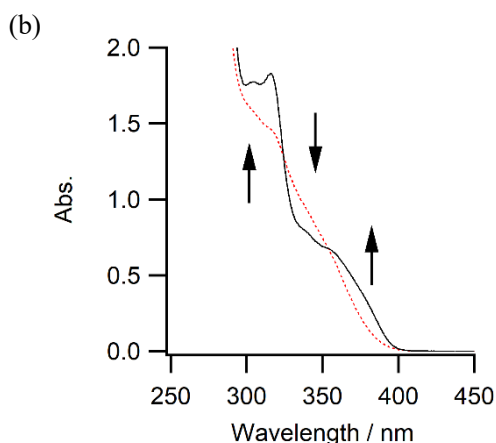
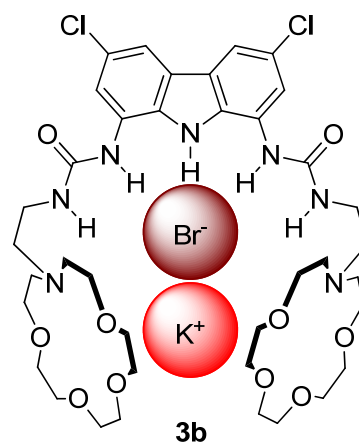
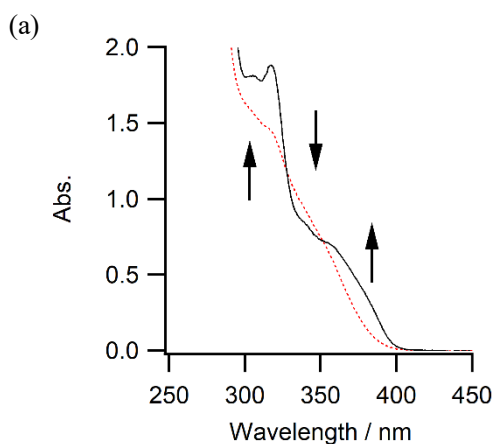


Figure 6. Liquid-liquid extraction experiments for KCl (a) and KBr (b) by **6**. $[6] = 6.67 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ in chloroform; $[KX] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ in water

Scheme 11

きく改善可能なことを示しており、昨年度合成した **3a** や **4a** さらには他の化合物に同様な認識部位を導入することができれば(例えば **3b** や **4b**)、塩化物イオンと臭化物イオンの認識能の逆転も可能であることを予見させる。今後、これら化合物群を合成し、その認識能について調査する予定である。

4. 謝辞

本研究は、種石祥也学士(山形大学理学部)と本田誠也学士(山形大学理学部)の協力のもとに行われた。本研

究は公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団の援助によって実施した成果である。謹んで感謝申し上げます。

5. 参考文献

1. S. Kondo, M. Nagamine, S. Karasawa, M. Ishihara, M. Unno, and Y. Yano, *Tetrahedron*, **67**, 943-950 (2011).
2. A. Satake, H. Katagiri, and S. Kondo, *J. Org. Chem.*, **81**, 9848-9857 (2016).
3. S. Kondo, T. Kinjo, and Y. Yano, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3183-3186 (2005).

Cooperative Recognition of Alkaline Metal and Bromide Ions by Ditopic Receptors

Shin-ichi Kondo

Faculty of Science, Yamagata University

Summary

Bromine is versatile for a component of various synthetic intermediates and fire retardants. Bromine is separated and purified from natural salt-water and salt-lake. Sea water contains bromine in 0.0065%, however, purification methods of bromine from sea water have not been established. In this work, we studied design and synthesis of a ditopic receptor **6** based on a 2,2'-binaphthalene skeleton bearing benzo-15-crown-5 ethers via urea functionalities. Receptor **6** has been successfully prepared from the corresponding diisocyanate and amines and identified by several spectroscopic methods. ESI-MS revealed that receptor **6** formed complexes with K^+ and Cl^- , respectively. The binding abilities of receptor **6** for cations and anions were evaluated by UV-vis spectral titrations. Receptor **6** showed 1:2 complexation with Na^+ , whereas 1:1 complexation with K^+ by cooperative binding of two crown ether moieties. The binding ability of receptor **6** for anions were fairly similar to those of original receptor **1** suggesting no inhibition by peripheral crown ether moieties. The binding constants of receptor **6** were enhanced in the presence of Na^+ and K^+ suggesting cooperative binding of both anion and cation by two binding sites and positive allosteric effect has been observed. In particular the binding ability of receptor **6** for Br^- in the presence of K^+ was 100 times larger than that in the absence of alkaline metal cations resulting in the selectivity ($K_{11,Br^-} / K_{11,Cl^-}$) reached 0.41. (In the absence of K^+ , $K_{11,Br^-} / K_{11,Cl^-} = 0.041$) Liquid-liquid extractions of KCl and KBr from water to chloroform phase have been achieved by the addition of receptor **6**. These results strongly suggest that suitable alignment of two urea groups and cation recognition sites makes improvement of bromide-selectivity.