

構造－機能変換能を有する化合物合成の研究
f 元素抽出に適した構造の改良－2

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1997年3月

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
T	TJ1633 97-001	1998.4.6.
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です <small>動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室</small>		

静岡大学工学部

A 複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。注)

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to : Technical
Evaluation and Patent Office Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan 注)

B 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation) 1997 (表紙の発行年に合わせる)

公開資料

PNC TJ1633 97-001
1997年3月

構造-機能変換能を有する化合物合成の研究 f元素抽出に適した構造の改良-2

小夫家 芳明*

要 旨

軽水炉核燃料の再処理に伴って生ずる高レベル廃液中に存在する多数の金属イオンの抽出、分離技術を開発することを目標として、構造-機能変換能を有する新規ホスト化合物を合成し、金属イオンの捕捉特性を評価した。本年度はf元素の抽出に適した構造への改良を目指して、アニオン電荷を有するアート錯体から成る新規遷移金属イオン組織化ホストを調製し、捕捉能を検討した。

オリゴエーテル鎖の両末端にサリチル酸エステルを加水分解して得られる酸をアルカリ存在下にウラニルイオンを用いて組織化した。本反応は特徴あるテンプレート反応であることを明らかにし、生成した擬クラウン環にフィットするストロンチウムは定量的に組織化ホストを与えた。その他のイオン(Ca, Ba, Na, Kなど)は過剰の金属塩を共存させることにより、それぞれの金属イオンをクラウン環内に取り込んだ錯体を合成した。単離したストロンチウム錯体などを用いてNMR滴定法により金属イオン間の選択性を求めたところ、本ホスト錯体はアルカリ金属イオンも強く捕捉できるが、アルカリ土類金属イオンを特に選択的に捕捉し、その間では空孔径にフィットするストロンチウムを最も選択的に捕捉することを見いだした。またこの錯体の擬クラウン環は第2のウラニルイオン、あるいは3価金属であるランタンの強力な取り込み場として機能することも明らかとなった。

更に本ホストの金属イオンに対する捕捉力は、Srに対しクリプタンドの50倍、Caに対してはクイーン2と同程度であることをこれら既存のホストとの競争取り込み実験により明らかにし、強力な金属イオン捕捉ホストであることを実証した。

本報告は、小夫家芳明が動力炉、核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：080 D0214

事業団担当部課室および担当者：東海事業所 再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室
野村 和則

*：静岡大学工学部物質工学科

**Studies on the Synthesis of Compounds Capable of
Structure-Funtion Transformations
Modification for Extracting f-Orbital Elements-2**

Yoshiaki Kobuke*

Abstract

In order to extract and separate metal ions contained in high-level spent fuel from nuclear reactors, novel hosts capable of organizing the structure on transition metal complexation were synthesized and their properties toward metal ion binding were characterized. The metal-organized hosts hitherto developed were modified so that they could extract f-orbital metal ions.

A linear prehost having two salicylic acids at both ends of an oligoether chain was organized by uranyl in the presence of alkaline earth metal hydroxides into a pseudo crown ring. The reaction was found to proceed smoothly in the presence of template metal ions such as Sr^{2+} . The resulting pseudo crown entrapped Sr^{2+} in the host cavity having two minus charges provided by four negative from two salicylates and two positive from uranyl.

This organized host showed strong binding ability toward various metal ions, alkali, alkaline earth, lanthanides as well as actinides. An NMR titration method analyzed a large selectivity for Sr^{2+} among alkaline earth families, which were favored compared to alkali metals. The host showed large binding constants toward lanthanide and actinide metal ions and selectivity as well. The Sr^{2+} binding was much efficient when compared to [2.2.1]cryptand.

Work performed by Yoshiaki Kobuke under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
Contract No.: 080 D0214

PNC Liaison: Kazunori Nomura, Development Section, Actinide Recycle Process and Analysis,
Reprocessing Technology Development Division, Tokai Works

*: Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Shizuoka University

目 次

1. 研究目的	1
2. 研究経過と方法	2
3. 研究結果	5
3. 1 サリチル酸のウラニルによる組織化反応	5
3. 1. 1 アルカリ土類金属イオンを用いる組織化	5
3. 1. 2 アルカリ金属イオンを用いる組織化	11
3. 1. 3 金属組織化ホスト錯体の単離	15
3. 2 ホスト錯体のイオン捕捉能	18
3. 2. 1 アルカリ土類金属イオンに対する捕捉能	18
3. 2. 2 アルカリ金属イオンに対する捕捉能	23
3. 2. 3 ランタニド, アクチニド金属イオンに対する捕捉能	26
3. 2. 4 金属イオン交換反応におけるアニオンの効果	30
3. 2. 5 [2.2.1]クリプタンとの競争	33
3. 2. 6 Quin2との競争	35
4. まとめ	38
5. 参考文献	40

1. 研究目的

軽水炉核燃料の再処理に伴って生ずる高レベル廃液中には、 Np ・ Am ・ Cm ・ Cf などの超ウラン元素、核燃料として直接的な回収・再利用の対象となる U ・ Pu 、有用金属資源として多用な用途のある一連のランタニド金属、貴金属資源として供給の限られている貴重な Ru ・ Rh ・ Pd ・ Tc ・ Mo ・ Zr 、更には、半減期が極めて長く、他の短寿命金属イオン成分から分離することが可能になれば、廃棄貯蔵量全体の大幅な削減を可能とし、経済性に大きく寄与する Sr ・ Cs など種々の金属イオンが含まれている。核燃料廃液は見方を変えれば金属資源の宝庫とも言える。これら金属イオンの選択的抽出、分離を可能にし、原子力発電全体の経済性に寄与し、放射性廃棄物の隔離・保存法が抱える困難な問題の解決に向けて新しい可能性を切り拓くことは重要な科学的研究課題である。従来核燃料サイクルとしてそれら物質の分離・濃縮・循環法は一応確立されてはいるが、科学技術のダイナミックな進展に伴って、新しい視点からより経済的、より効率的な方法を常に見直しながら進むことは極めて重要である。特に多様な専門分野からの視点を大胆に採り入れ、色々な角度から総合的な科学的研究によって可能性とその正しい評価を下すことは重要である。

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. 研究経過と方法

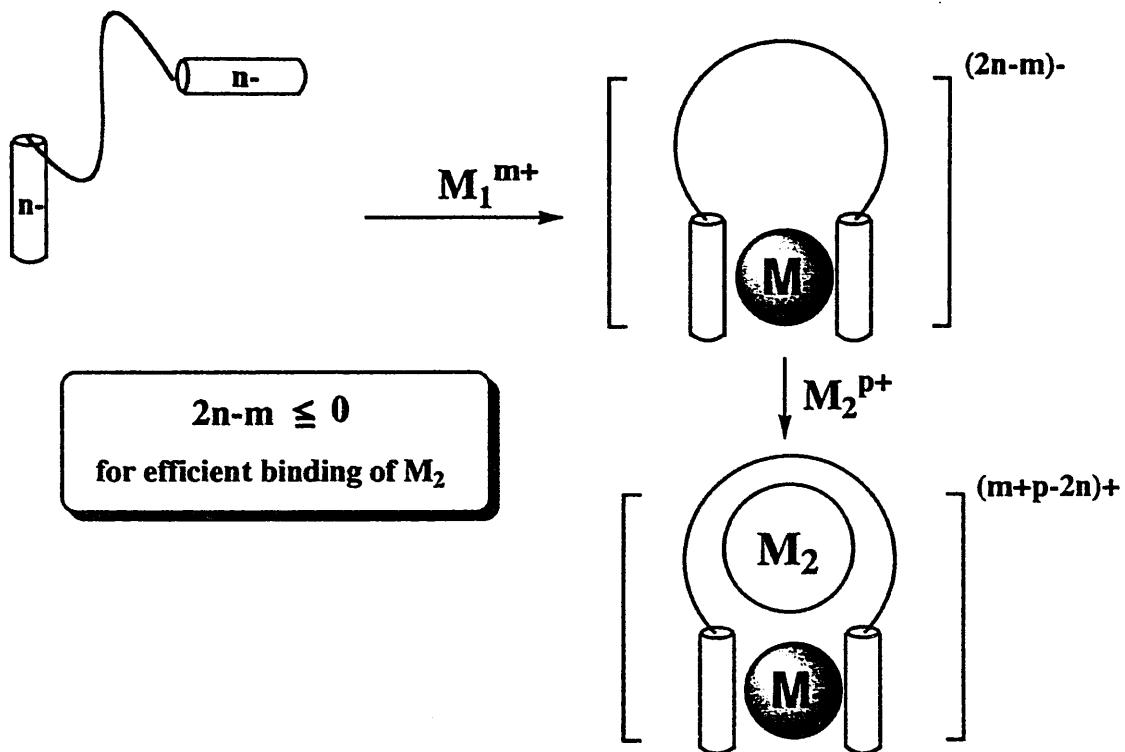
金属イオンの選択的抽出、分子認識の概念を発展させ、より一般的なホストゲストの化学から、さらには超分子科学へつながる発展の路を切り開いたクラウンエーテルの化学の指導原理は“前組織化法”¹⁾であり、この原理に則り実に5千を優に越えるクラウンエーテルが種々の研究者により合成されてきた。²⁾

本研究ではそのルートを単に後追いするのではなく、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、困難な合成をものともせず化学結合だけを用いて達成する強引な方法ではなく、化学合成を極力省略し、できるだけ容易に、従つ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。その概念図を図1に模式的に示した。

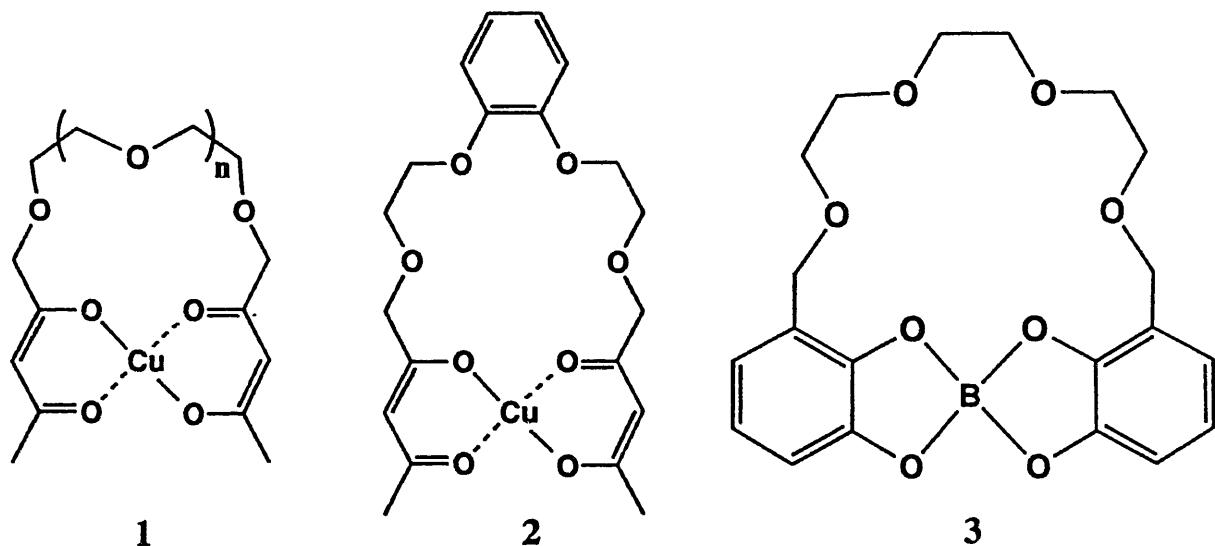
その結果、オリゴエーテル鎖の両端にβ-ジケトンを有する化合物を合成することにより、Cu(II)を始めとする種々の遷移金属イオンを用いて組織化し、大環状クラウン環状構造を有するホスト錯体（例えば1, 2）に組織化することが可能であることを示した。この金属組織化ホスト錯体はアルカリ、アルカリ土類金属イオンの抽出に対して極めて有効であり、高い金属イオン選択性を示した。中でもカリウム、ストロンチウムイオンに対し強い捕捉力と高い選択性を示すを見出した。この金属組織化ホスト錯体の構造を最終的にX線構造解析によって確認することにより、提案原理に従った組織化を最終的に実証すると共に、強い捕捉能の原因がアニオン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。^{3c)}

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、本課題遂行者の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くより強い捕捉力を生み出すことができ、金属組織化ホストは従来のクラウンエーテルに較べより高い捕捉・抽出能を付与できることが見い出された。

Principle of Metal-Organization



Examples of Ligands Prepared



JACS(1992)

JACS(1995)

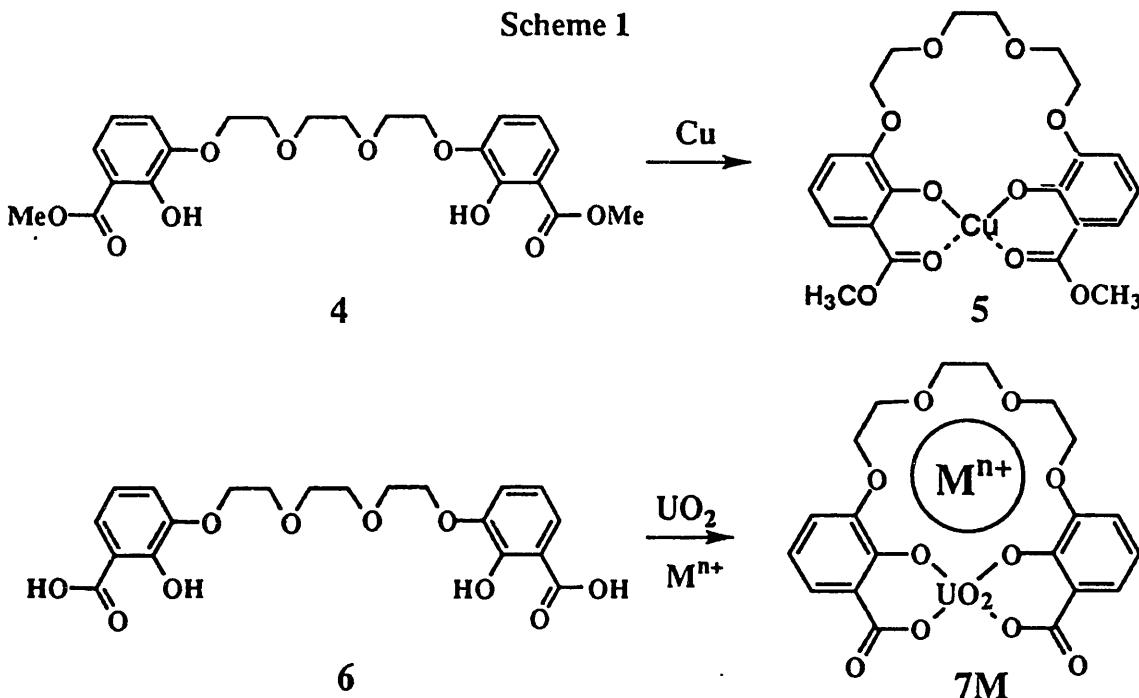
Angew. Chem. Int. Ed. (1991)

図1 アニオン鎖状化合物を遷移金属イオンを用いて擬クラウンホストに組織化する原理と合成化合物例

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發揮するものと期待される。既に本課題遂行者は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（化合物3）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、昨年度合成したサリチル酸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。2つのサリチル酸は4つのマイナス電荷を供給することができ、その広範な遷移金属イオンに対する強い配位化合物形成能を利用して2価の遷移金属を用いて組織化して擬クラウン環を構成させると、生成するアート型錯体は全体として2つのマイナス電荷を有することとなる。従って生成するホスト錯体はジアニオン配位子場として、2価以上のカチオンを強力に捕捉することが可能になると思われる。これはストロンチウム、ランタニド、アクチニドの捕捉に最も適したホスト環境となり得る（Scheme 1）。なおサリチル酸はカテコールと異なり酸化耐性は抜群に優れていると予測していたが、事実種々の金属イオンとの捕捉実験を行うに何らの支障もなかった。

Scheme 1



7Ca(M = Ca), 7Sr(M = Sr), 7Ba(M = Ba), 7Na(M = 2Na), 7K(M = 2K)

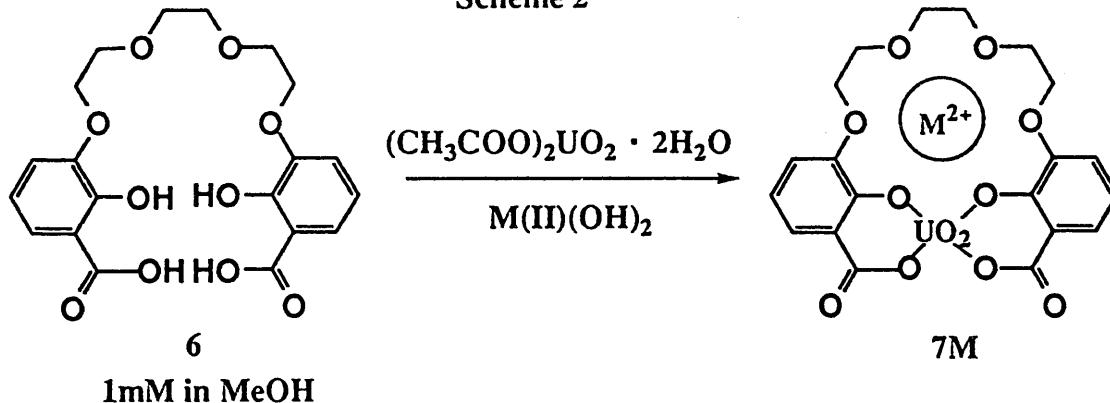
7Cs(M = 2Cs), 7Et(M = 2Et4N), 7UO(M = UO₂)

3 研究結果⁵⁾

3. 1 サリチル酸のウラニルによる組織化反応

ビス(サリチル酸)ポリエーテルプレホストをウラニルイオンを用いてビス(サリチラート)大環状配位子へ組織化する方法については既に昨年報告した。しかしプレホストからホスト錯体を得る反応の再現性が乏しかったので、この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(Scheme 2)という興味深い知見を見いだし、これによって再現性の良い組織化法を確立したので、ここに昨年度の訂正を含めて改めて報告する。

Scheme 2



3. 1. 1 アルカリ土類金属イオンを用いる組織化

鎖状配位子の両末端に位置する2つのサリチル酸を遷移金属を用いて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。これはウラニルイオンが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存在するかと思われる最適の金属イオンであるからである。

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図2に示した。6の $\lambda_{\text{max}}=317\text{nm}$ 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。

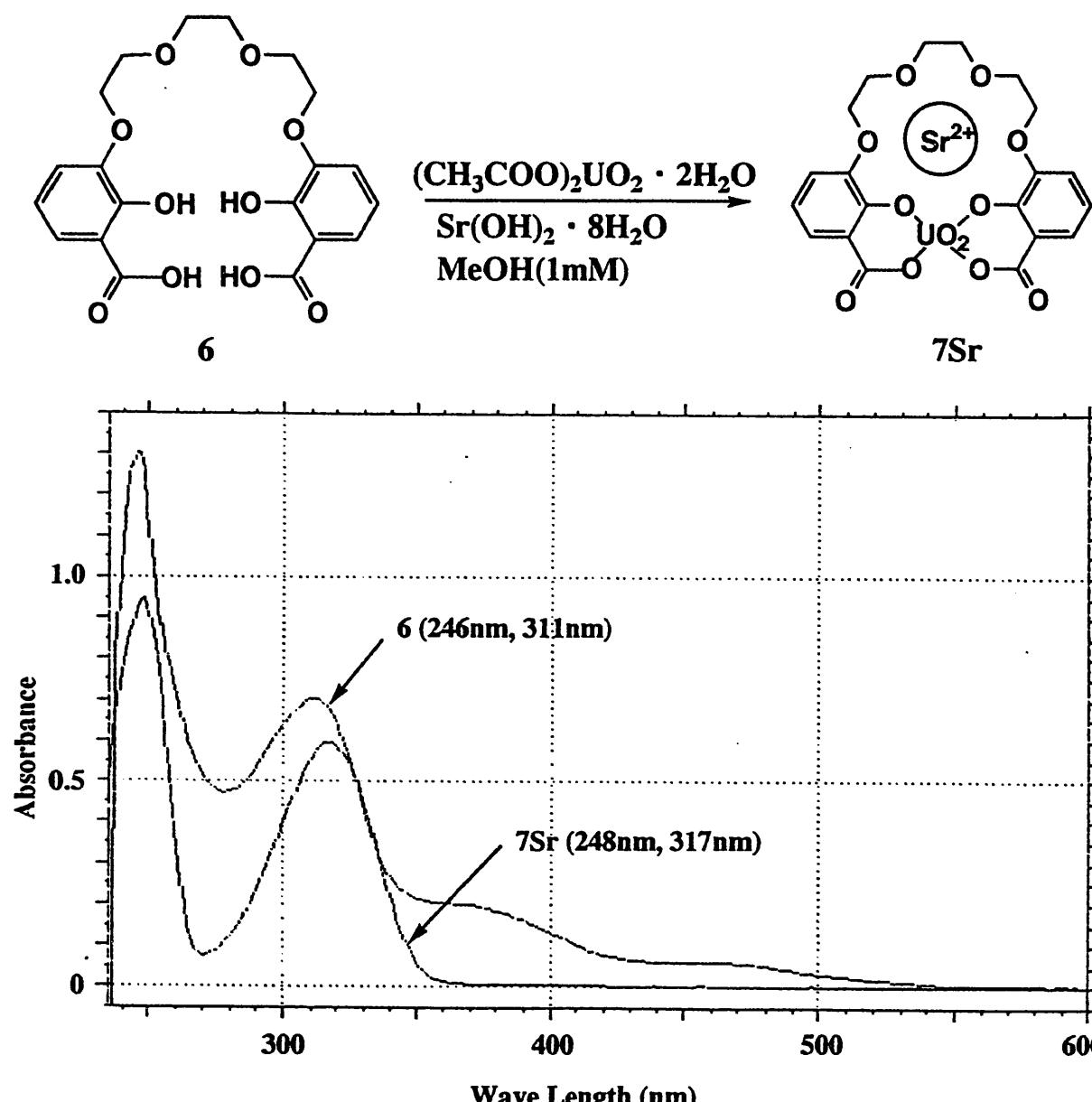


図2 水酸化ストロンチウムを用いて6の錯形成を試みた場合の
UVスペクトルの変化 (MeOH中)

図3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。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

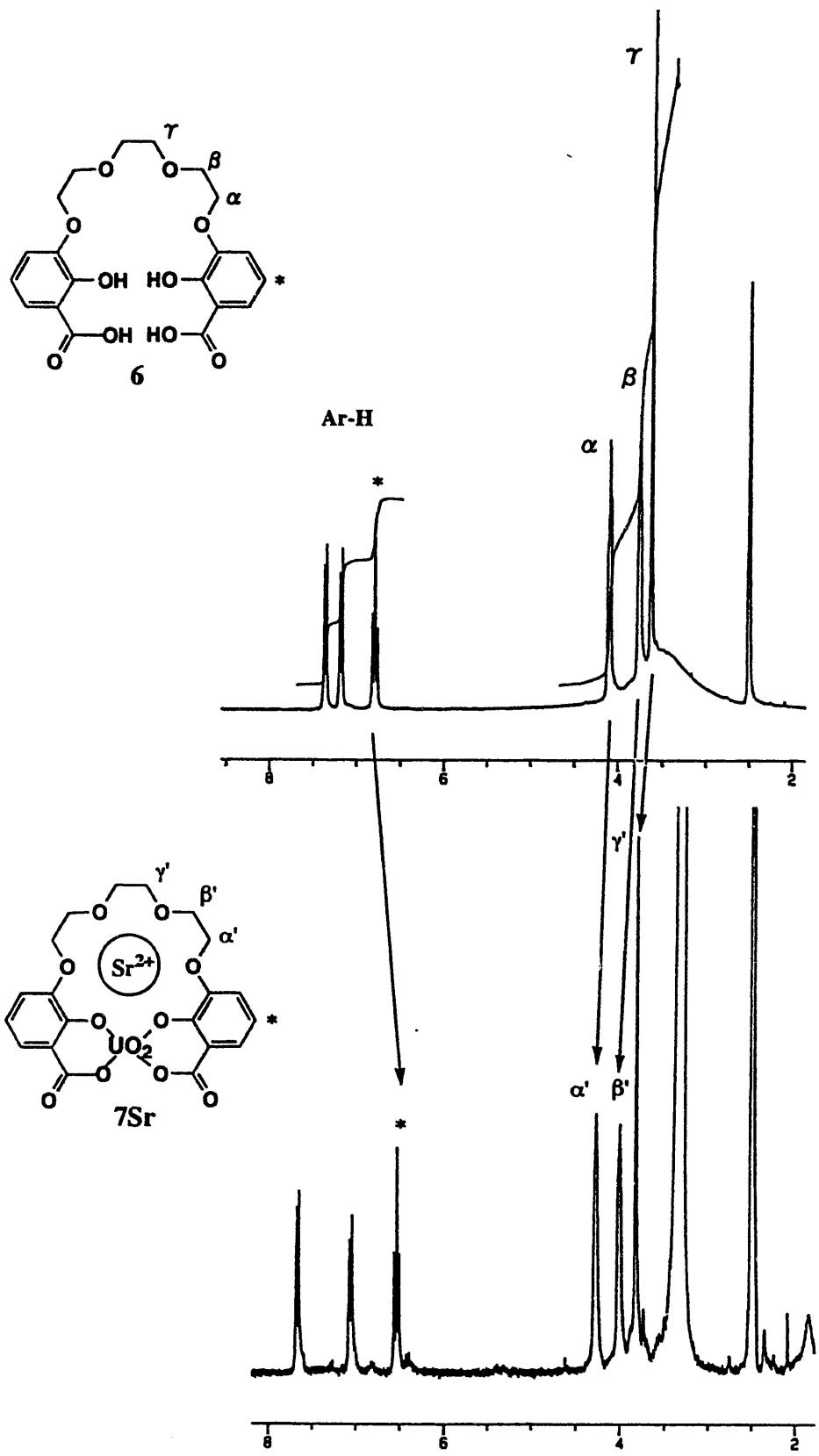
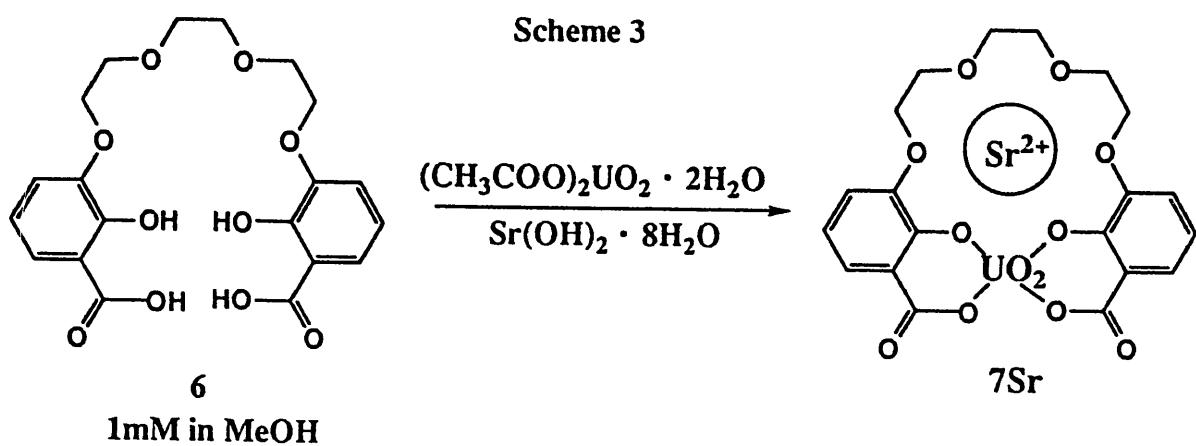


図3 水酸化ストロンチウムを用いて錯形成させた生成物とプレホスト 6 のNMRスペクトルの比較 (DMSO-d₆中, 25°C)

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。(Scheme 3)



また、アルカリ土類金属水酸化物として、水酸化カルシウム、水酸化バリウムを用いて、同様の錯形成反応を行ったところ、UVスペクトルにおいては、何れの場合も水酸化ストロンチウムを用いた時とよく似た、しかし用いたアルカリ土類金属種によって異なるスペクトル変化が観測され、錯形成が確認された。(図4)

水酸化バリウムを用いて錯形成を行って得られた錯体の¹H-NMRスペクトル(図5, DMSO-d6中)は、芳香核部分、ポリエーテル部分とともにプロードニングが起こった。そこで、低温測定を可能とすべく、溶媒をDMSO-d6とDMF-d7の混合溶媒(4:1)とし、0°Cで測定したところ、シグナルは2種類に分裂した。従って本反応で得られた生成物が2種類の混合物であり、室温ではNMR時間スケールでゆっくりとした交換の起こっていることが示唆された。この低温で分離した系に過塩素酸バリウムを加えたところ、図中低磁場側の*部分のピークの割合が増加し、一方酢酸ウラニルを加えると、高磁場側の**部分のピークの割合が増加することが認められた。このことから、空孔内にBaイオンを取り込んだ期待生成物7Ba (NMRスペクトルは低磁場側のピークに対応)の他に、ウラニル自身を取り込んだ7UO (NMRスペクトルは高磁場側のピークに対応)が存在していることが示唆された。

アルカリ成分として水酸化カルシウムを用いた場合も、水酸化バリウムを用いた時と同様、生成物の¹H-NMRスペクトルには2種類の錯体の生成が認められ、このうち1つは水酸化バリウムを用いた場合に混在した7UOであった。この系に塩化カルシウムを加えると、7UO以外のシグナル成分の割合が増加したことから、カルシウムを用いた場合もバリウムの場合と同様、ウラニルイオンが組織化した擬クラウン空孔内にウラニルイオン自体を取り込んだ錯体7UOの生成を伴った錯形成が進行したものと考えられる。(Scheme 4)

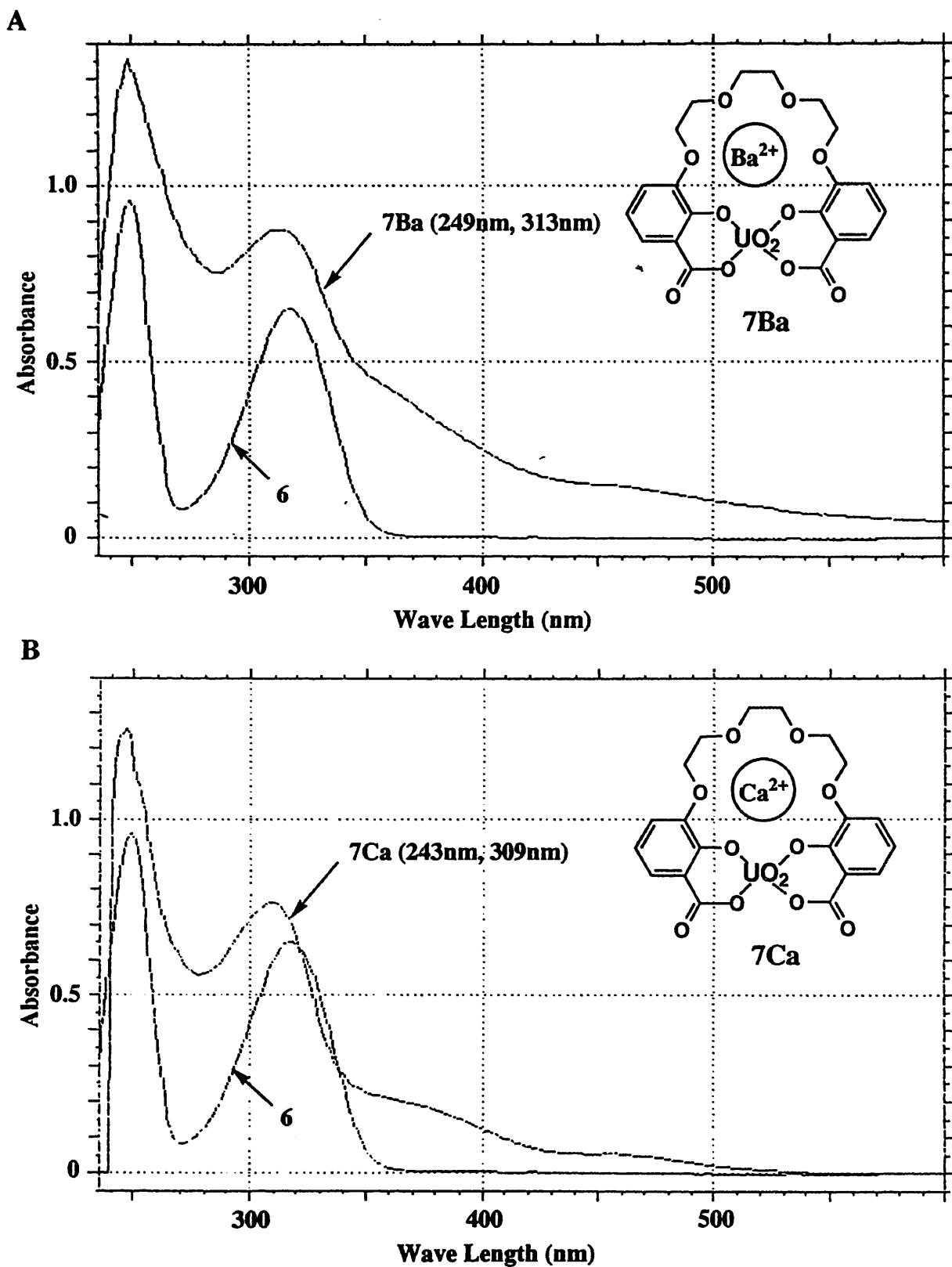
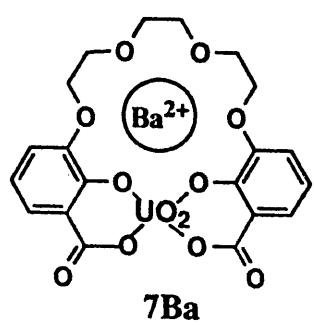
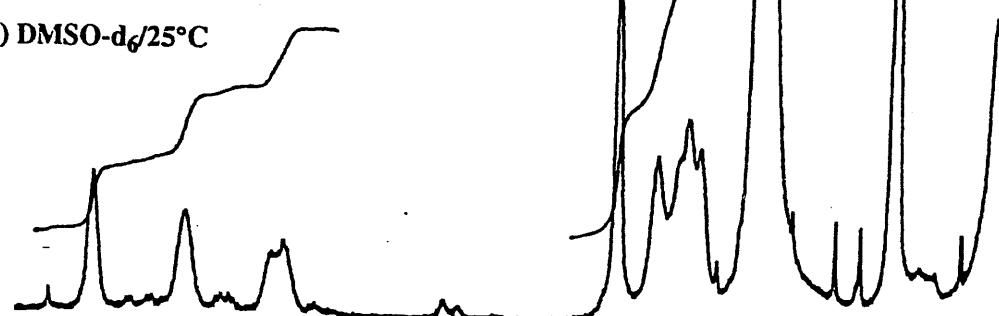


図4 6を水酸化バリウム(A)と水酸化カルシウム(B)を用いて錯形成させた場合のUVスペクトルの変化(MeOH中)



A) DMSO-d₆/25°C



B) DMSO-d₆/DMF-d₇/25°C

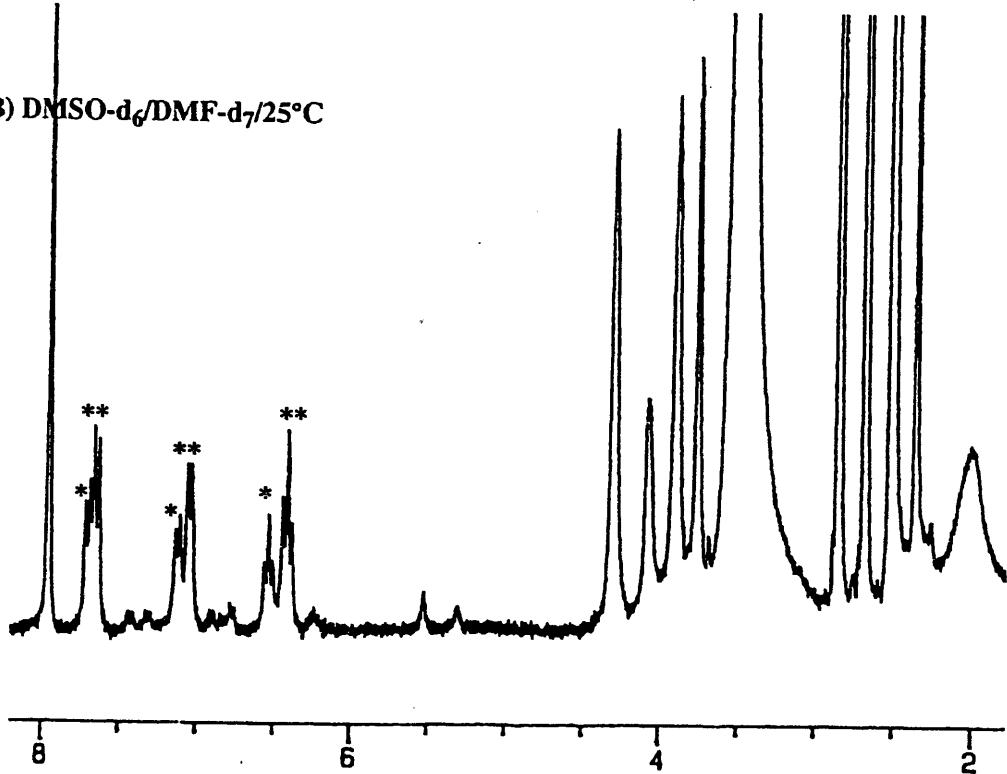
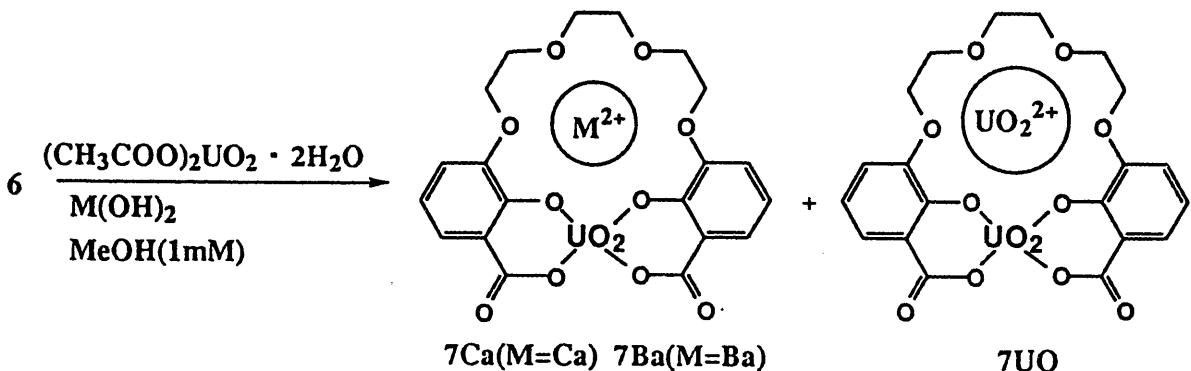


図5 水酸化バリウムを用いて得られた錯体のNMRスペクトル
A)DMSO-d₆, 25°C, B)DMSO-d₆/DMF-d₇(4/1), 0°C

Scheme 4



ウラニルはプレホストに対して当量しか用いていないにも拘わらず、このようにウラニル自身が取り込まれた錯体を与え、またアルカリ土類金属の違いによって錯形成の様子が異なってくる原因是、ウラニルが組織化した空孔がウラニルイオンに対して強い取り込み能を有し、アルカリ土類金属イオンを排除しても取り込まれ易いものと考えられる。空孔にフィットするストロンチウムは、擬クラウン環との平衡定数が大きいため、NMRレベルでは認識できないほどのウラニル錯体した複製しないが、空孔径より小さいカルシウム、あるいは空孔をはみ出るバリウムは錯体形成定数が小さく、より多量の 7UO を生成する。更にアルカリ成分を加えた際、プレホスト 6 の一部が沈殿する傾向が認められることから、ウラニルが 6 に対し過剰に存在する状態となるため、空孔の中に取り込まれる金属としてより多くのウラニルイオンを取り込んだ錯体を与えるやすいものと考えられる。

3. 1. 2 アルカリ金属イオンを用いる組織化

さらにアルカリ成分として、 6 に対して4当量のアルカリ金属水酸化物（上記で2価のアルカリ土類金属水酸化物を用いる場合は2当量を使用）を用いた錯形成も検討した。水酸化ナトリウムを用いた場合、ストロンチウムの場合と同じく錯形成は定量的に進行したが、水酸化カリウムを用いた場合は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて 6 のテトラアニオン種（図中*を記したピーク）の生成も確認され、分子内で錯化し擬クラウン環を与える反応は不完全にしか進行しなかった。また、水酸化セシウム、水酸化テトラエチルアンモニウムなど擬クラウン環の大きさより大きいアルカリ金属イオンを用いた場合は、それぞれの1価アルカリ金属イオンを擬クラウン環内に取り込んだ錯体より 6 のテトラアニオン種が主生成物であった（図7）。このように、 6 のウラニルを用いた組織化は、擬クラウン環内に取り込まれる金属イオンの大きさが重要な因子であり、適合した場合にはほぼ定量的に擬クラウン環に組織化されるが、適合しない場合はウラニルを取り込んだ環化体を与えるかテトラアニオン種を与える、錯形成に典型的金属のテンプレート効果が作用していることが示された。

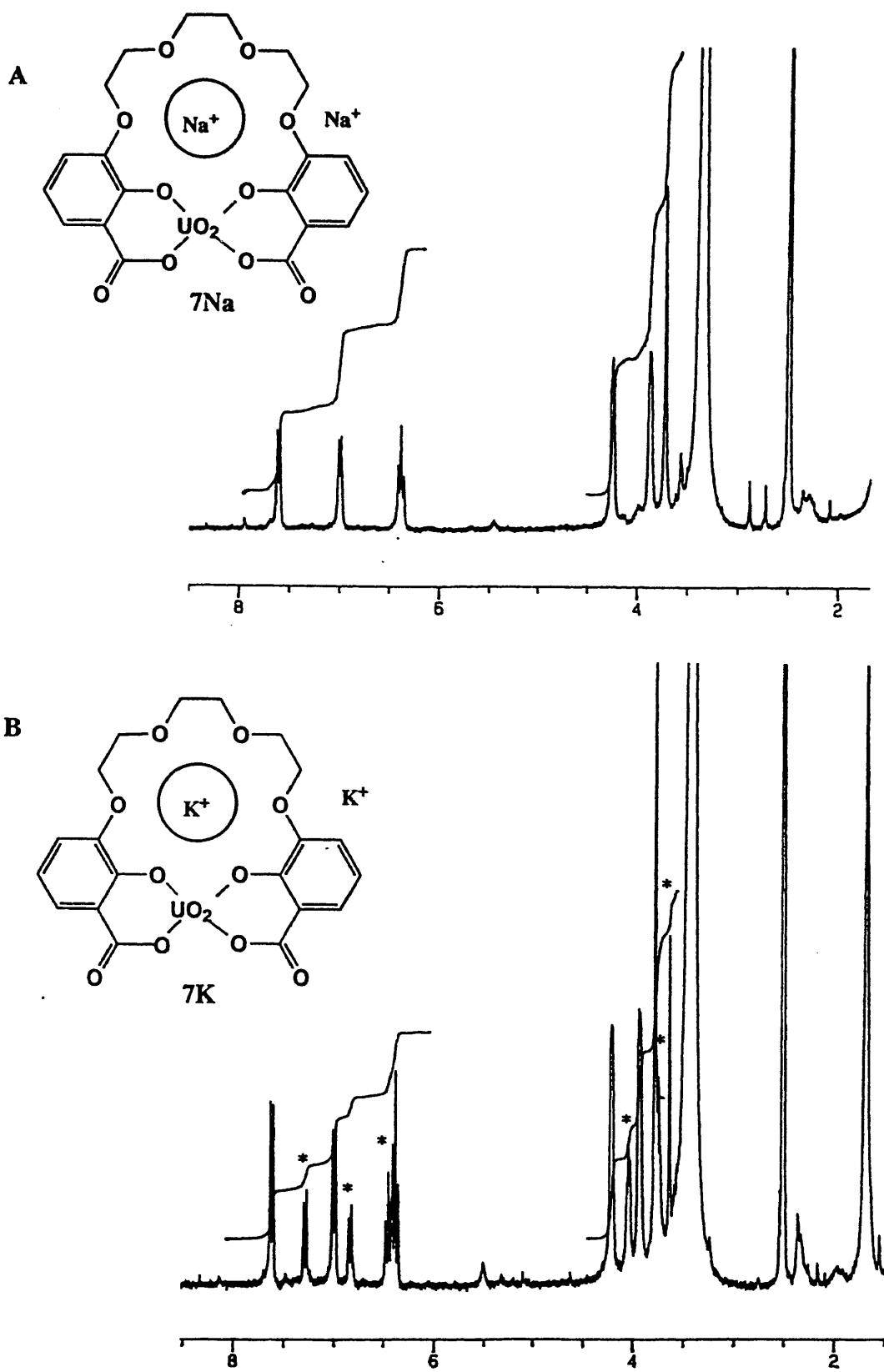


図6 アルカリ成分として水酸化ナトリウム(A), 水酸化カリウム(B)を用いて錯化させた場合のNMRスペクトルの変化
(DMSO-d₆中, 25°C, *は(6-4H)⁴に帰属)

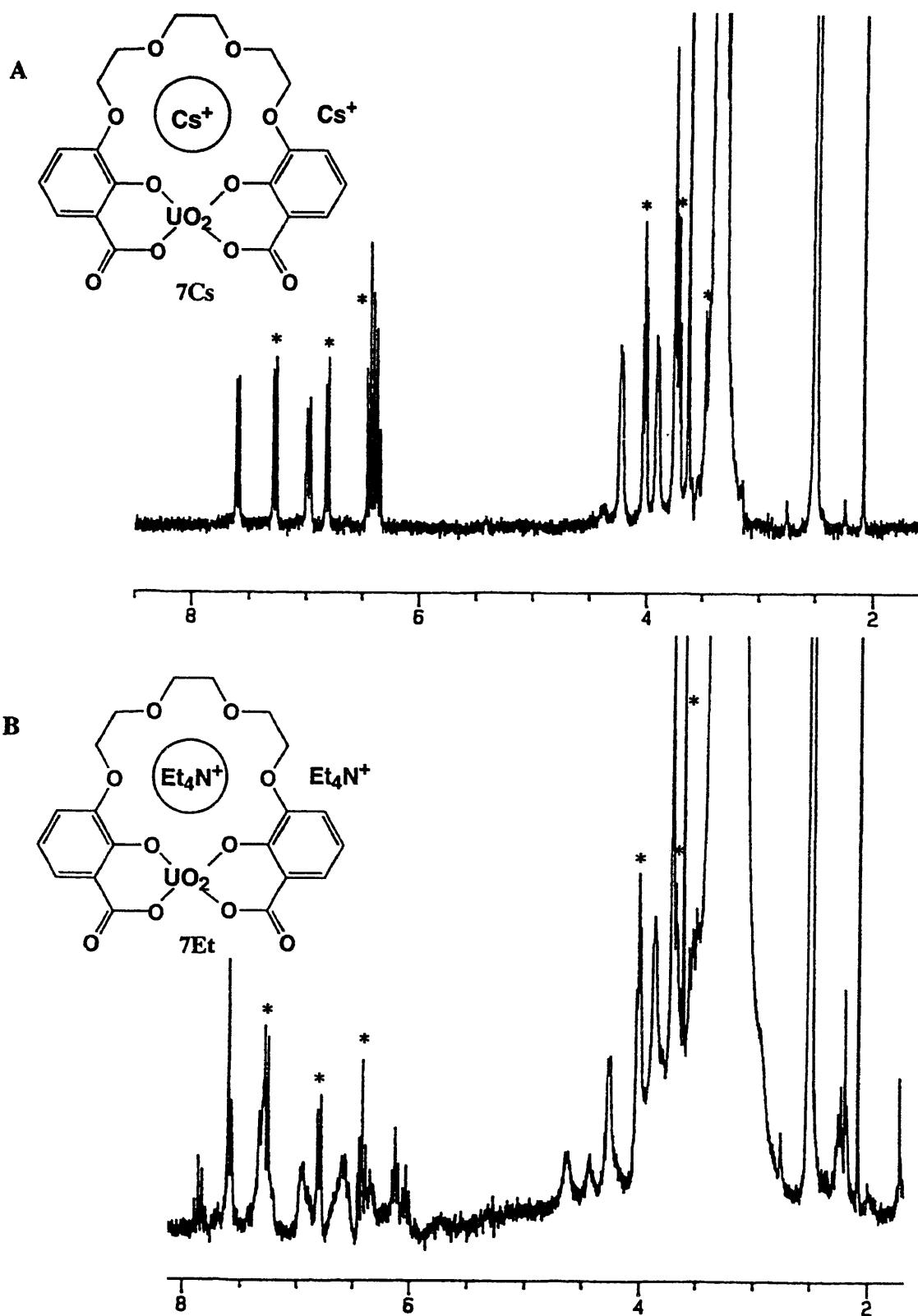


図7 アルカリ成分として水酸化セシウム(A), 水酸化テトラエチルアンモニウム(B)を用いて錯化させた場合のNMRスペクトルの変化
(DMSO-d₆中, 25°C, *は(6-4H)⁴⁻に帰属)

表1にプレホスト6およびこれらのウラニル錯体のポリエーテル部分の化学シフトをまとめて示した。これを詳しく観察することにより錯体構造に関して興味ある知見が得られた。まず擬クラウン環内に電荷の大きい2価金属が取り込まれた時の方が1価の場合よりもポリエーテル部分の H_{α} , H_{β} , H_{γ} のいずれもプロトンも低磁場にシフトし、ポリエーテルと擬クラウン環内のカチオン種との静電相互作用が明らかに認められ、それは値数が大きいほど大きい。また、大きなストロンチウム、バリウム錯体に較べカルシウム錯体のは、 H_{α} プロトンのみは大きく低磁場シフトを受けるが、 H_{β} , H_{γ} プロトンの低磁場シフトは小さい。同様により大きなカリウム錯体とトリウム錯体の化学シフトも同様な関係が認められ、ナトリウム錯体の H_{α} プロトンの低磁場シフトは大きいが、 H_{β} , H_{γ} プロトンの低磁場シフトは小さい。このことはより小さなカルシウム、ナトリウムイオンは擬クラウン環の中心位置よりも、静電相互作用に有利なフェノラートアニオン側に近づいていることを示している。これらの結果は6とウラニルの分子内錯化によるアルカリ、アルカリ土類金属イオンの協同捕捉を強力に支持し、明確な構造的知見を提供している。

表1 6及び6のウラニル組織体の空孔内にカチオンを取り込んだ錯体の
ポリエーテル部分の化学シフト(ppm)

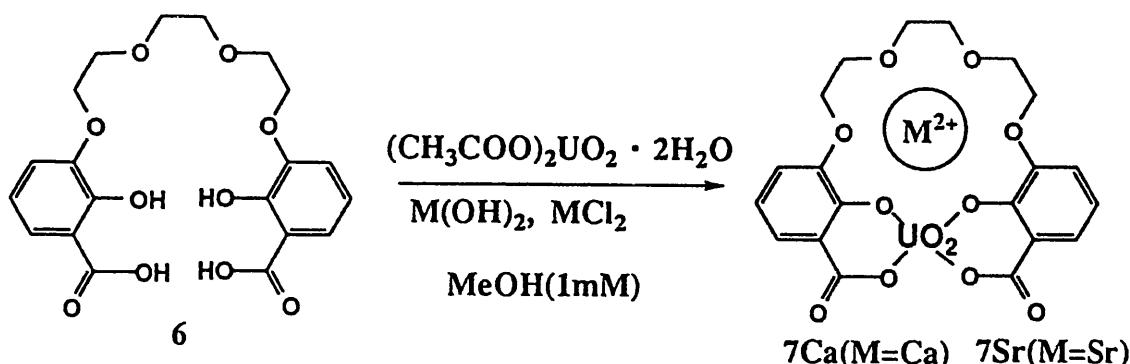
cation	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
none (=6)	4.10	3.76	3.63
Ca^{2+}	4.36 (0.26)	3.94 (0.18)	3.82 (0.19)
Sr^{2+}	4.28 (0.18)	4.01 (0.25)	3.82 (0.19)
Ba^{2+}	4.29 (0.19)	4.00 (0.24)	3.82 (0.19)
Na^+	4.25 (0.15)	3.88 (0.12)	3.73 (0.10)
K^+	4.21 (0.11)	3.94 (0.18)	3.78 (0.15)

括弧内の値は6からのシフト値(ppm)

3. 1. 3 金属組織化ホスト錯体の単離

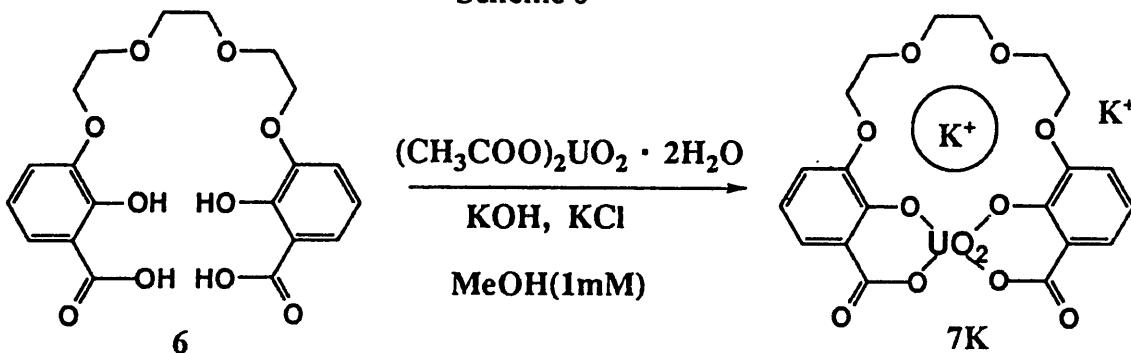
以上の結果を踏まえ、種々のアルカリ、アルカリ土類金属イオンを擬クラウン環に取り込んだ錯体を收率よく調製する方法の確立を検討した。その結果テンプレートとして働くアルカリ、アルカリ土類金属イオンを過剰に用いてウラニルとの競争を有利に進めることにより、これら金属イオンを取り込んだ錯体が收率よく得られることを見いだした。例を 7Ca , 7Sr について示す。 6 の1mMメタノール溶液に酢酸ウラニルと水酸化ストロンチウムあるいは水酸化カルシウムを加えた後、さらに過剰の塩化ストロンチウムあるいは塩化カルシウムを加えて錯形成し、過剰の塩を水で洗うことにより精製したところ、 $^1\text{H-NMR}$ において 7Ca , 7Sr のみのスペクトルが得られた。(図8)また、この 7Sr のFAB-MSスペクトルは分子イオンピーク ($6 - 4\text{H} + \text{UO}_2 + \text{Sr} + 1 = 777$)を与える、プレホストと組織化金属イオンウラニルならびにテンプレートとして取り込まれたストロンチウムを含んでいることが支持された(Scheme 5)。

Scheme 5



またアルカリ金属イオン成分として水酸化カリウムを用いた錯形成においても、大過剰の塩化カリウムを加えることにより、カリウムを空孔内に取り込んだ形での錯形成を行うことができた(Scheme 6)。この場合2個めのカリウム金属イオンは生成したホスト-ゲスト錯体の電荷を中和するために環の外側に位置するものと考えられる。得られたカリウム錯体のNMRスペクトルを図9に示した。

Scheme 6



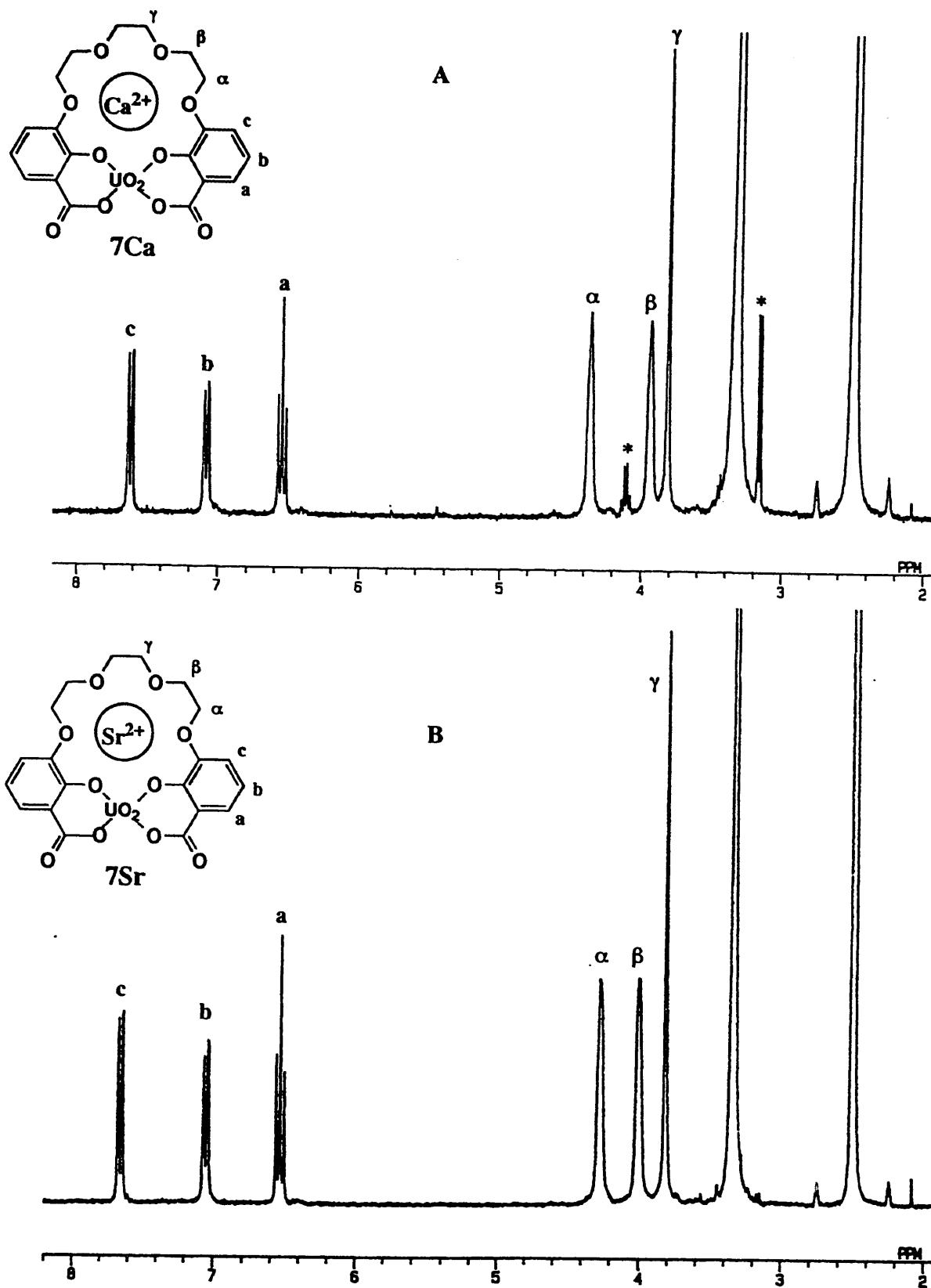


図8 カルシウム錯体7Ca (A) とストロンチウム錯体7Sr (B) の
NMRスペクトル (DMSO-d₆中, *はMeOHに由来)

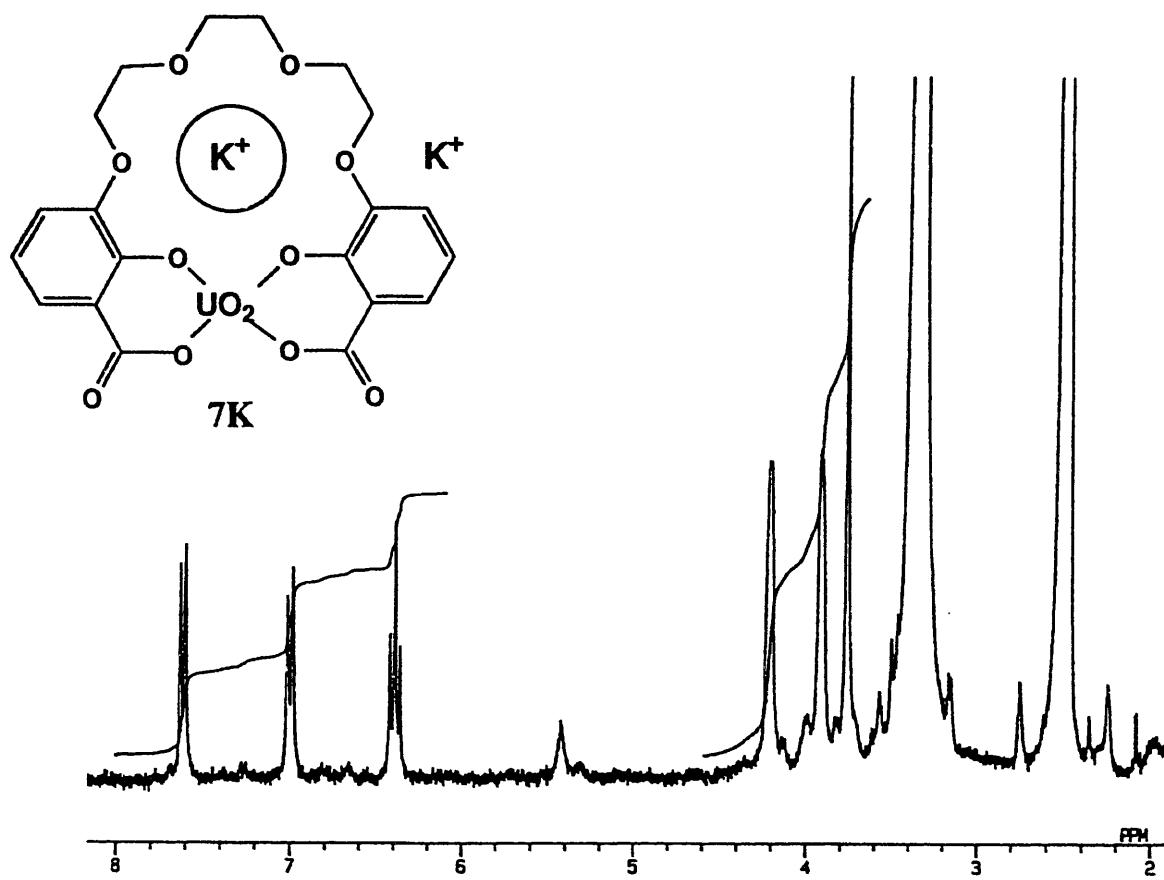


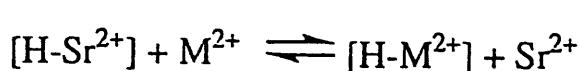
図9 カリウム錯体**7K**のNMRスペクトル (DMSO-d₆)

3. 2 ホスト錯体のイオン捕捉能

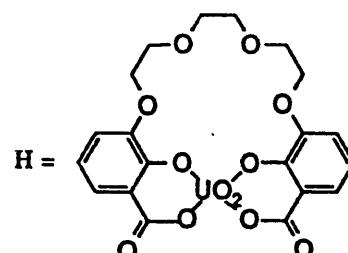
3. 2. 1 アルカリ土類金属イオンに対する捕捉能

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。

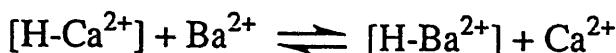
方法はストロンチウム錯体に対するNMR滴定法を用いた。即ち⁷SrのDMSO-d6溶液中にストロンチウム以外の金属塩を加えて行き、NMRスペクトルを測定した。金属イオンを取り込んだ各NMRスペクトルは一般的に異なるので、これらスペクトルの積分比から⁷Srと滴定した金属イオンが擬クラウン環内に取り込まれた錯体との比を求め、これにより錯体の安定性を評価した。



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



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。



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

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

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となつた(図10)。このことは⁷Srは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当量添加時のスペクトルを図10C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。

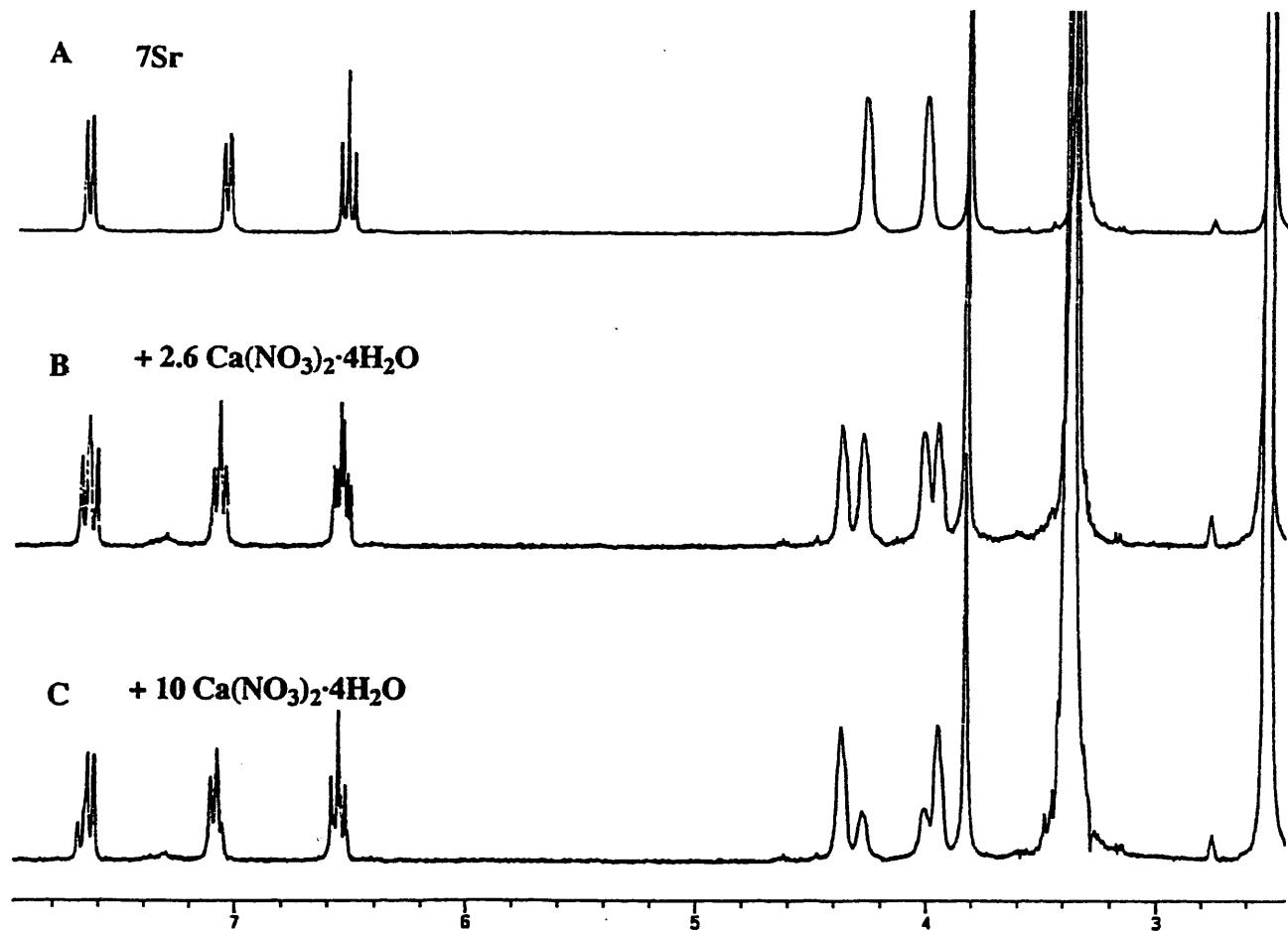
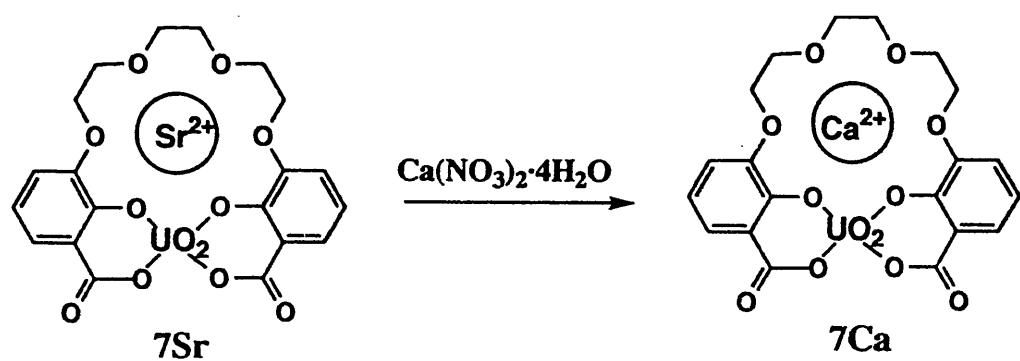


図10 ストロンチウム錯体7Srに対し $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて滴定した場合のNMRスペクトルの変化 (DMSO-d6)

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にするためには2当量のバリウムの添加が必要であった(図11B)。このことはカルシウム錯体 7Ca はバリウム錯体 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際のスペクトルを図11Cに示したが約90%バリウム錯体に変化している。

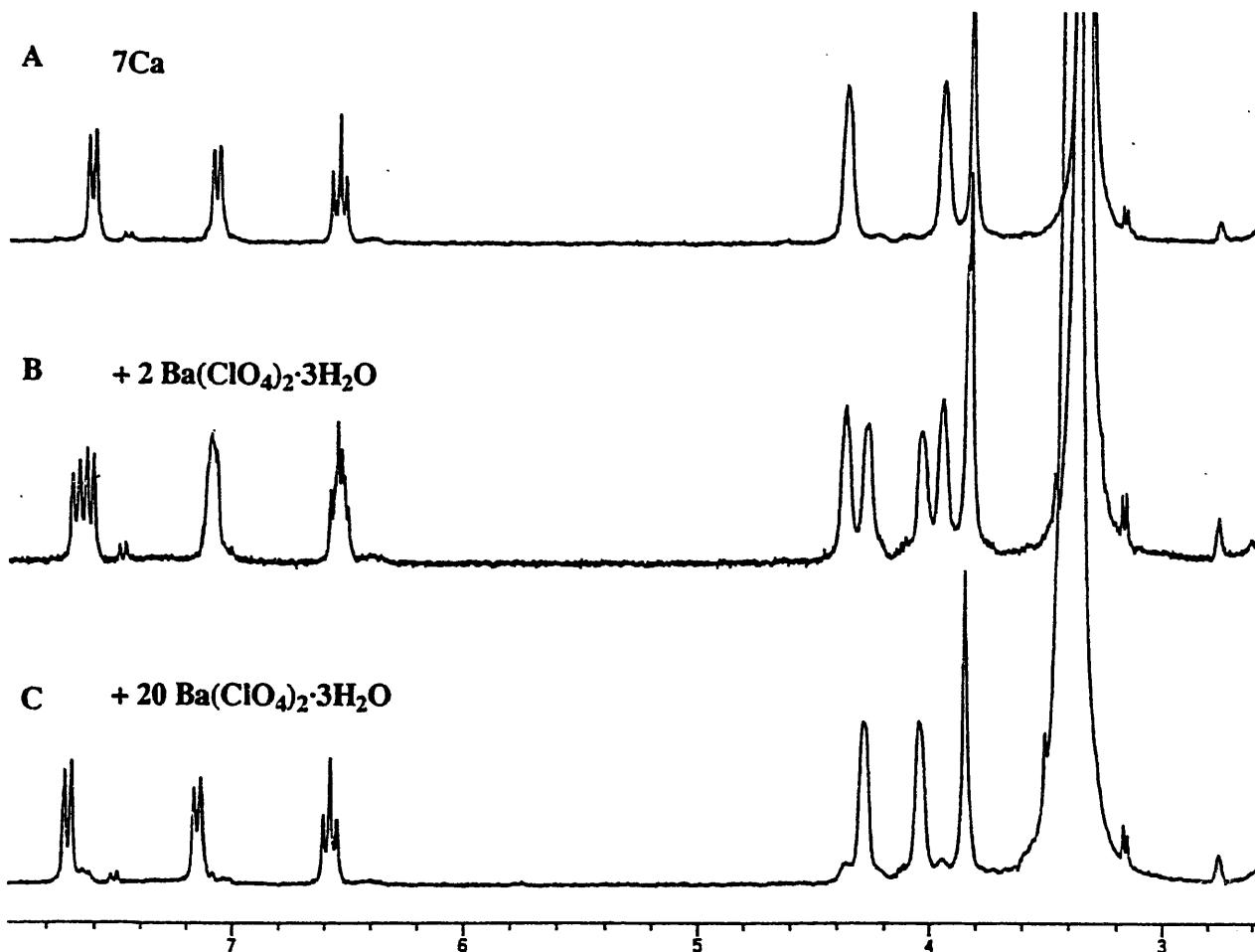
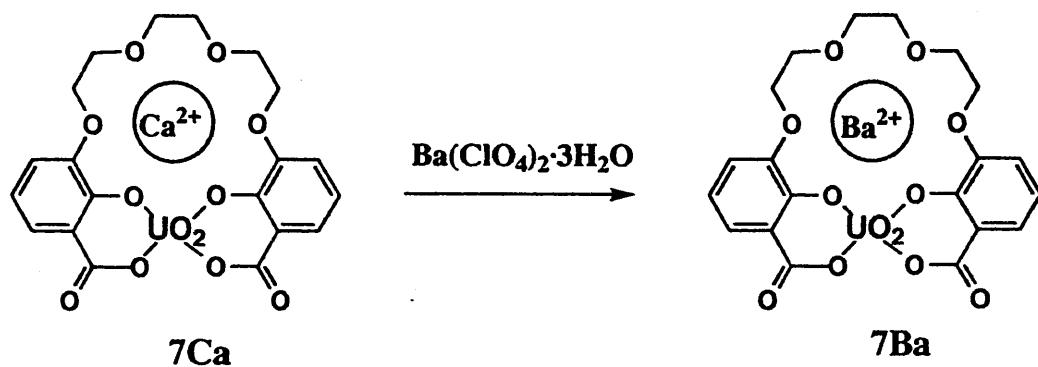


図11 カルシウム錯体 7Ca に対し $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いて滴定した場合
のNMRスペクトルの変化 (DMSO-d6)

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図12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 [$K(Ca^{2+}/Sr^{2+}) = 0.2$, $K(Mg^{2+}/Sr^{2+}) = 0.0011$, $K(Ca^{2+}/Ba^{2+}) = 3$]を用いて計算した理論曲線である。この交換平衡定数からアルカリ土類金属イオンの相対安定性を評価した結果を表2にまとめて示した。

表2 6のウラニル組織体によるアルカリ土類金属イオンの相対平衡定数

M ²⁺	Krel
Mg ²⁺	1/900
Ca ²⁺	1/5
Sr ²⁺	1
Ba ²⁺	1/15

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。

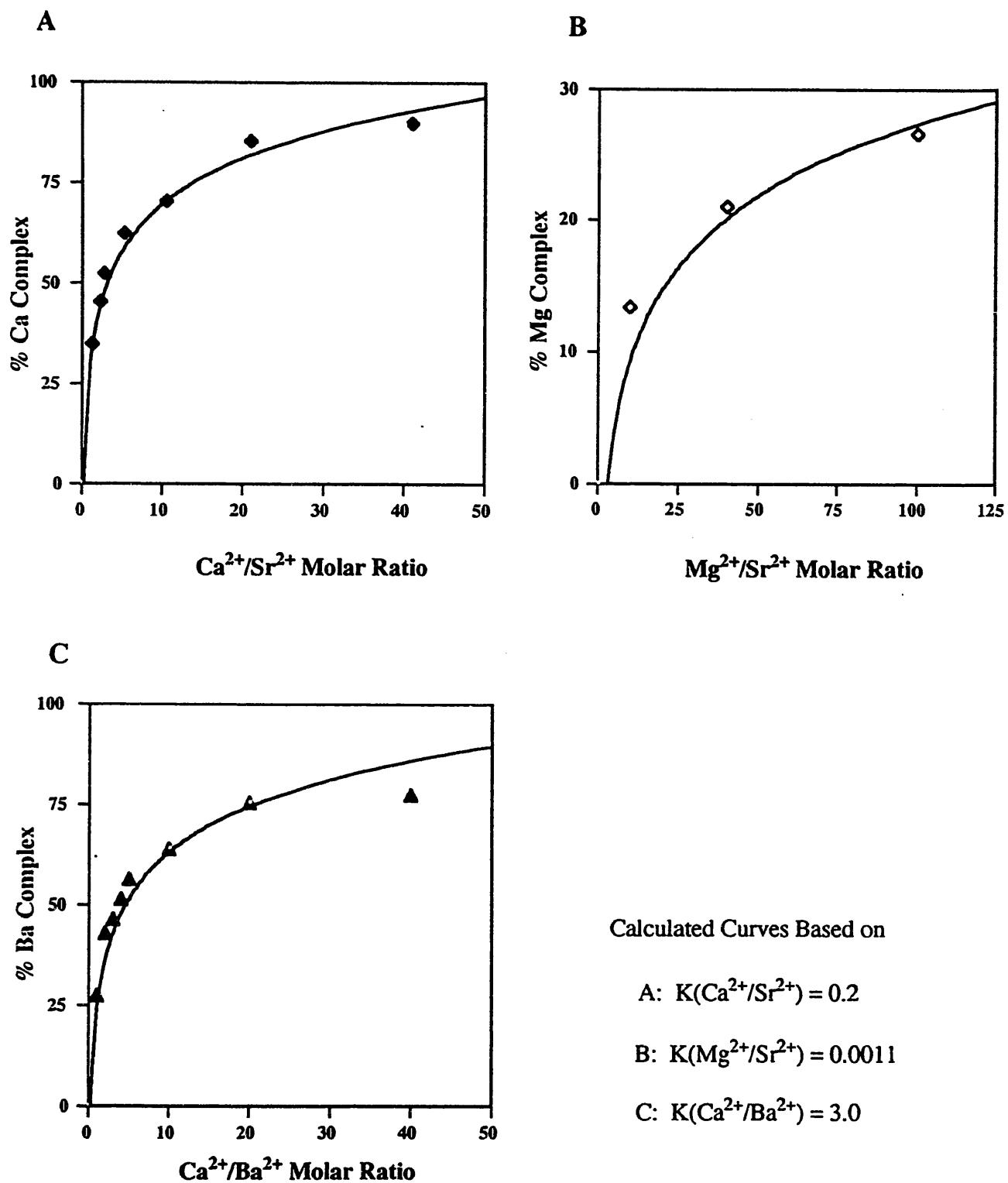


図12 アルカリ土類金属イオンを用いた滴定の実測値と計算曲線
(A: Ca²⁺/Sr²⁺, B:Mg²⁺/Sr²⁺, C:Ca²⁺/Ba²⁺)

3. 2. 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（図中*で示した）が多く認められた（図13）。図14に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を示した。これにより、 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倍の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。

ストロンチウムのイオン半径 r は約1.18 Åであり、これはナトリウム($r=1.02 \text{ \AA}$), カリウムのイオン半径($r=1.33 \text{ \AA}$)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。

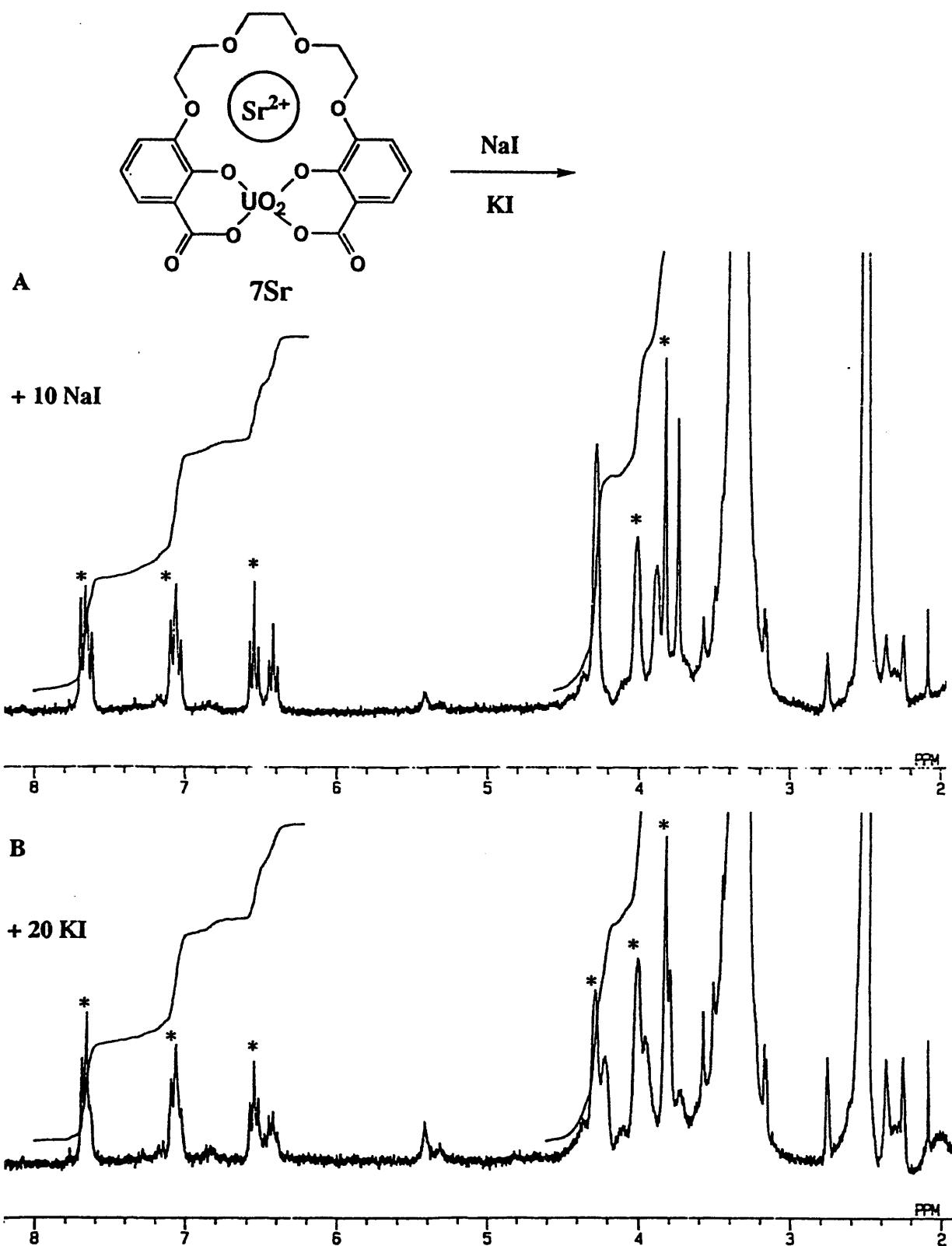


図13 ストロンチウム錯体**7Sr**のアルカリ金属イオンとの交換反応
(A: 10equiv. NaI, B: 20equiv. KI共存下)

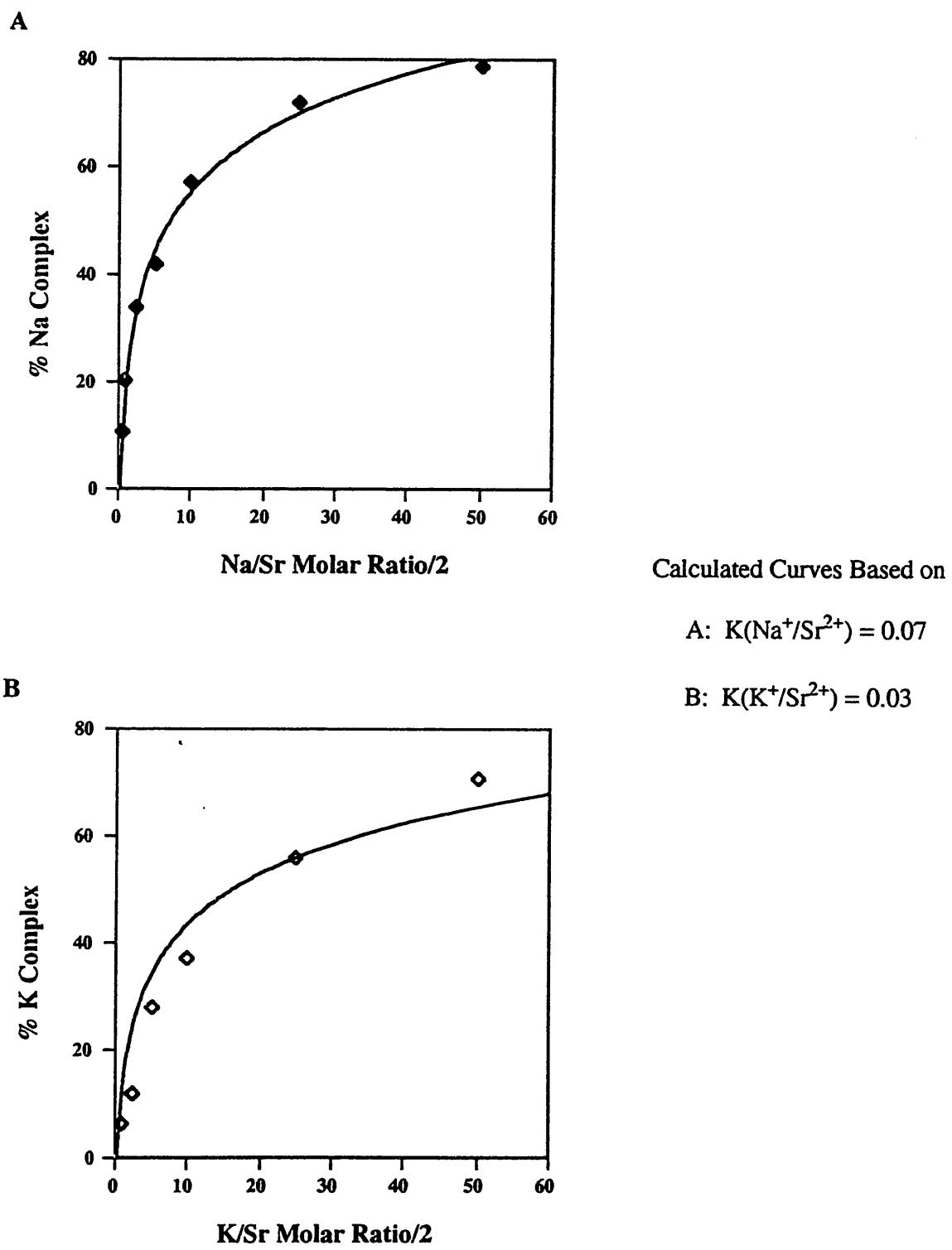


図14 アルカリ金属イオンを用いた滴定の実測値と計算曲線
(A: Na^+/Sr^{2+} , B: K^+/Sr^{2+})

3. 2. 3 ランタニド、アクチニド金属イオンに対する捕捉能

^{7}Sr を硝酸ウラニルを用いて滴定した結果を図15に示した。◆は測定点で実線は置換平衡定数の理論曲線を表す。また図16に1当量の硝酸ウラニルを加えた時のNMRスペクトルを示したが、 ^{7}Sr 対 $^{7}\text{UO}_2$ の比はこのとき約1対5となりウラニルイオンがストロンチウムに対してはるかに強力にウラニル組織化ホストに捕捉されたことが分かった。この結果、相対安定性は $K(\text{UO}_2^{2+}/\text{Sr}^{2+}) = 30$ と評価された。この結果は、カルシウムまたはバリウムを用いて錯形成を行った際に、ホストの沈殿に基づく小過剰のウラニルの存在によってもウラニル錯体 $^{7}\text{UO}_2$ の生成を伴った結果ともよく対応している。イオンの大きさから考えると、ウラニルはカルシウムとほぼ同程度であり、NMRスペクトルからもカルシウムやナトリウムと同じく、環の中心に位置するよりフェノラートアニオン側に寄って環内に取り込まれていることが確認されている。環口径に一致するストロンチウムよりもホストとの親和性が高いのは、ウラニルイオンの構造的特徴に基づくものと考えられる。即ちウラニルイオンは球対称ではなく、6価のウランを2つの形式的に2マイナスの電荷を有する酸素原子と結合することによって全体の価数を2価としているもので、ウラン原子上には+2以上のより高い正電荷を有していると考えられる。従って2価以上の電荷を有するイオンとのクーロン相互作用が働いていると考えると、高いウラニル捕捉能は合理的に理解することができる。

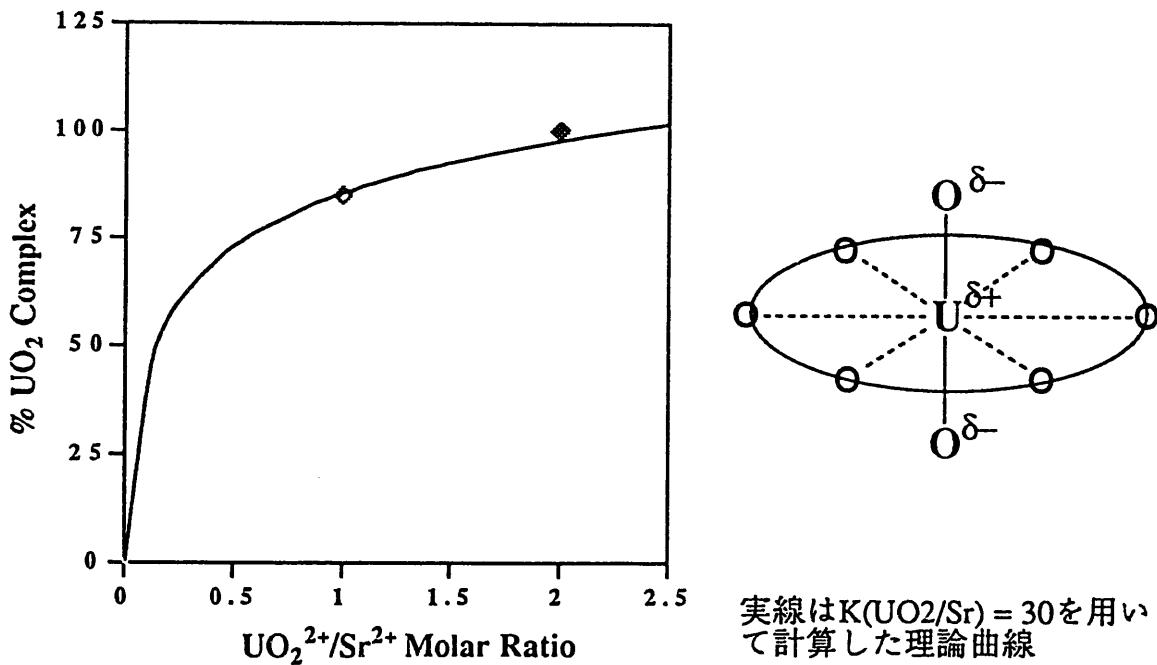


図15 ストロンチウム錯体 ^{7}Sr に対しウラニルを用いた滴定の実測値と計算曲線

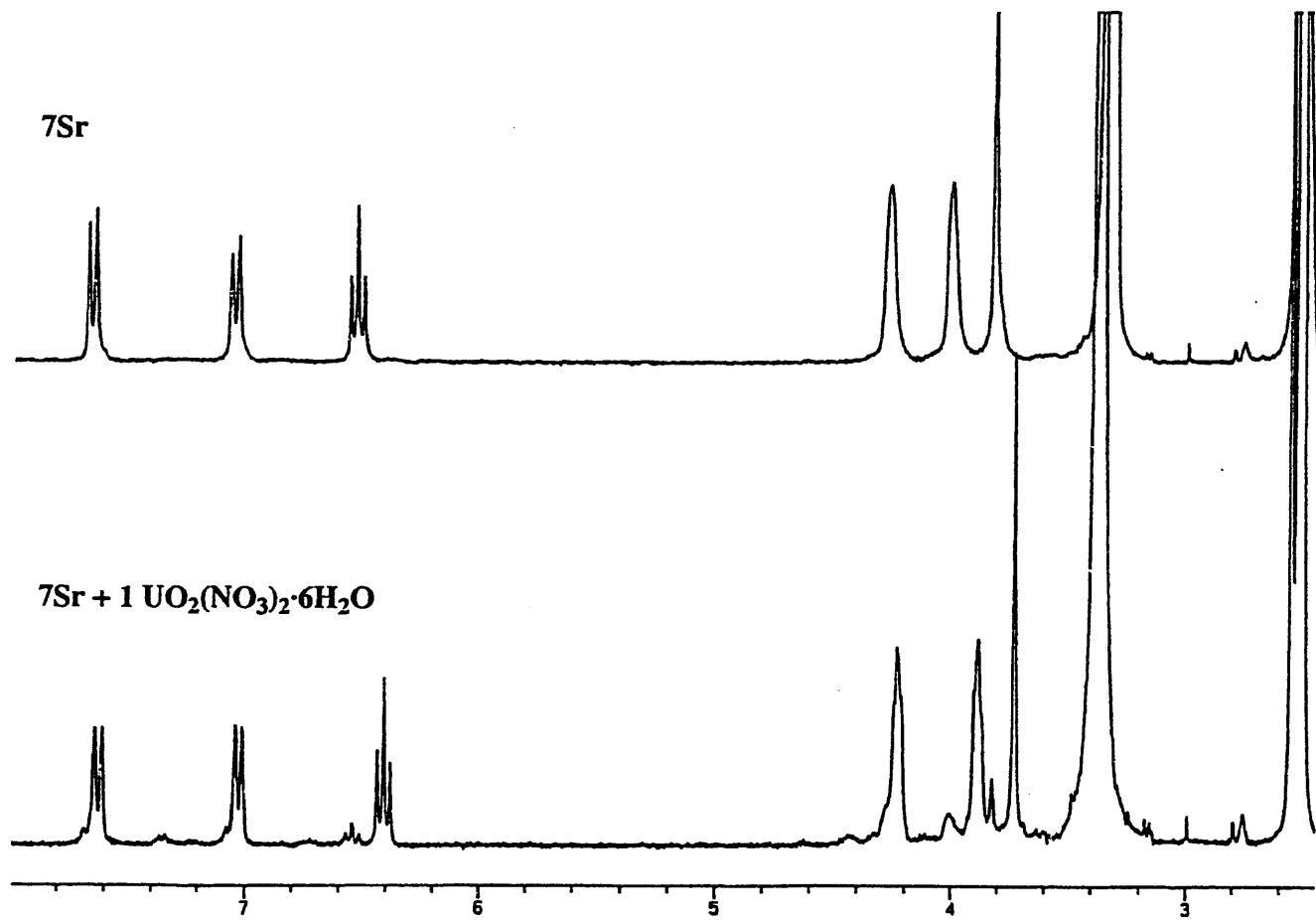
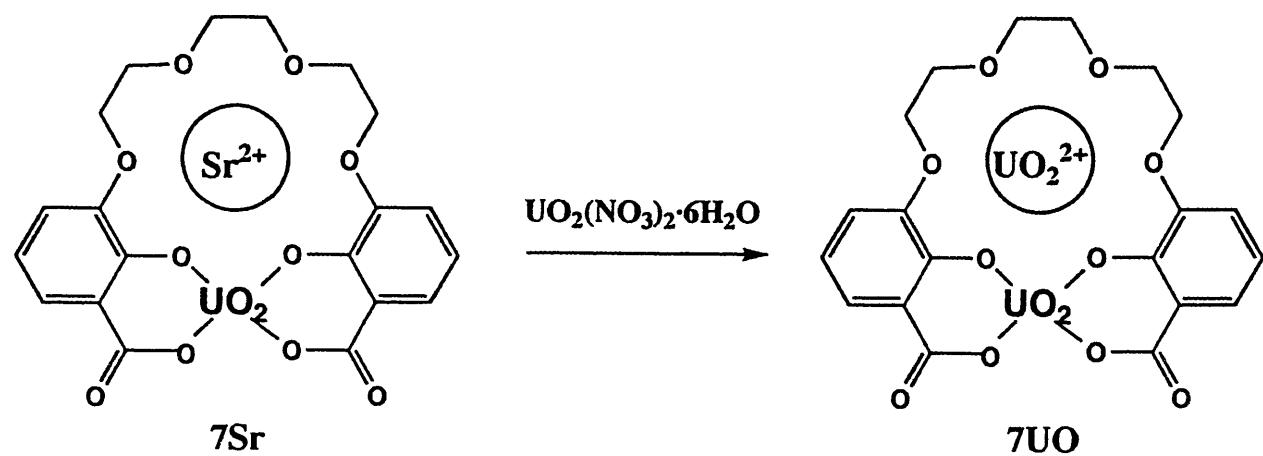


図16 ストロンチウム錯体**7Sr**とウラニルイオンとの交換反応

このホストの3価金属イオンに対する捕捉能を検討するため、ストロンチウムとランタニドとの交換を検討した。まず、擬クラウン環の口径に出来るだけフィットするランタニド金属イオンとして、最も大きなイオン半径を有するランタン($r=1.02\text{\AA}$)との交換を 7Sr のDMSO-d6溶液に硝酸ランタンを滴定することにより行ったところ、 7Sr に対して1当量の硝酸ランタンを加えた時に、 7Sr の約半分が別の錯体に変化した(図17A、残存している 7Sr に*を付して示した)。しかしランタニド金属は、サリチル酸との相互作用も強いと考えられ、ウラニル組織化ホストの構造自体を変えてしまっている可能性もあるので、プレホスト6とランタンとの錯形成を別途検討するため、UVスペクトル、NMRスペクトルを測定した。その結果、6に本実験条件と同一の条件下で硝酸ランタンを加えてもホストとランタンとの相互作用は認められず、水酸化アルカリの添加によるテトラアニオン種の生成が観測されるのみであった。このことから、ランタンはサリチル酸と相互作用してウラニルを追い出しているのではなく、擬クラウン環内のストロンチウムと交換してホストの空孔内に取り込まれているとの確証が得られた。従って、このホストのランタン捕捉能はストロンチウムと同程度のものであると評価することができる。ランタンのイオン半径はストロンチウムよりも小さいため、空孔との適合性はストロンチウムに劣るが、この不適合性をランタンの電荷が大きさで補っているものと考えられる。

次にランタニド金属の中で最も原子番号の大きいルテチウムとの交換について検討した。 7Sr のDMSO-d6溶液に1当量の硝酸ルテチウムを加えたところ、 7Sr のシグナル(図17B中*で示した)はほとんど認められなくなり、別の錯体に基づくシグナル(●と?)が現われた。ルテチウムはランタニド金属の中で最も小さな金属($r=0.86\text{\AA}$)であり、これがホストの空孔内に取り込まれた場合、電荷を有するサリチル酸側に寄つて配位すると考えられるので、ポリエーテル部分の α 位のプロトンがランタン錯体よりも低磁場に現われると考えられる。しかしこの交換によって形成された錯体のスペクトル(●)は逆にランタンの場合よりも高磁場側にシグナルが現われ、上記の考えを支持していない。この現象についての理解を深めるため、ここで行った置換反応と同様な条件下で6と1当量の硝酸ルテチウムとの反応を別個に検討したところ、ランタンの場合とは異なってUVおよびNMRスペクトルにおいて6とルテチウムの相互作用が認められた。まだ確証はないが、ルテチウムがウラニルと交換しホストのサリチラート部位と相互作用した構造を有しているものと考えている。この場合形成される擬クラウン環の負電荷の数は1つに減少し、ウラニルを取り込んでもポリエーテル部位の低磁場シフトは少ないものと考えられ、NMRスペクトルの化学シフトに見られる傾向とは一致している。

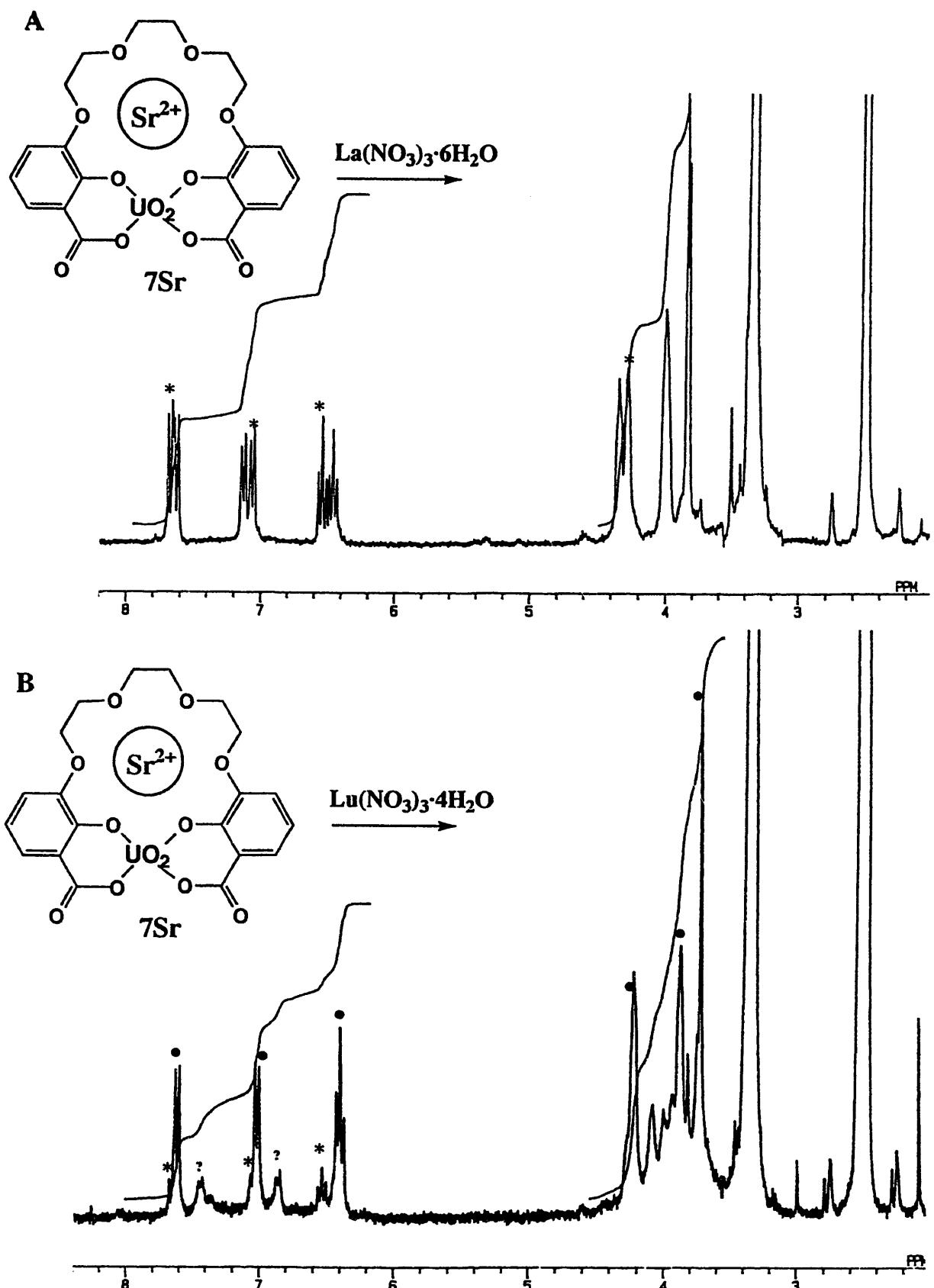


図17 ストロンチウム錯体7Srとランタニドイオンとの交換反応
(1当量のA: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, B: $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を添加)

3. 2. 4 金属イオン交換反応におけるアニオンの効果

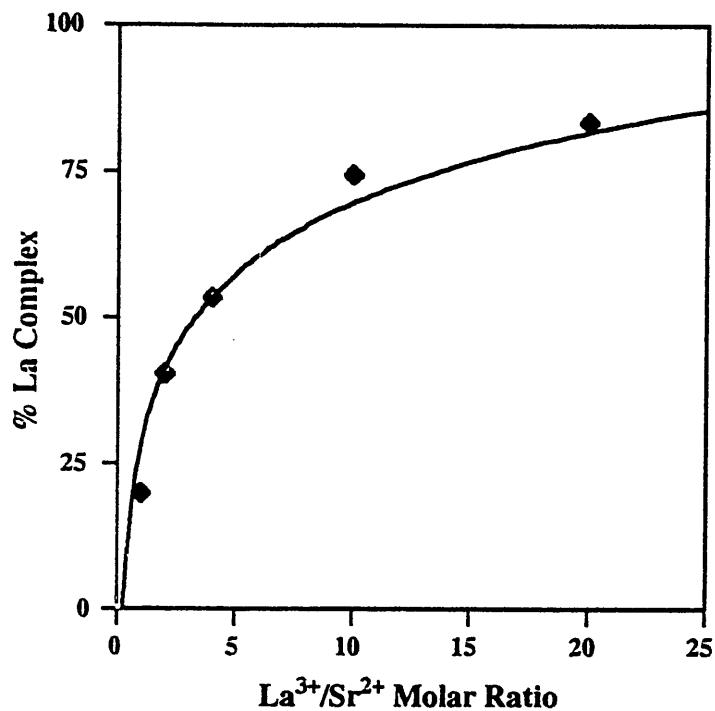
これまで記したNMR滴定においては、滴定する金属塩のアニオンの影響については特にあからさまに考慮することなく、金属塩に対して異なるいくつかのアニオン種を用いてきたが、これは置換平衡定数に影響を及ぼすと考えられ当然検討の必要がある。以下同一の幾つかの金属イオンに対してアニオンの種類を変えて置換平衡定数反応に及ぼす効果を検討した。

ストロンチウムとランタンの交換においては、塩化ランタンと硝酸ランタンを用いて検討を行った。図18に滴定曲線を示したが、硝酸ランタンを用いた場合明らかに交換し易いことが分かった。3価のランタニドの場合、ストロンチウムと交換してホストの擬クラウン環内に取り込まれるためには、ランタニドカチオンから2つの対アニオンが外れる必要がある。したがって、交換のしやすさには、対アニオンの外れ易さが大きく影響してくると考えられる。硝酸イオンはアニオンがより広い空間に非局在化していてカチオンとの相互作用が弱く、より外れ易いアニオンと考えられる。これに対し、塩化物イオンはより強い相互作用をしていると考えられ、硝酸イオンと較べ置換平衡定数に約6倍の差が観測されている。

同様に、ストロンチウムとカルシウムを交換する際、塩化カルシウムと硝酸カルシウムの2種類の塩を用いて検討したところ、ストロンチウム-ランタンの場合と同じく、塩化物を用いた場合より硝酸塩を用いた時の方が交換が起こりやすく、約6倍のアニオンの効果が確認された(図19A, B)。また、ストロンチウムとウラニルとの交換においては、酢酸ウラニルと硝酸ウラニルの2種類を用いて検討した。この場合、酢酸イオンは塩酸、硝酸に較べはるかに弱い酸の共役塩基としてウラニリイオンと強く結合しているため、硝酸イオンとの間にははるかに大きなアニオン効果が観察され、その比は150にも達した(図19C, D)。

硝酸イオンより更にアニオン電荷の非局在化の程度の高い過塩素酸イオンを用いて、カルシウム-バリウムの交換においてこの2種類のアニオンの比較をしたところ、硝酸イオンと塩素イオン程の差はないが、過塩素酸塩を用いた時の方がより交換しやすいということが分かった。以上の結果、よりアニオン電荷の非局在化の程度の大きいイオンほど、金属イオンの裸の程度が大きく擬クラウン環と強く相互作用し、大きな交換平衡定数を与える傾向のあると結論された。

A



Calculated Curves Based on

$$A: K(\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}) = 0.18$$

for Cl⁻

$$B: K(\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}) = 1.1$$

for NO₃⁻

B

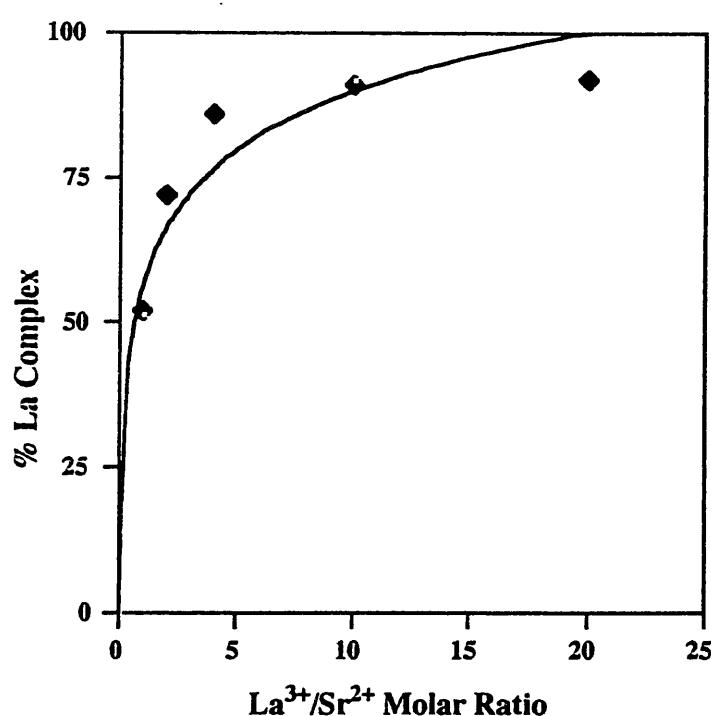


図18 ストロンチウム錯体7Srとランタンとの交換反応に対するアニオニン種の効果 (A: NO₃⁻, B: Cl⁻)

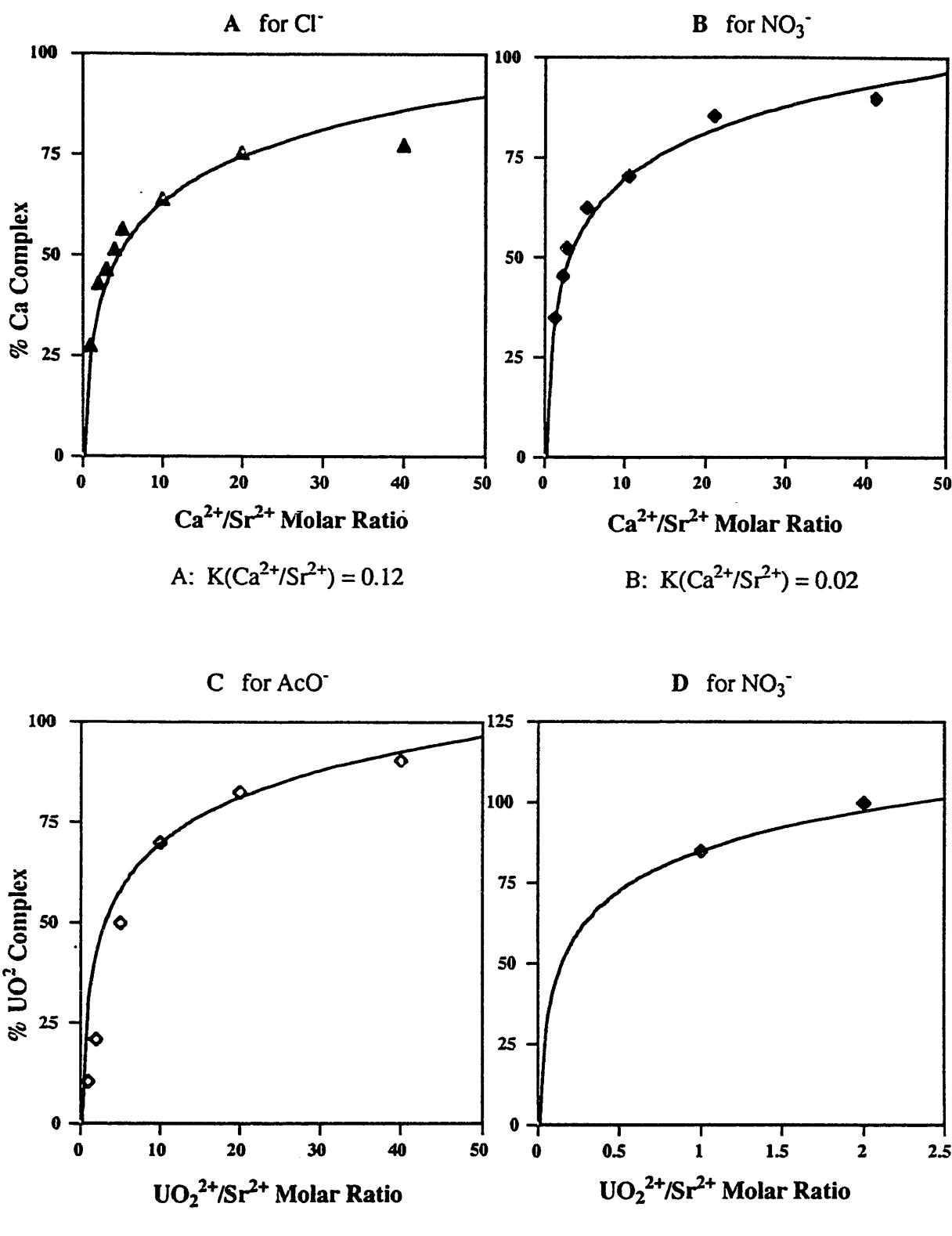


図19 ストロンチウム錯体7Srとカルシウム、ウラニルイオンとの交換反応に対するアニオンの効果
(A: CaCl_3 , B: CaNO_3 , C: $\text{UO}_2(\text{OAc})_2$, D: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ を添加)

3. 2. 5 [2.2.1]クリプタンドとの競争

前項で述べたNMR滴定により、ウラニルで組織化したホストがアルカリ土類金属イオンに対して高い捕捉能を有することが示されたので、その捕捉能と既存の強力なホスト化合物の捕捉能との比較を試みた。クリプタンドは、クラウンエーテルを3次元的に展開させた化合物として有名であり、空孔に適合する金属に対するその捕捉能は非常に高いものである。その中で、[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⁶⁾。そこで、[2.2.1]クリプタンド8とストロンチウム錯体⁷Srとの競争実験を行い、⁷Srの安定性を評価した。

⁷Srの 5×10^{-3} MのDMSO-d6溶液に1当量の8を滴定しても、⁷SrのNMRスペクトルはほとんど変化せず、8に対して高いイオン捕捉能を有していることがわかる（図20）。さらに10当量まで8を加えたところ、⁷Srのシグナル以外に別の種のスペクトルが現われてきた。さらに20倍、50倍、100倍まで8を滴定したゆくと、8を50倍加えた時点で⁷Srに対し⁷Sr以外のシグナルの割合が多くなった。この結果より、⁷Srの安定性はストロンチウム-クリプタンドより約50倍のイオン捕捉能を有していることが分かった。

⁷Srからストロンチウムが引き抜かれた構造種については、これら化合物の標品を純粋に得ることが出来ないため明確な議論はできない。それは擬クラウン環に金属イオンを取り込んでいない、即ちテンプレートの効かない化合物の生成が困難なためである。最も多く生成する化合物は、ウラニル非存在下でアルカリ成分を入れた際、あるいは銅、亜鉛などを用いても、期待の環化生成物を与えず遷移金属によって変化しない生成物と似ているためテトラアニオン種（図20中□で示した）と考えられる。擬クラウン環に金属イオンを収容していない化合物（●）はセシウム、テトラエチルアンモニウムイオンなど擬クラウン環より大きいカチオン種を用いた場合の主たる生成物はテトラアニオン種であるが、その次に得られた化合物のスペクトルとの類似性から帰属した。このほか片方にウラニルと結合した鎖状化合物など（○）が生成しているものと考えられる。しかし構造についての議論はあくまで推論に過ぎず、今後の検討を要する。

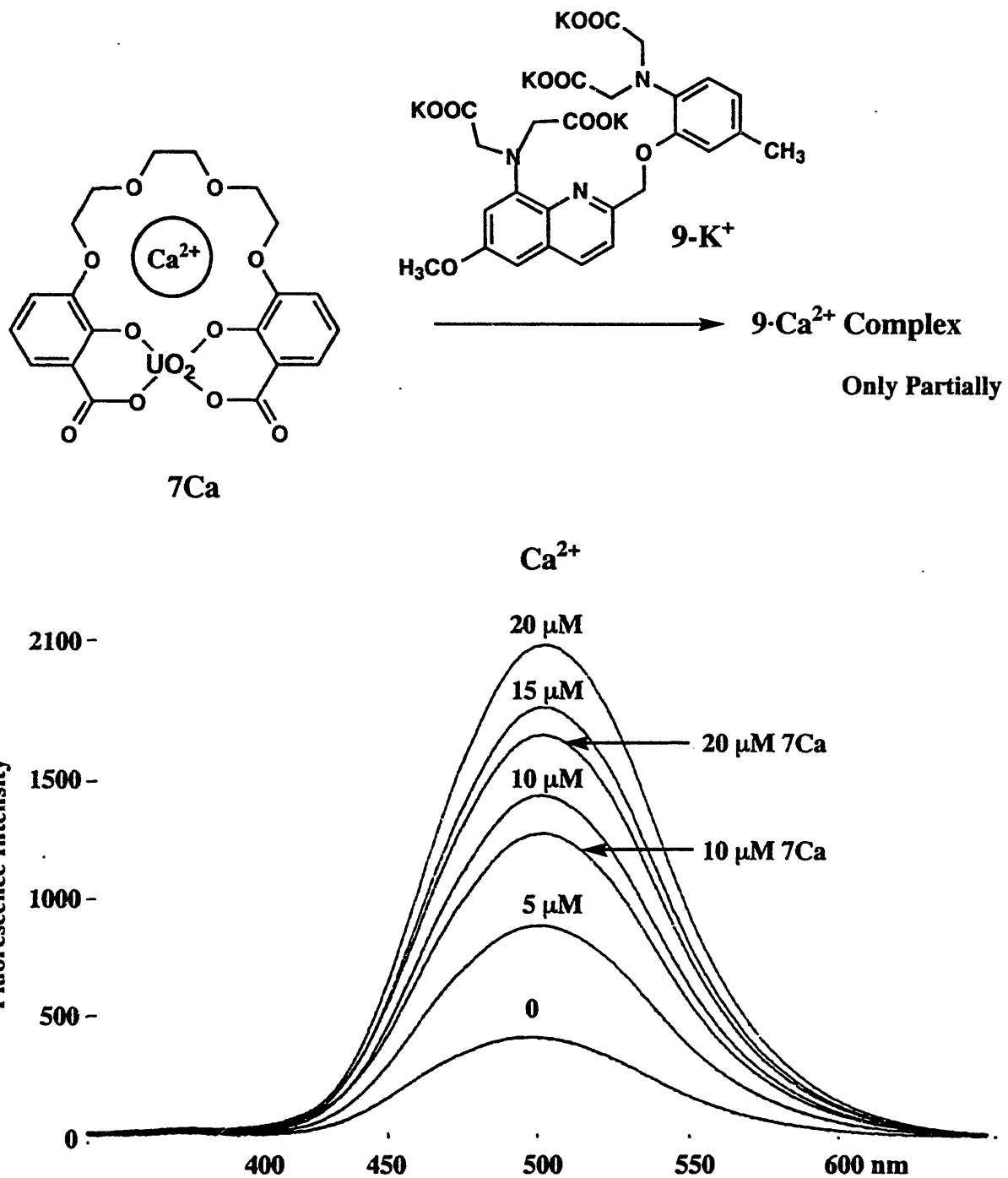


図20 [2.2.1]クリプタンドによるストロンチウム錯体7Srからのストロンチウムイオンの引き抜き

3. 2. 6 Quin2との競争

NMR滴定および、[2.2.1]クリプタンドとの競争実験の結果より、このホスト錯体は、ストロンチウムのみならずカルシウムに対しても相当高い捕捉能を有することが推察された。カルシウムは生体において重要な役割を果たしていることからその極微濃度を迅速に定量できる試薬の開発に多大の努力が注がれていることから、ここに得られた擬クラウンホストのカルシウムイオン捕捉能について検討した。

Quin2、9^{7b}は、生体内のカルシウムの蛍光指示薬としてFura2^{8b}と並んで優れた試薬として知られている。Ca²⁺/Mg²⁺の選択性はFura2にほうが高いが、カルシウムイオンに対する捕捉能はQuin2がより優れており、9-Ca²⁺の水溶液中における平衡定数はlogK=7.1であると報告されている^{7b}。そこで、水溶液中で7Caと9のカルシウムに対して競争取り込み実験を行い、9の蛍光スペクトルを測定することによって7Caのカルシウム捕捉能を評価した。

まず、9を20μM含む水溶液中にフリーカルシウムとして、塩化カルシウム二水和物を滴定した場合の蛍光スペクトルの変化を観測した。これを検量線として、次に9を20μM含む水溶液に、7Caを滴定し、7Caからどの程度カルシウムイオンが抜き出されるかを先に求めて置いた蛍光測光値と比較することにより評価した。この結果、9の20μM溶液中に20μMの7Caが共存する時、7Caのカルシウムの約2/3が9によって引き抜かれることが分かった(図21)。

上記とは逆に反対に、9-Ca²⁺の20μMの水溶液に、6のウラニル-カリウム錯体7UOを滴定した時の蛍光スペクトルの変化を図22に示した。この結果より、9-Ca²⁺のカルシウムを7UOが半分引き抜いてくるためには、9に対して2倍以上4倍未満の7UOの共存を必要とすることが分かった。

以上カルシウムの抜き出し、取り込み2つの逆方向からの実験結果から本条件においてウラニル組織化ホストのカルシウム捕捉能は9より若干低い程度で極めて強い値を有していると評価される。しかも本実験はカリウム共存下での比較であることから、ホスト錯体がカリウムを捕捉している分だけカルシウムの捕捉を割り引いて考える必要もあり、このホストのカルシウム捕捉能自体はクラウンエーテル関連化合物としては極めて高い捕捉能を発揮しているものと考えられる。なお本ホストはストロンチウム選択性なので、クラウン孔を小さくすることによってホストにカルシウム選択性を付与すると興味深い実験が可能になるものと期待される。

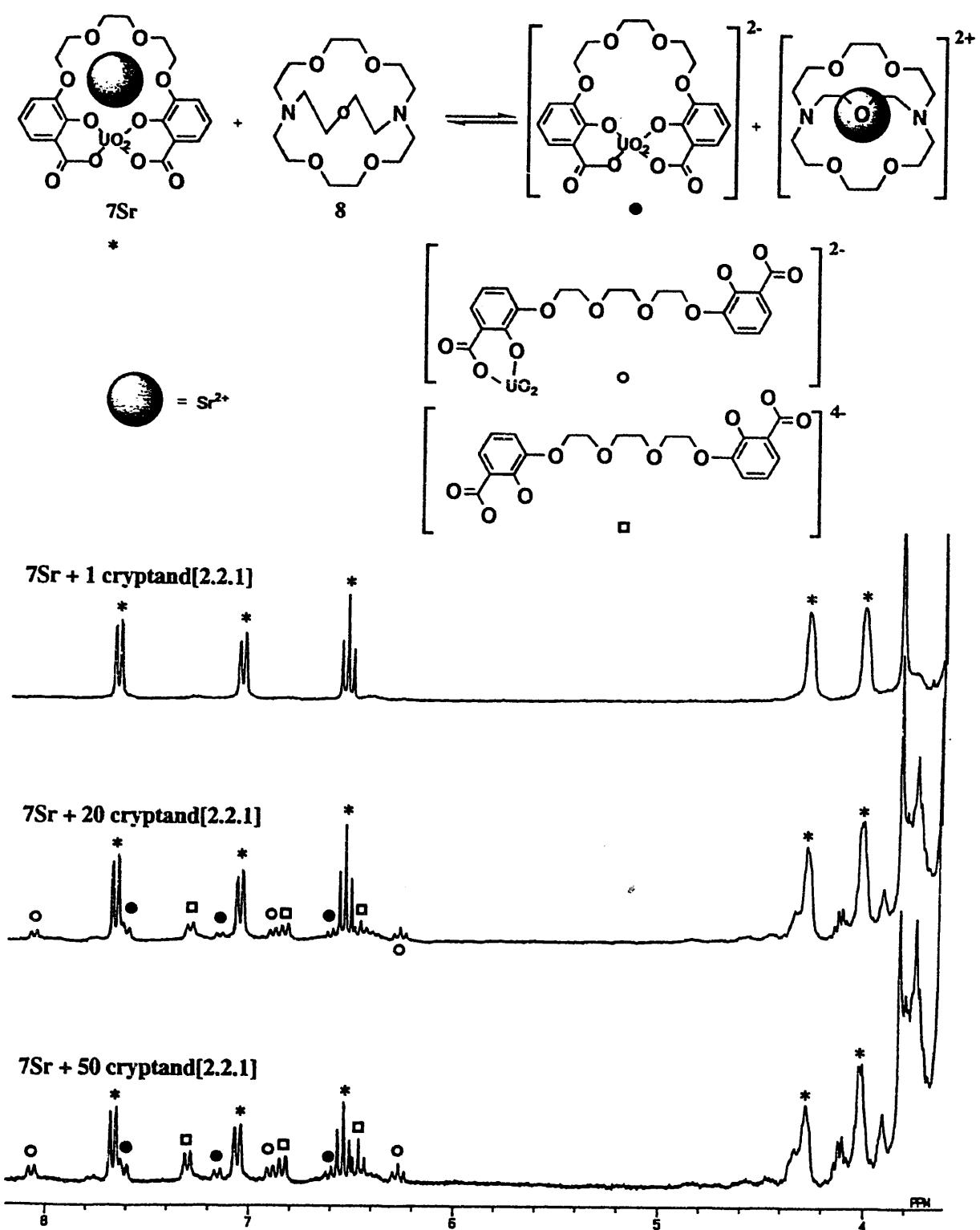


図21 Quin2によるカルシウム錯体7Caからのカルシウムイオンの抜き出し

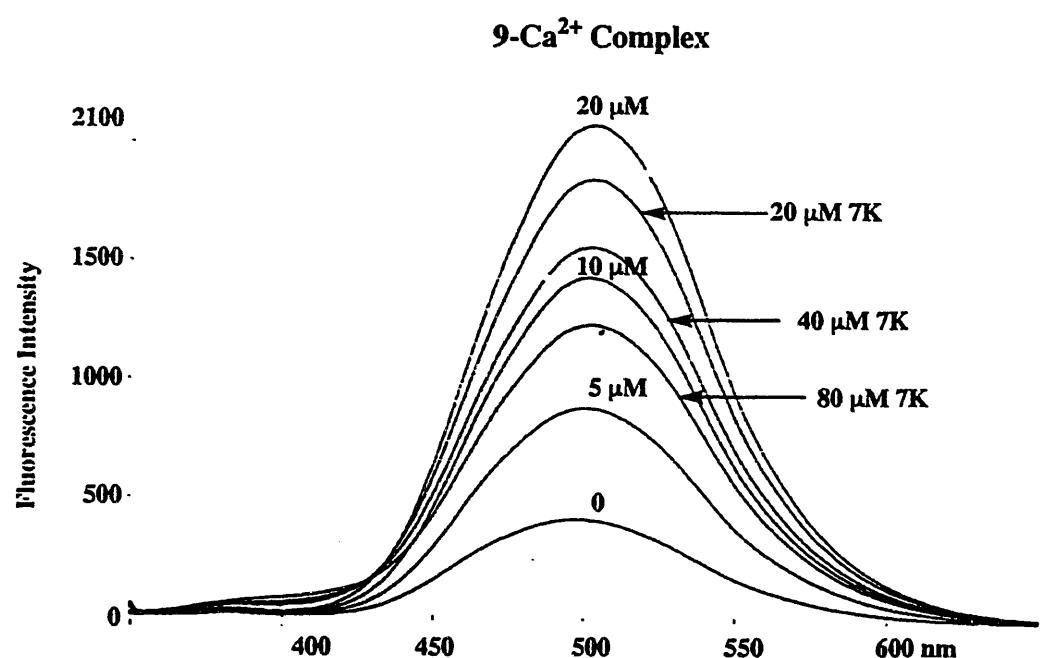
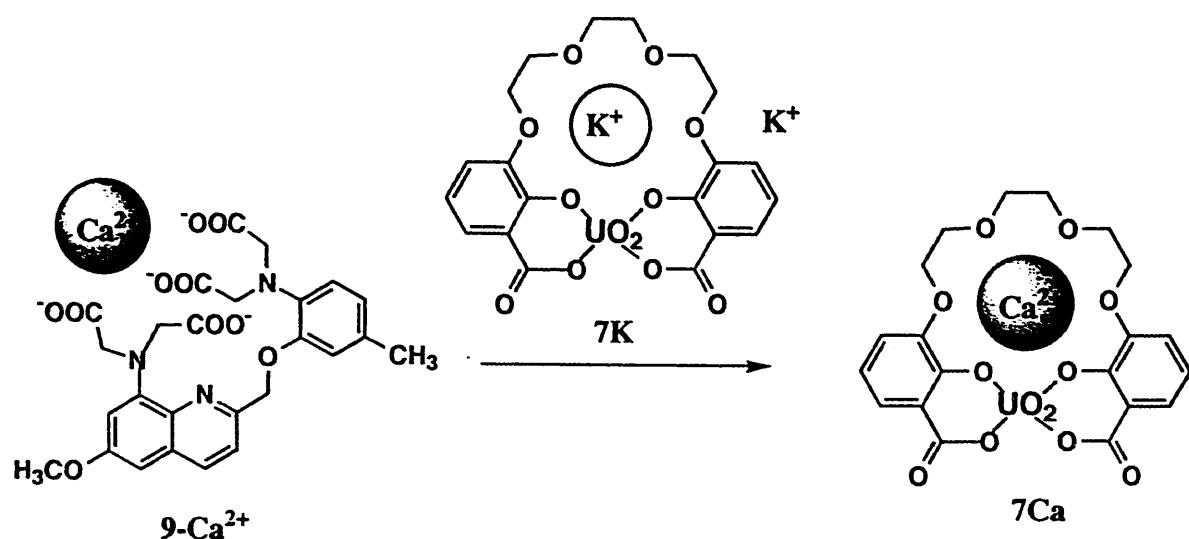
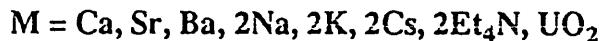
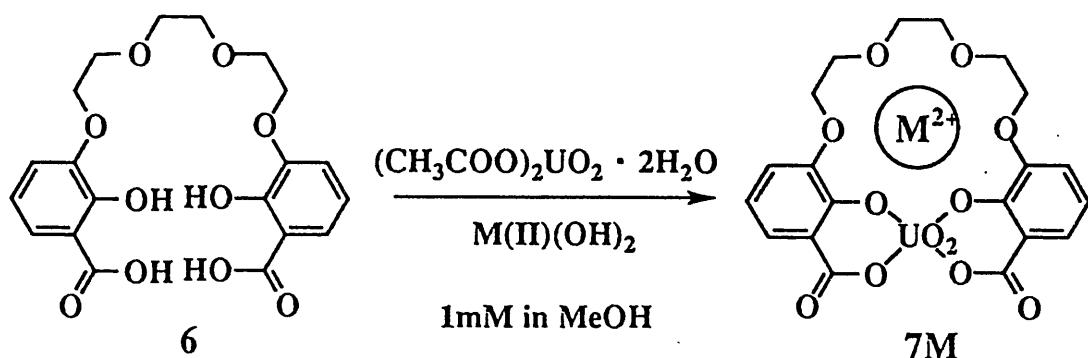


図22 カリウム錯体7KによるQuin2-カルシウム錯体からのカルシウムイオンの抜き出し

4 まとめ

本研究においては、クラウンエーテルの化学で確立された“前組織化”概念を生かしながら、それ自身金属イオン捕捉能を持たないが、合成の容易な直鎖状のプレホストを用意し、遷移金属イオンを用いて大環状ホスト錯体に組織化する方法論を開拓してきた。そして遷移金属イオンが有する正電荷と同一、またはより多いアニオン電荷を提供できるプレホストを用いることにより、高い金属イオン捕捉能を有する分子を設計できることを明らかにしてきた。

この考えに沿って昨年オリゴエーテル鎖の両末端にサリチル酸エステルを取り付けたプレホストをCu(II)を用いて分子内キレート配位により組織化したホストは優れた典型金属イオン抽出能を示した。本年度はこのプレホストを加水分解して得たオリゴエーテルビス(サリチル酸)6をウラニルイオンを用いてアート錯体7M(M = Ca, Sr, Ba, Na, K, Cs, Et₄N, UO₂)へと組織化することを検討した。



ウラニルイオンは酸素アニオンなどの硬い配位原子を好み、その配位構造はウラニル軸に垂直に切る平面上に4-6個の配位原子を配列する特異な構造を有することはよく知られている。且つ2価のアニオンより多くの負電荷を収容してアート錯体となるので、正にこのビスサリチル酸を組織化するに好適な金属イオン種であると考えられるので用いた。

サリチラートアニオンとするためアルカリ成分を加える必要があるが、これにアルカリ土類金属水酸化物、なかでも水酸化ストロンチウムを用いると擬クラウン環への組織化が定量的に進行し、擬クラウン環内にストロンチウムを取り込んだ中性錯体が単離された。ストロンチウムは擬クラウン環の口径に最もよくフィットする金属イオンで、この他のイオンは過剰の金属塩を共存させることにより、それぞれの金属イオンをクラウン環内に取り込んだ錯体を合成できるが、フィットしない金属イオンを用

いた場合はその収率は著しく減少し、擬クラウン環への組織化に大きなテンプレート効果があるという興味深い事実を新たに見いだした。

単離したストロンチウム錯体 7Sr などを用いてNMR滴定法により金属イオン間の選択性を評価した。その結果ストロンチウムに対する相対平衡定数を以下の通りと評価した。

表 ウラニル組織化ホストのアルカリ、アルカリ土類金属イオンに対する相対平衡定数

M^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Na^+	K^+
イオン半径(Å)	0.72	1.00	1.18	1.35	1.02	1.38
Krel	1/900	1/5	1	1/15	1/14	1/30

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、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、静電相互作用の重要性を示している。

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。またランタニド金属イオンに対する挙動は興味深く、ランタニドイオンのうちで最も大きいイオン半径を有し、空孔径にフィットするランタンは強力に捕捉できるが、最もイオン半径の小さいルテチウムはウラニルを追い出して交換していることを示唆する実験結果が得られた。

このホストの金属捕捉能をストロンチウムに対して高い捕捉能を有する[2.2.1]クリプタンド、カルシウムに対して高い捕捉能を有するQuin2と比較評価した結果、このホストがストロンチウムに対して[2.2.1]クリプタンドより50倍高い捕捉能を持つこと、また、カルシウムに対しても相当高い捕捉能を有していることが分かった。

以上の結果、金属組織化を用いてアニオン性ホスト錯体を形成させることにより、2価あるいは3価金属イオンに対して強力な捕捉が可能になることが示された。

5. 参考文献

- 1) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 1039 (1986).
- 2) (a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, **89**, 2495-2496. (b) F. Vögtle Ed., *Host Guest Complex Chemistry I*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1981. c) F. Vögtle Ed., *Host Guest Complex Chemistry II*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1982. d) F. Vögtle Ed., *Host Guest Complex Chemistry III*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984. e) R. M. Izatt and J. J. Christensen Ed., *Synthesis of Macrocycles*, John Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987. f) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, **27**, 90-112. g) D. N. Reinhoudt and P. J. Dijkstra, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, **60**, 477-482.
- 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. Wattley, and S. J. Chakravorti, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4333-4337 (1979). (b) J. Rebek, Jr. and R. V. Wattley, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4853-4854 (1980). (c) J. Rebek, Jr., R. V. Wattley, T. Costello, R. Gadwood, and L. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7398-7400 (1980). (d) J. Rebek Jr., R. V. Wattley, T. Costello, R. Gadwood, and L. Marshall, *Angew. Chem.*, **93**, 584-595 (1981). (e) J. Rebek, Jr. and L. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6668-6670 (1983). (f) J. Rebek, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7481-7487 (1985). (g) T. Nabeshima, T. Inaba, and N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6211-6214 (1987). (h) T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, T. Hosoya, and Y. Yano, *Inorg. Chem.*, **32**, 1407-1416 (1993).
- 5) 小夫家 芳明, 渡邊裕彦, 日本化学会第72春季年会 (平成9年3月 (予定))
- 6) B. G. Cox, N van Trunong, H. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1273-1280 (1984).
- 7) (a) R. Y. Tsien, T. Pozzan, T. J. Rink, *Nature (London)*, **295**, 68-71 (1982). (b) R. Y. Tsien, T. Pozzan, T. J. Rink, *J. Cell Biol.*, **94**, 325-334 (1982).
- 8) G. Grynkiewicz, M. Poenie, R. Y. Tsien, *J. Biol. Chem.*, **260**, 3440-3450 (1985).