

複数のリン酸トリアミドを有する新規ハロゲンレセプターの構築

近藤 慎一

山形大学理学部理学科

概要

ハロゲン化物イオンは工業や環境など様々な用途に利用されており、これらハロゲン化物イオンを認識可能なアニオンレセプターの構築は、重要な課題の一つである。これまでに我々も含めて、尿素基をアニオン認識部位として利用したレセプターは多数報告されている。より大きなアニオンを多点で捕捉するためには、新規な認識部位をアニオンレセプターに導入することが必要である。そこで本研究で、我々は新規なアニオン認識部位としてリン酸トリアミドに着目した。まず置換基としてのアルキル基やアリール基の効果を確認するため、レセプター**3a**, **3b**, **3c** について合成した。いずれのレセプターも合成は達成したものの、収率は高くないため、反応条件の改善が必要であることが明らかとなった。

UV-vis スペクトルを用いたレセプター**3** のアニオン添加による滴定では、一部のレセプターにおいてフェニル基に由来する吸収の長波長シフトが観測され、非線形最小二乗法によるカーブフィットから会合定数の算出が可能であったものの、電子的な摂動の小ささと会合能の低さから評価が困難であることが明らかとなった。

次に¹H NMR による滴定を行ったところ、アニオンの添加により、リン酸トリアミドの NH が大きく低磁場シフトが観測され、NH によってアニオンが水素結合を受けて捕捉されていることが確認できた。また、滴定変化の非線形最小二乗法によるカーブフィットから、それぞれの会合定数を算出することができた。その結果、他の水素結合同型アニオンレセプターと同様に AcO⁻との会合定数はいずれの場合にも Cl⁻との会合定数よりも大きかった。これはゲストアニオンの水素結合受容能の違いによるものと考えられる。また、会合定数はいずれのアニオンに対しても、**3a** > **3b** > **3c** であり、アリール NH がアルキル NH よりも良い水素結合ドナーであることが明らかとなった。この結果は今後のリン酸トリアミドを認識部位に有するアニオンレセプターの構築において重要な知見になることが考えられる。

また、DFT 計算によってアニオンとの錯体について評価した。3 つの NH がアニオンと協同的に水素結合が形成され、エネルギー的な評価から、アルキル基置換のリン酸トリアミドはアリール基置換のリン酸トリアミドよりも会合能が低いことが理論計算からも示唆された。今後の分子設計において、重要な設計指針が得られたものと考えている。

分子内に 2 つのリン酸トリアミドを有するレセプター**4** の合成についても検討した。ブチル基を有するレセプター**4b** については低収率ながら合成を達成した。

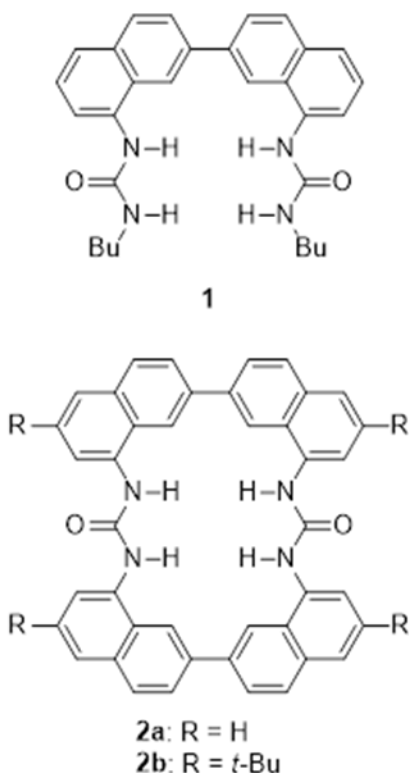
1. 研究目的

塩化物イオンや臭化物イオンなどのハロゲン化物イオンは海水中に質量%にしてそれぞれ 1.9%, 0.0065% 含まれており、海水中の主要な陰イオンである。これらアニオンは生体内でも重要な働きをしており、臭化物イオンは合成中間体や難燃剤の材料として利用されている。これ

らハロゲン化物イオンを選択的かつ強力に認識可能なアニオンレセプターの構築は、重要なテーマであるものの、対応するカチオン認識に比べて、その研究はまだまだ発展途上である。我々を含め、これらアニオンを認識可能なレセプターがいくつか提案されてはいるものの、その認識能や選択性は十分とは言えず、さらなる開発が求めら

れている。これらアニオンレセプターは単体、もしくはカチオン認識部位と組み合わせることで、製塩やイオン除去など様々なプロセスで活用可能な基盤的技術となることから、産業の視点からも重要である。

これまで、尿素基やチオ尿素基などの官能基がハロゲン化物イオンの認識部位として利用されてきた。我々も公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団の助成を得て、分子内に複数の尿素基を有したハロゲンアニオンのレセプターを構築してきた。尿素基は2つの水素結合ドナーであるN-Hを有し、協同的に一つのアニオンに対して2点の水素結合が可能である。例えば、我々が開発した2,2'-ビナフタレンをスペーサーに有する非環状ビス尿素誘導体 **1** や環状ビス尿素誘導体 **2** は、適切な位置に2つの尿素基を配置することにより、4点の水素結合によって塩化物イオンを強力に捕捉可能である (Scheme 1)^{1,2}。一方で、更に多点、例えば6点の水素結合部位を構築するためには、3つの尿素基を空間的に適切に配置する必要がある、分子設計に大きな困難が伴う。より多点で水素結合可能な認識部位の開発はハロゲン化物イオンに選択性を有する新規なレセプター構築にとって必須である。

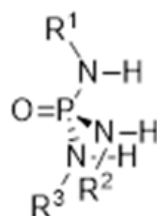


Scheme 1

そこで、本研究では新規なアニオン特にハロゲン化物イオンの認識部位として、リン酸トリアミドを提案し、分子内に複数のリン酸トリアミドを有するレセプターを構築することで、ハロゲン化物イオンを強力に認識可能なレセプターを構築することを目的とする。

適切なリンカーを用いて2つのリン酸トリアミドを連結したレセプターを構築することで、たった2つの官能基だけで、ハロゲン化物アニオンと6点の水素結合が構築可能である。また、第2周期の炭素を第3周期元素であるリンへと変更することでC-N結合よりも長いP-N結合を有することから、3つのN-Hがより空間的に広がった構造となるため、特に大きなアニオンである塩化物イオンや臭化物イオンとの高い親和性が期待できる。

これまでにリン酸トリアミドを用いたアニオンレセプターの研究例はGaleらによって1例 (Scheme 2, レセプター **3d**) のみが報告されているのみであり³, 分子内に複数のリン酸トリアミドを有するアニオンレセプターについては全く報告がなく、本研究は高い独自性を有している。

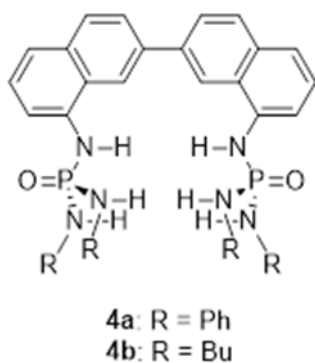


- 3a:** $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Ph}$
3b: $R^1 = R^2 = \text{Ph}, R^3 = \text{Bu}$
3c: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = R^3 = \text{Bu}$
3d: $R^1 = R^2 = R^3 = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$

Scheme 2.

本研究ではまず、リン酸トリアミド上の置換基の効果を確認することを目的に、レセプター **3a**, **3b**, **3c** を合成し (Scheme 2), これら化合物とアニオンの会合能について評価する。

さらにScheme 3に示したように、分子内に2つのリン酸トリアミドを有し、これらによって6点の水素結合によりアニオンを捕捉可能なレセプター **4** の合成を試みる。

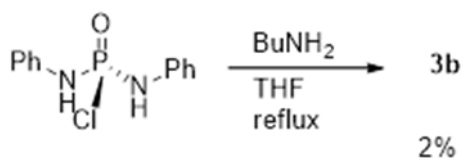


Scheme 3.

2. 結果と考察

2.1 レセプター3の合成

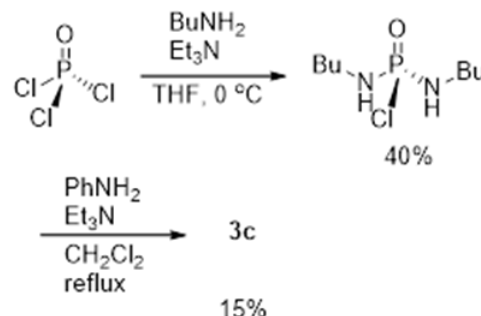
レセプター**3a**は既知の化合物であり、オキシ塩化リンを出発原料に大過剰のアニリンと反応することによって得た。レセプター**3b**はオキシ塩化リンと4当量のアニリンから得られるクロロジフェニルアミノホスフィンオキシドと過剰量のブチルアミンを反応させることで得たが、その収率は2%と低かった(Scheme 4)。



Scheme 4.

さらにレセプター**3c**はオキシ塩化リンとブチルアミンをトリエチルアミン存在下で反応させ、新規物質であるジブチルアミノクロロホスフィンオキシドを得た後、これをトリエチルアミン存在下でアニリンと反応させることで得た(Scheme 5)。レセプター**3b**, **3c**はいずれも単純な骨格であるものの、これら化合物はこれまでに報告されていない新規化合物である。これら化合物の同定はNMRを用いて行った。生成物は得られたものの、いずれの場合も3置換目の段階の収率が著しく低く、比較的立体的に嵩高い中間体へのアミン誘導体の求核攻撃が難しいためであると考えられる。一般にアリアルアミンの求核性はアルキルアミンよりも低く、これが**3b**の収率の低下につながっているものと考えられる。しかしながら、このような反応性の

大きな違いを利用し、反応における当量を加減することで、多様な置換基を段階的に導入することが可能となり、多官能性リン酸トリアミドの構築も可能と考えられる。以下にも示すが、今後、種々のリン酸トリアミドを得るためには合成法を改善する必要がある。今後、高压合成などを試し、より高い収率を目指す予定である。



Scheme 5.

2.2 UV-vis スペクトルによるレセプター3のアニオン会合能

レセプター**3**はいずれもフェニル基を有することからUV領域に吸収を有する。実際にアセトニトリル中でレセプター**3b**は280 nm, 240 nm付近に吸収を有する。ここにAcO⁻を添加していくと、Fig. 1に示すように、237 nmに極大吸収を有するピークが240 nmの等吸収点を経由して、241 nmを極大吸収とするスペクトルへと長波長シフトした。これはPhNHが水素結合形成することによって、フェニル基周りの電荷分布が大きく変化したためであると考えられる。このスペクトルにおける多波長の吸光度変化を非線形最小二乗法を用いて1:1での会合に対する理論式を用いたカーブフィットを行うことで、会合定数を算出したところ、 $K_{11} = 1.53 \pm 0.35 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であることが明らかとなった。

一方で、レセプター**3c**を用いた場合やCl⁻をゲストとして用いた場合はスペクトル変化が著しく小さく、再現性良く会合定数を算出することができなかった。これはこれら条件における会合定数が小さいためと、PhNH⁻の電荷分布変化が小さいためであると考えられる。ナフチル基やピレニル基などより共役系を大きな芳香族アミンを用いることにより、より大きなπ電子の状態変化を生じることによって、アニオンセンシングが達成できるものと考えている。

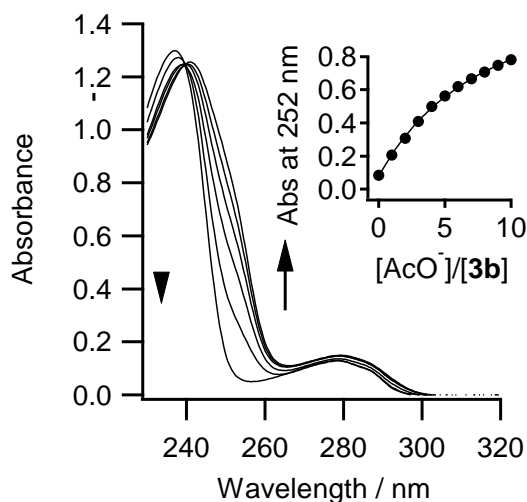


Fig. 1. アセトニトリル中、レセプター**3b** への AcO^- 添加による UV-vis スペクトル変化.

以上のことより、レセプター**3** においては、UV-vis スペクトル滴定を用いての定量的な評価は難しいことが示唆された。そこで、より高濃度において測定可能な NMR の滴定を用いて評価することとした。

2. 3 ^1H NMR 滴定によるレセプター**3** のアニオン会合能

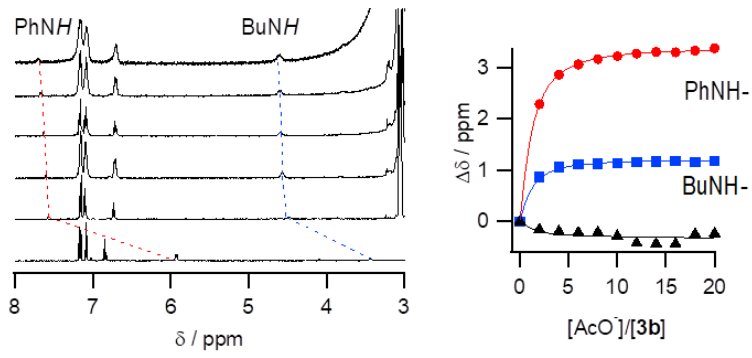
NMR 滴定においては、その測定手法によって、レセプターの濃度は $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度と、UV-vis スペクトル ($\sim 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) に比べると高くする必要がある。このことから、比較的弱い会合能を評価する上では UV-vis スペクトル滴定よりも NMR 滴定の方が、一般には適している。そこで、レセプター**3** のアニオン会合能について、 ^1H NMR 滴定を用いて評価した。溶媒としてはアセトニトリル- d_3 を用いて、評価した。

レセプター**3b** の PhNH -と BuNH -はそれぞれ δ 5.92 と 3.44 ppm に観測される。ここに AcO^- (テトラブチルアンモニウム塩) を添加していくと、Fig. 2 に示すように、どちらのピークも低磁場シフトしていった。これは両方の NH が AcO^- と水素結合を形成していることを示している。一方で Cl^- を添加してもやはりいずれの NH も低磁場シフトしたが (Fig. 2)、そのシフトの変化量は当量の AcO^- の場合に比べて小さかった。このことから **3b** の Cl^- に対する会合は AcO^- よりも弱いことが示唆される。2 つの N-H とフェニル基の $o\text{-CH}$ の化学シフト変化から、1:1 の会合の理論曲線に対して、非線形最小二乗法によってカーブフィットする

ことにより、それぞれの会合定数を算出した。結果を Table 1 に示す。会合能は 10 倍程度 AcO^- に対しての方が強かった。また、カーブフィットの結果から PhNH と BuNH の $\Delta\delta_{\text{max}}$ は AcO^- に対しては 3.55, 1.26 ppm であり、 Cl^- に対しては 2.27, 0.87 ppm であった。このことから、 PhNH の方が BuNH よりもより強く水素結合しており、さらに AcO^- に対しての方が Cl^- よりもやはり強く会合していることが理解できる。

レセプター**3c** の PhNH と BuNH はそれぞれ δ 5.57 と 3.07 ppm に観測される。ここに AcO^- (テトラブチルアンモニウム塩) を添加していくと、Fig. 3 に示すように、どちらのピークも低磁場シフトしていった。一方で Cl^- を添加してもやはりいずれの NH も低磁場シフトしたが (Fig 3)、そのシフトの変化量は当量の AcO^- の場合に比べて小さかった。このことからやはり **3c** の Cl^- に対する会合は AcO^- よりも弱いことが示唆される。2 つの N-H の化学シフト変化から、1:1 の会合の理論曲線に対して、非線形最小二乗法によってカーブフィットすることにより、それぞれの会合定数を算出した。結果をやはり Table 1 に示す。会合能は 1.5 倍程度 AcO^- に対しての方が強かった。また、カーブフィットの結果から PhNH と BuNH の $\Delta\delta_{\text{max}}$ は AcO^- に対しては 5.15, 2.45 ppm であり、 Cl^- に対しては 2.81, 1.21 ppm であった。このことから、**3b** と同様に PhNH の方が BuNH よりもより強く水素結合しており、さらに AcO^- に対しての方が Cl^- よりもやはり強く会合している。

a



b

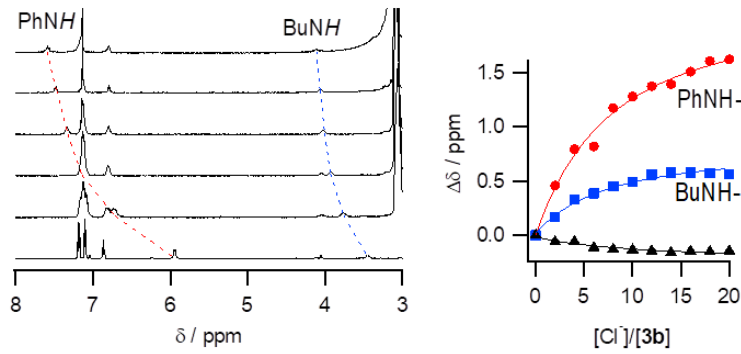
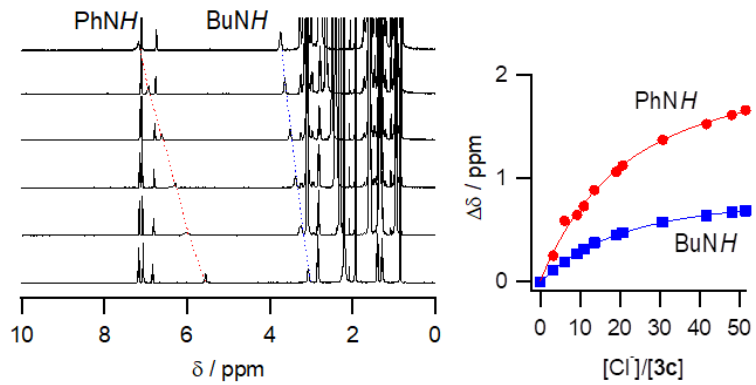


Fig. 2. アセトニトリル- d_3 中でのレセプター**3b** とアニオン(*a*: AcO⁻; *b*: Cl⁻)との ¹H NMR 滴定.

a



b

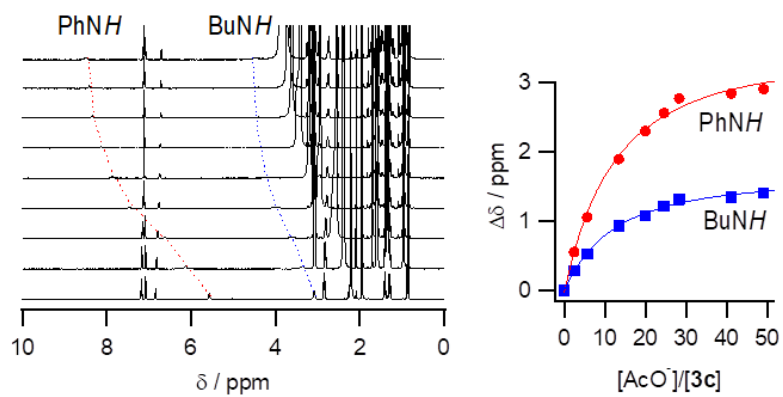


Fig. 3. アセトニトリル- d_3 中でのレセプター**3c** とアニオン(*a*: AcO⁻; *b*: Cl⁻)との ¹H NMR 滴定.

Table 1. アセトニトリル- d_3 中でのレセプター**3**とアニオンの会合定数

Receptor	$K_{11} / \text{mol}^{-1}\text{dm}^3$	
	AcO^-	Cl^-
3a	1.57×10^4	3.34×10^3
3b	2.84×10^2	2.49×10^1
3c	1.47×10^1	9.32×10^0

3つのPhNHを有するレセプター**3a**についても同様にNMR滴定を用いて、 AcO^- と Cl^- に対する会合定数を算出しそれらの値を**Table 1**に示した。いずれも AcO^- に対する会合能は対応する Cl^- に対する会合定数よりも大きく、これはそれぞれのアニオンの塩基性、すなわち水素結合受容能の違いによるものと考えられる。これは一般的な水素結合レセプターによって観測される現象である。

3つのレセプターについて比較するとどちらのアニオンに対しても、会合定数は**3a** > **3b** > **3c**であった。これとNMR滴定における $\Delta\delta_{\text{max}}$ の比較からもリン酸トリアミドをアニオンレセプターとして用いた場合、アリアル置換NHの方がアルキル置換NHよりもよい水素結合ドナーとなることが実験的に明らかとすることができた。尿素を基盤としたレセプターにおいてもアリアルNHはアルキルNHよりも一般に水素結合能が高い。これは共役可能なアリアルNHの高い酸性度に起因すると報告されている。リン酸トリアミドについてもやはりアリアルNHはアリアル基と共役可能であることから、アルキルNHよりもその酸性度が高く、このため、高い水素結合能を発揮すると考えられる。これらの知見は今後、リン酸トリアミドを基盤としたアニオンレセプターの構築の際に重要であり、本研究において新規に見出した結論である。

2. 4 DFT 計算によるレセプター**3**のアニオン認識能に関する考察

レセプター**3a**と**3b'**(計算資源削減のために、レセプター**3b**のブチル基をメチル基に置換したレセプター)について、その構造的な知見とエネルギー的な詳細について

明らかにする目的で、レセプター単体と AcO^- と Cl^- との錯体をそれぞれ、密度汎関数理論(DFT)によって最適化構造を計算した。溶媒は分極連続体モデル(PCM)を採用し、アセトニトリル中でのパラメータを用いて計算した。また、DFTについてはB3LYP/6-31+G(d)を汎関数と基底関数に採用した。

アミド結合のC-N間は共役のために、二重結合性を有しており、いわゆる*s-cis*配座と*s-trans*配座が存在する。尿素の場合も2つのN-Hがカルボニル炭素の反対方向を向いた*trans-trans*構造の他に*cis-trans*、*cis-cis*構造があり、後者の構造が安定である場合には、アニオンとの会合によって2つのN-Hが協同的に水素結合を形成できる*trans-trans*構造へと変換するためにエネルギーを必要とするために、その会合能は低下する。つまり、レセプター単体の配座は、アニオン認識などの分子認識において、重要な寄与をする。

まずは、レセプター**3a**について、種々の初期構造から局所構造最適化を行うことによって、それぞれの配座異性体について評価し、その結果を**Table 2**にまとめた。最もエネルギー的に安定な配座はP=OとN-Hが逆向きの*trans-trans-trans*配座であったが、*trans-trans-cis*配座も 1.2 kJ mol^{-1} とエネルギー的にはほとんど変わらなかった(**Fig. 4**)。一方で、*trans-cis-cis*配座や*cis-cis-cis*配座は約 16 kJ mol^{-1} 不安定であった。これらのことから、レセプター**3a**は主に*trans-trans-trans*配座と*trans-trans-cis*配座をとっており、アニオンと会合する際の構造変化は小さいことが推測される。

Table 2. レセプター**3a** の配座異性体解析

Conformer	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$
<i>trans-trans-trans</i>	0
<i>trans-trans-cis</i>	1.16
<i>trans-cis-cis</i>	15.95
<i>cis-cis-cis</i>	15.95



Fig. 4. DFT (B3LYP/6-31+G(d)レベル・MeCN 中)による **3a** の最適化構造; (左), *trans-trans-trans* 配座; (右) *trans-trans-cis* 配座.

また、レセプター**3b'**についても同様の検討を行ったが、一つの Ph-NH が *cis* 配座をとった *trans-trans-cis* 配座が最も安定で、一つの Ph-NH が *cis* 配座をとった *trans-trans-trans* 配座と Me-NH が *cis* 配座をとった *trans-trans-cis* 配座がそれぞれ、1.46 と 1.88 kJ mol^{-1} 不安定であり、これら 3 つの配座を主としてとっていること推測される。つまり、アルキル置換 N-H もしくはアリール置換 N-H を有するリン酸トリアミドはアニオン認識に向けた構造をとっていることが明らかとなった。

次にそれぞれのレセプターとアニオンとの会合体について最適化構造を計算した。レセプター**3a** は AcO^- の 1 つの酸素と 2 点の N-H で水素結合し、さらにもう 1 つの酸素は別の N-H によって水素結合された構造が最適化構造であった (Fig. 5)。これは尿素有 2 つの N-H によってそれぞれの酸素が水素結合される構造に、さらにもう 1 点の

水素結合を加えた構造である。また、レセプター**3a** の 3 つの N-H は Cl^- と水素結合を形成していた (Fig. 6)。これもまた、やはり尿素有 2 つの N-H によってそれぞれの酸素が水素結合される構造に、さらにもう 1 点の水素結合を加えたものと等価であると言える。

一方、レセプター**3b'**と AcO^- との会合についても **3a** と同様に 1 つの酸素とは 2 点で、もう 1 つの酸素とは 1 点で水素結合していたが (Fig. 7)、MeNH が 2 点目の水素結合を形成した錯体の方が、MeNH が 1 点のみで水素結合している構造よりも 1.2 kJ mol^{-1} と若干安定であった。これは以下で議論するように、より強い水素結合ドナーである PhNH が主として水素結合ドナーとして振る舞い、より弱い水素結合ドナーである MeNH が補助的に水素結合語に関与した前者がより効果的な水素結合錯体を形成することによるものであると結論づけることができる。

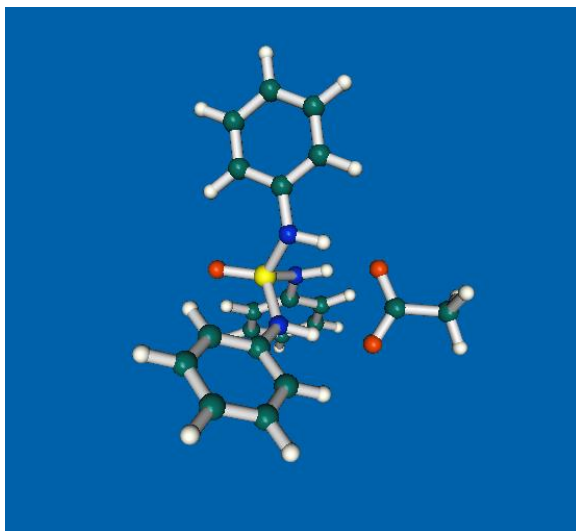


Fig. 5. DFT (B3LYP/6-31+G(d)レベル・MeCN 中)による $3a \cdot \text{AcO}^-$ の最適化構造.

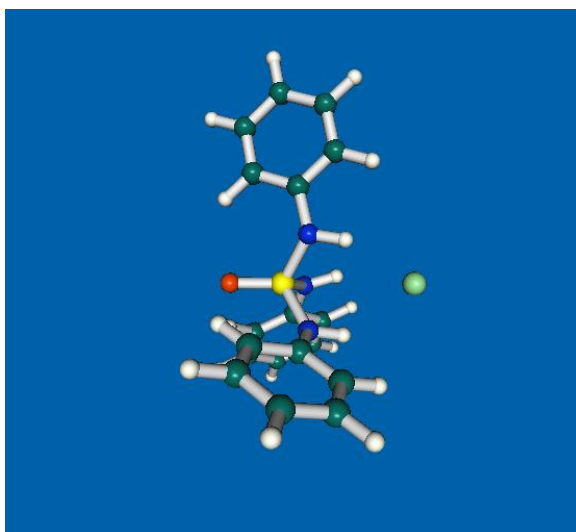


Fig. 6. DFT (B3LYP/6-31+G(d)レベル・MeCN 中)による $3a \cdot \text{Cl}^-$ の最適化構造

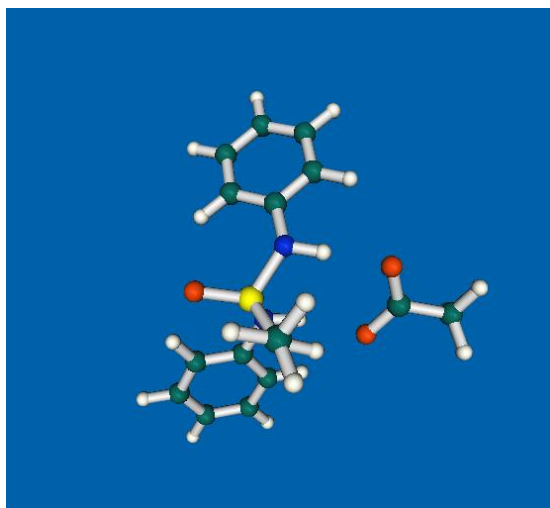
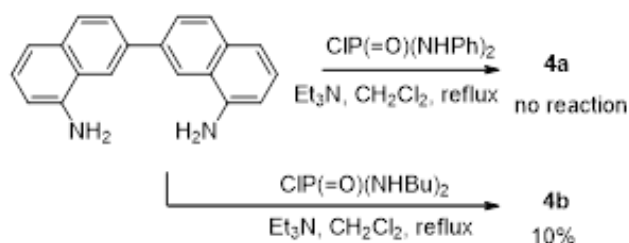


Fig. 7. DFT (B3LYP/6-31+G(d)レベル・MeCN 中)による $3b' \cdot \text{AcO}^-$ の最適化構造.

会合について定量的に評価するために、フリーのレセプターとアニオンと会合体のエネルギー和から会合体への変化量について評価した。結果を **Table 3** にまとめた。いずれのレセプターにおいても AcO^- との錯体のほうが Cl^- との錯体よりも安定化が大きく、NMR 滴定から得られた結果を裏付ける結果となった。さらに、レセプター**3b'**の方が**3a**よりも安定化の度合いが小さく、アリール N-H の方がアルキル N-H よりも水素結合能が高いという NMR 滴定の結果を再現する結果となった。

2.5 レセプター4の合成

分子内に2つのリン酸トリアミドを有するレセプター**4**は、我々がこれまでに構築してきた 8,8'-ジアミノ-2,2'-ビナフタレンを出発原料に上記のモノクロロ中間体との反応によって合成を試みた (**Scheme 6**)。



Scheme 6.

クロロジフェニルアミノホスフィンオキシドとの反応について、種々反応条件を変えて反応を試みたが、対応する生成物**4a**は得られなかった。これは先に示したように、モノ

クロロ中間体の立体障害と低い求核性によるものと考えられる。

一方で、ジブチルアミノクロロホスフィンオキシドとの反応では対応する生成物**4b**が低収率ながら得られた。これはジアルキルアミノ基の立体障害が小さいため、**4a**と比べると比較的活性化エネルギーが小さいためであると考えられる。レセプター**4b**のアニオン会合能についての検討を始めた段階であり、まだ成果がないが、今後継続して会合定数の測定をUV-visスペクトル、蛍光スペクトル、NMRによって行い、本レセプターの会合能について検討していく予定である。本研究で得られたリン酸トリアミドの置換基効果を考えると、**4b**よりも**4a**の方が高い会合能を有していることが見込まれるため、高压合成を含む反応条件の検討を重ねることで、**4a**ならびに関連の化合物の合成について達成していきたいと考えている。

3. まとめと展望

本研究で、我々は新規なアニオン認識部位としてリン酸トリアミドに着目した。まず置換基としてのアルキル基やアリール基の効果を確認するため、レセプター**3a**、**3b**、**3c**について合成した。これらレセプターの合成において、反応条件の改善が必要であることが明らかとなった。

UV-visスペクトルを用いたレセプター**3**のアニオン添加による滴定では、一部のレセプターにおいて会合定数の算出が可能であったものの、電子的な摂動の小ささと会合能の低さから評価が困難であることが明らかとなった。

Table 3. DFT 計算によるアニオン錯体のエネルギー安定化

Receptor	Anion	$-\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$
3a	AcO^-	44.42
3a	Cl^-	14.45
3b'	AcO^-	39.29
3b'	Cl^-	14.43

次に $^1\text{H NMR}$ による滴定を行ったところ、アニオンの添加により、リン酸トリアミドの NH が大きく低磁場シフトすることが明らかとなり、NH によってアニオンが水素結合を受けて捕捉されていることが明確にできた。また、滴定変化の非線形最小二乗法によるカーブフィットから、それぞれの会合定数を算出することができた。その結果、他の水素結合型アニオンレセプターと同様に AcO^- との会合定数はいずれの場合にも Cl^- との会合定数よりも大きかった。これは水素結合受容能の違いによるものと考えられる。また、会合定数はいずれのアニオンに対しても、 $3\text{a} > 3\text{b} > 3\text{c}$ であり、アリアル NH がアルキル NH よりも良い水素結合ドナーであることが明らかとなった。この結果は今後のリン酸トリアミドを認識部位に有するアニオンレセプターの構築において重要な知見になることが考えられる。

また、DFT 計算によってアニオンとの錯体について評価した。3 つの NH がアニオンと協同的に水素結合が形成され、エネルギー的な評価から、アルキル基置換のリン酸トリアミドはアリアル基置換のリン酸トリアミドよりも会合能が低いことが理論計算からも示唆された。今後の分子設計において、重要な設計指針が得られたものと考えている。

分子内に 2 つのリン酸トリアミドを有するレセプター **4** の合成についても検討した。フェニル基を有する **4a** については合成ができなかったが、ブチル基を有するレセプター **4b** については低収率ながら合成することができた。今後、反応条件を検討し、より効率的な合成法の構築と、レセプター **4a** の合成について達成する予定である。また、新規レセプター **4b** について会合能を確認し、今年度より合成を開始する環状レセプターの構築につなげていきたいと考えている。

一般に尿素誘導体は分子間で水素結合を形成するために、特に有機溶媒中においてその溶解度は低いことが

多い。リン酸トリアミドを取り扱った印象では、それほど溶解度が低いように感じないため、今後は溶解度測定を試みて、どの程度の産業応用などが可能かについても検討していく予定である。

4. 謝辞

本研究は、雷辰一修士(山形大学大学院理工学研究科)と熊谷穂乃佳学士(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. Kondo, S.; Nagamine, M.; Karasawa, S.; Ishihara, M.; Unno, M.; Yano, Y., Anion recognition by 2,2'-binaphthalene derivatives bearing urea and thiourea groups at 8- and 8'-positions by UV-vis and fluorescence spectroscopies. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 943-950.
2. Satake, A.; Ishizawa, Y.; Katagiri, H.; Kondo, S., Chloride selective macrocyclic bisurea derivatives with 2,2'-binaphthalene moieties as spacers. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9848-9857.
3. Cranwell, P. B.; Hiscock, J. R.; Haynes, C. J. E.; Light, M. E.; Wells, N. J.; Gale, P. A., Anion recognition and transport properties of sulfamide-, phosphoric triamide- and thiophosphoric triamide-based receptors. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 874-876.

Construction of Novel Halogen Receptor with Phosphorus Triamides

Shin-ichi Kondo

Faculty of Science, Yamagata University

Summary

Halogen ions have been widely applied in industrial and environmental chemistry. For recognition of anions, in particular halides, anion recognition by phosphorus triamide as a novel functional group was studied in this work. Phosphorus triamide-based receptors 3a ((PhNH)₃P=O), 3b ((PhNH)₂(BuNH)P=O), and 3c ((PhNH)(BuNH)₂P=O) were successfully prepared. The recognition abilities of the receptors were measured by means of UV-vis spectroscopic titrations in acetonitrile, however, small spectral changes due to the low association ability for anions and less effective electronic perturbation on π -electron of phenyl group(s) prevent the determination of the association constants. The peaks of amide N-H groups of the receptors by ¹H NMR in acetonitrile-d₃ showed clear downfield shift upon the addition of anions such as AcO⁻ and Cl⁻ indicating hydrogen bonding of the groups to the anions. The association constants of all receptors for AcO⁻ were greater than those for Cl⁻. In addition, the order of the association constants was found to be 3a > 3b > 3c. This result clearly indicates that the hydrogen bond ability of aryl N-H is more effective than that of alkyl N-H. The observed results are quite important for the design of receptors based on phosphorus triamides. DFT calculations (B3LYP/6-31+G(d) level of theory) of 3a and a 3b analog in acetonitrile revealed the structures of free receptors and the anion complexes, in which three N-H groups cooperatively hydrogen-bonded to anions. Energetic evaluation of the complexation also suggested that the effective binding properties of aryl N-H comparing to alkyl N-H. Receptor 4b having two phosphorus triamides bearing 2,2'-binaphthalene as a spacer was prepared from the corresponding diamine and mono-chlorophosphorus diamide in low yield.