報 文

ソフトな金属イオンのための π -配位性芳香族ニュートラル キャリアを用いる銀イオンセンシング

吉岡 令雄¹, 矢嶋 摂子¹, 木村 恵一^{®1}

Silver ion sensing using π -coordinate aromatic neutral carriers for soft metal ions

Norio YOSHIOKA¹, Setsuko YAJIMA¹ and Keiichi KIMURA¹

¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, 930, Sakaedani, Wakayama-shi, Wakayama 640-8510

(Received 8 May 2003, Accepted 18 June 2003)

We have been studying neutral carriers of ion-selective electrodes (ISEs) for soft metal ions, and have reported that π -coordinate calixarene derivatives are useful for detecting soft metal ions selectively. In this study, in order to investigate what structures are essentially needed for detecting soft metal ions, several π -coordinate aromatic compounds were chosen as neutral carriers of ISEs, and the ion sensor properties were examined. An ¹H-NMR study showed that *t*-butylcalix[4]arene tetra(allyl ether) and [2.2.2]-paracyclophane interact with silver ions powerfully, and that only *t*-butylcalix[4]arene interacts with thallium ions. Therefore, ISEs based on [2.2.2]-paracyclophane exhibited excellent silver ion sensor properties.

Keywords : ion-selective electrodes; soft metals; π -coordinate aromatic compounds.

1 緒 言

これまで、ソフトな金属イオンである銀イオンやタリウムイオンの検出のためのニュートラルキャリアが数多く報告されてきた¹⁾。それらは、硫黄原子や窒素原子を含む化合物であり、金属イオンと強く相互作用するために、イオン選択性電極 (ISE) の性能があまりよくないという結果を示してきた。また、ソフトな金属イオンが π -配位性化合物と相互作用することは、よく知られている²⁾。著者らは、ソフトな金属イオンを検出するためのニュートラルキャリアとして π -配位性化合物を用いるのが適していると考え検討を行ってきた。そして、カリクサレーン誘導体のような、 π -配位性置換基と金属イオンを包含できる空孔をもつ化合物が、ソフトな金属イオンに対して選択的に相互作用し、ISE のニュートラルキャリアとして有効に働くことを既に報告した^{3)~6)}。近年では、そのほかにシクロファン誘導体を用いたものが報告されている⁷⁾⁸⁾。そこ

で、ソフトな金属イオンを検出するためにはどのような構造が本質的に必要なかを調べるために、更に検討を行うことにした。

本研究では、様々な π -配位性芳香族化合物 (Fig. 1) を選び、ソフトな金属イオンとの相互作用の様子を調べた後、ISE のニュートラルキャリアとして使用してイオンセンサー特性について調べ、それらの構造が及ぼす影響について検討を行った。*t*-ブチルカリクス[4]アレーンテトラ(アリルエーテル) (1) の結果については既に報告しているが⁶⁾、比較のために記載した。新しく検討した化合物としては、[2.2.2]-パラシクロファン (2)、トリベンゾデヒドロ[12]アヌレン (3)、3,4,7,8,11,12,15,16-テトラベンゾ-1,9-シクロヘキサデカジエン-5,13-ジイン (4)、及び1,2-ジフェニルシクロペンテン (5) の4種類を選んだ。2は芳香環とメチレンから成る環状化合物であるが、1とは環サイズが異なるものである。3は平面の環構造をもつものである。4は環構造をもつが、3のような平面構造ではなく舟形のような立体構造をもつ。また、5は環構造をもたないが、複数個の芳香環をもつものである。

¹ 和歌山大学システム工学部精密物質学科: 640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930

Fig. 1 Structures of π -coordinate aromatic compounds used as neutral carriers

2 実 験

2.1 試 薬

硝酸銀, 硝酸水銀(II)水和物 (和光純薬製), 硝酸タリウム, 硝酸リチウム, 硝酸マグネシウム, 硝酸カルシウム, トリフルオロメタンスルホン酸銀 (シグマ・アルドリッチ・ジャパン製), 硝酸ナトリウム, 硝酸カリウム, 硝酸アンモニウム, 硝酸 (関東化学製) は, すべて特級試薬を購入し, 精製せずにそのまま使用した. ポリ塩化ビニル (PVC, 重合度 1030, ナカライテスク製) は, テトラヒドロフラン (THF), メタノールから 3 回再沈殿したものを用いた. イオン感応膜作製に用いた THF (スペクトロゾール), 2-フルオロ-2'-ニトロジフェニルエーテル (FNDPE), テトラキス(4-クロロフェニル)ホウ酸カリウム (KTpClPB) は, 同仁化学研究所から, [2.2.2]-パラシクロファン (2) は, メルクからそれぞれ購入し, 精製せずに用いた. 水は脱イオン水を使用した.

2.2 合 成

μ -ブチルカリクス[4]アレーンテトラ(アリルエーテル) (1)⁶⁾, トリベンゾデヒドロ[12]アヌレン (3)⁹⁾, 3,4,7,8,11,12,15,16-テトラベンゾ-1,9-シクロヘキサデカジエン-5,13-ジイン (4)¹⁰⁾ は, 既報に従って合成し使用した. 得られた 4 には, 目的物の (Z,Z) 体のほかに, (Z,E) 体や (E,E) 体の異性体が存在する. 再結晶による精製を行ったが, 混合物の結晶しか得られなかったため, それをニュートラルキャリアーとして使用した. ¹H-核磁気共鳴 (NMR) の積分値より, (Z,Z) 体は 38% 含まれていた.

1,2-ジフェニルシクロペンテン (5) は, 次のようにして合成した¹¹⁾. 塩化カルシウム管付き還流冷却管を備えた 50 ml の三つ口フラスコに 1,2-ジプロモシクロペンテン

0.24 g (1.0 mmol), 二塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) 0.010 g (0.016 mmol), 0.58 M 臭化フェニルマグネシウム THF 溶液 4.0 ml, 無水 THF 約 10 ml を入れ, 窒素雰囲気下で約 5 時間還流した. 放冷後, 飽和塩化アンモニウム水溶液 100 ml とジエチルエーテル 70 ml を加えて溶媒抽出を行った. 更に 2 回ジエチルエーテル 70 ml による抽出を行った. 得られた有機相を, 飽和塩化ナトリウム水溶液 100 ml, イオン交換水 100 ml で洗浄した. 無水硫酸マグネシウムを加えて脱水し, 溶媒をロータリーエバポレーターにより減圧留去した. 粗生成物は, ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製した (白色結晶, 収率 63%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.00~2.10 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.91 (t, J = 7.5 Hz, 4H, CH₂CH₂C), 7.13~7.29 (m, 10H, ArH).

2.3 NMR 測定

ニュートラルキャリアーと銀イオンもしくはタリウムイオンとの相互作用を検討するために, ¹H-NMR スペクトルを CDCl₃/CD₃OD (4/1) 中で測定した. 金属イオンはトリフルオロメタンスルホン酸塩を用いた. トリフルオロメタンスルホン酸タリウムは, アセトニトリル中で炭酸タリウムとトリフルオロメタンスルホン酸を反応後, 氷冷し, ジエチルエーテルを加えることで生じた白色固体を乾燥して使用した. 測定は, ニュートラルキャリアー溶液に金属塩溶液を逐次添加していくことで行った.

2.4 イオン感応膜の作製

支持体として PVC (49.7~50.9 mg, 26.0~27.8 wt%), ニュートラルキャリアーとして化合物 1~5 (2.4~7.7 mg, 1.3~4.1 wt%), 膜溶媒として FNDPE (121~132 mg, 67.6~70.4 wt%), アニオン排除剤として KTpClPB (ニュートラルキャリアーに対して 25 mol% の割合, 0.5~2.1 wt%) を混合して THF 3 ml に溶解し, その溶液を内径 28 mm のガラスシャーレに移し, 室温で自然乾燥させて, 厚さ約 0.2 mm のイオン感応膜を得た. 作製したイオン感応膜をコルクボーラーで直径 7 mm の円盤状に切り抜き, イオン選択性電極 (Philips IS-561 型, Willi Möller AG Glasbläseerei) の先端に取り付けた. これを 1×10^{-1} M の硝酸銀水溶液で遮光して 1 晩コンディショニングを行った後, 電位応答測定に用いた.

2.5 電位応答測定

電位応答測定は, 電位差計 (東興化学製, Digital pH/ION meter TP-1000) により, 25℃ で行った. 参照電極としてはダブルジャンクション型の Ag/AgCl 電極 (電気化学計器製, 4083-0.65C) を用いた. 電位応答に用いたセルは, Ag | AgCl | 3 M KCl || 1 M CH₃COOLi || sample solu-

Fig. 2 ^1H -NMR spectral changes for **1** solution on Ag^+ addition

(a) 2.48×10^{-3} M **1**: $[\text{Ag}^+]/[\text{1}] = 0$; (b) 2.44×10^{-3} M **1** and 1.33×10^{-3} M Ag^+ : $[\text{Ag}^+]/[\text{1}] = 0.54$; (c) 2.38×10^{-3} M **1** and 3.88×10^{-3} M Ag^+ : $[\text{Ag}^+]/[\text{1}] = 1.6$; (d) 2.20×10^{-3} M **1** and 1.11×10^{-2} M Ag^+ : $[\text{Ag}^+]/[\text{1}] = 5.0$; (e) 1.96×10^{-3} M **1** and 2.11×10^{-2} M Ag^+ : $[\text{Ag}^+]/[\text{1}] = 10.8$ in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (4/1)

tion | membrane | 1×10^{-1} M AgNO_3 | AgCl | Ag であった。

作製した ISE の選択係数は、混合溶液法 (FIM もしくは MPM) によって決定した。FIM で求めた場合の妨害イオンのバックグラウンド濃度は、 Li^+ の場合は 2.0 M, Mg^{2+} , Ca^{2+} の場合は 1.0 M, H^+ の場合は 1.0×10^{-1} M であった。 Na^+ の場合は、**5** の場合 (1.0×10^{-1} M) を除いて 1.0 M であった。 K^+ の場合は、**1** と **2** で 1.0 M, **3** と **4** で 1.0×10^{-1} M, **5** では 1.0×10^{-2} M であった。 NH_4^+ の場合は、**1** で 1.0 M, **2** で 2.0 M, **3** と **4** で 1.0×10^{-1} M, **5** では 1.0×10^{-2} M であった。 Hg^{2+} の場合は、**1** で 5.0×10^{-4} M, **2** と **5** で 1.0×10^{-5} M, **3** と **4** で 5.0×10^{-5} M であった。また、 Ti^+ に対する選択係数は、**2** の場合のみバックグラウンド濃度を 1.0×10^{-1} M として FIM で求め、それ以外の場合は MPM で求めた。

3 結果と考察

3.1 溶液中における金属イオンとの錯形成

それぞれのニュートラルキャリアーが、銀イオン又はタリウムイオンとどのように相互作用するかを調べるために、 ^1H -NMR による検討を行った。**1** の溶液に銀イオンを添加した場合の ^1H -NMR スペクトルの変化を Fig. 2 に示した。 $=\text{CH}_2$ と $\text{CH}=\text{}$ で示したアリル基由来のプロトンピークは、銀イオンを添加するに従い、低磁場側に大きくシフトした。**1** に対して銀イオンを 10.8 倍以上添加した場合に、スペクトルの変化は観察されなくなった。芳香環のプロトンピークも、銀イオンを添加するに従い低磁場側にシフトした。芳香環のプロトンピークのシフトの程度は、

Fig. 3 ^1H -NMR spectral changes for **1** solution on Ti^+ addition

(a) 2.57×10^{-3} M **1**: $[\text{Ti}^+]/[\text{1}] = 0$; (b) 2.54×10^{-3} M **1** and 1.33×10^{-3} M Ti^+ : $[\text{Ti}^+]/[\text{1}] = 0.52$; (c) 2.48×10^{-3} M **1** and 3.87×10^{-3} M Ti^+ : $[\text{Ti}^+]/[\text{1}] = 1.6$; (d) 2.20×10^{-3} M **1** and 1.11×10^{-2} M Ti^+ : $[\text{Ti}^+]/[\text{1}] = 5.0$; (e) 1.96×10^{-3} M **1** and 2.11×10^{-2} M Ti^+ : $[\text{Ti}^+]/[\text{1}] = 10.8$ in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (4/1)

アリル基のプロトンピークのシフトよりも小さく、銀イオンがアリル基と強く相互作用していることが示唆された。また、タリウムイオンを **1** の溶液に添加した場合 (Fig. 3), 芳香環のプロトンピーク ($\delta = 6.87$) の強度が減少し、低磁場側に新しいピーク ($\delta = 7.08, 7.10$) が生じた。このスペクトル変化は、当量のタリウムイオンを添加したところで観察されなくなった。アリル基由来のプロトンピークも低磁場側にシフトしたが、芳香環のプロトンの場合よりも変化は少なかった。これは、タリウムイオンがアリル基よりカリクサレーン骨格と強く相互作用していることを示唆している。これらの結果より、銀イオンとタリウムイオンとは、錯形成の様子が非常に異なることが分かった。

Fig. 4 に、**2** の溶液に銀イオンを添加した場合の ^1H -NMR スペクトルの変化を示した。銀イオンを添加するに従い、芳香環のプロトンピークが低磁場側に大きくシフトした。そして、**2** に対して銀イオンを 1.5 倍以上添加すると、その変化は観察されなくなった。これは、銀イオンと **2** が、芳香環部位と強く相互作用していることを表していると考えられる。また、メチレン基のプロトンピークも、銀イオン添加に従い、低磁場側にシフトしているが、これはメチレン基が銀イオンと直接相互作用しているのではなく、芳香環の電子状態の変化に伴うものであると考えられる。また、タリウムイオンを **2** の溶液に添加した場合 (Fig. 5), タリウムイオンを **2** に対して 9.0 倍まで増加させても、スペクトルの変化は観察されなかった。すなわち、**2** はタリウムイオンとほとんど相互作用しないことが分かった。

1 と **2** の銀イオン又はタリウムイオンとの相互作用の様

Fig. 4 ^1H -NMR spectral changes for **2** solution on Ag^+ addition

(a) $5.98 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$; $[\text{Ag}^+]/[\mathbf{2}] = 0$; (b) $5.78 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$ and $3.22 \times 10^{-3} \text{ M } \text{Ag}^+$; $[\text{Ag}^+]/[\mathbf{2}] = 0.56$; (c) $5.47 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$ and $8.38 \times 10^{-3} \text{ M } \text{Ag}^+$; $[\text{Ag}^+]/[\mathbf{2}] = 1.5$; (d) $4.81 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$ and $1.94 \times 10^{-2} \text{ M } \text{Ag}^+$; $[\text{Ag}^+]/[\mathbf{2}] = 4.0$; (e) $3.88 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$ and $3.51 \times 10^{-2} \text{ M } \text{Ag}^+$; $[\text{Ag}^+]/[\mathbf{2}] = 9.1$ in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (4/1)

Fig. 5 ^1H -NMR spectral changes for **2** solution on Tl^+ addition

(a) $5.98 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$; $[\text{Tl}^+]/[\mathbf{2}] = 0$; (b) $5.78 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$ and $3.21 \times 10^{-3} \text{ M } \text{Tl}^+$; $[\text{Tl}^+]/[\mathbf{2}] = 0.56$; (c) $5.47 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$ and $8.37 \times 10^{-3} \text{ M } \text{Tl}^+$; $[\text{Tl}^+]/[\mathbf{2}] = 1.5$; (d) $4.81 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$ and $1.94 \times 10^{-2} \text{ M } \text{Tl}^+$; $[\text{Tl}^+]/[\mathbf{2}] = 4.0$; (e) $3.88 \times 10^{-3} \text{ M } \mathbf{2}$ and $3.50 \times 10^{-2} \text{ M } \text{Tl}^+$; $[\text{Tl}^+]/[\mathbf{2}] = 9.0$ in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (4/1)

子を模式的に Fig. 6 に示した。CPK モデルにより、**1** の空孔は約 $1.6 \text{ \AA}$ 、**2** の空孔は約 $1.2 \text{ \AA}$ であった。銀イオンのイオン半径は $1.13 \text{ \AA}$ 、タリウムイオンのイオン半径は $1.49 \text{ \AA}$ なので、**1** は銀イオン、タリウムイオンと相互作用

Fig. 6 Plausible structures of soft metal ion complexes with **1** and **2**

可能であると考えられる。一方、**2** は **1** よりも空孔径がやや小さいため、銀イオンと相互作用可能であるが、タリウムイオンとは相互作用ができない。これらは ^1H -NMR で観察した結果とも矛盾しないものとなっている。

3 の溶液に銀イオンを添加すると、銀イオン濃度が低い場合には、芳香環のプロトンピークのシフトは観察されなかったが、**3** に対して 19 倍の銀イオンを添加した場合に低磁場側にシフトするのが観察された。しかし、その変化は約 0.03 ppm と非常に小さく、**3** と銀イオンとの相互作用があまり強くないことを示している。また、**3** の溶液にタリウムイオンを添加した場合、タリウムイオンを **3** に対して 39 倍まで増加させても、スペクトルの変化は観察されなかった。すなわち、**3** はタリウムイオンとほとんど相互作用しないことが分かった。

4 の溶液に銀イオンを添加すると、**4** に対して 0.38 倍の銀イオンを添加した場合に、(Z,Z) 体の二重結合のプロトンピークが約 0.3 ppm 低磁場側にシフトするのが観察された。それに対し、芳香環のプロトンピークのシフトは、わずかであることが分かった。すなわち、(Z,Z) 体と銀イオンは、二重結合部位と強く相互作用することが分かった。また、**4** の溶液にタリウムイオンを添加した場合、タリウムイオンを **4** に対して 9.5 倍まで増加させても、二重結合のプロトンピークが約 0.01 ppm 低磁場側にシフトするのが観察されただけであった。**4** は **2** や **3** と同様、タリウムイオンとほとんど相互作用しないことが分かった。

5 の溶液に、銀イオンもしくはタリウムイオンを **5** に対して 10 倍以上添加しても、スペクトルの変化は全く観察されず、**5** は銀イオンともタリウムイオンともほとんど相互作用しないことが分かった。

以上より、銀イオンと相互作用するためには、立体的な

Table 1 Properties for Ag^+ -selective electrodes based on π -coordinate aromatic neutral carriers

neutral carrier	slope (mV decade ⁻¹)	linear range (pAg)
1	58.9	1.1 ~ 5.0
2	58.8	0.68 ~ 4.5
3	57.5	0.68 ~ 5.0
4	58.0	0.68 ~ 4.5
5	56.7	0.68 ~ 5.0

構造であっても平面的な構造であっても、環構造をもつことが必要であり、5のように複数個の芳香環をもっているだけでは不十分であることが分かった。そして、芳香環との相互作用も観察されるが、二重結合のような不飽和のアルキル鎖との相互作用が顕著であることが分かった。また、タリウムイオンとの相互作用は、環構造をもつだけでは不十分であり、タリウムイオンを十分に包含できるサイズの環構造をもつことが必要であると分かった。

3.2 電位応答測定

溶液中のソフトな金属イオンとの錯形成の様子について検討した結果、1以外の化合物は、タリウムイオンと特異的な相互作用を示さないことが分かったので、作製したISEのイオンセンサー特性については、銀イオンを目的イオンとした場合について検討を行った。Table 1に、1から5の化合物をニュートラルキャリアーとして用いた場合のISEの銀イオンに対する電位応答の傾きと検量線の直線範囲についてまとめた。すべての電極において、銀イオンの活量変化に対する電位応答は、ほぼネルンスト応答を示し、それぞれの検量線は幅広い範囲で直線性をもつことが分かった。特に、1と2の電極の電位応答の傾きが優れており、3と5の電極はやや劣っていることが分かった。これは、¹H-NMRにより観察した錯形成のしやすさを反映していると考えられる。すなわち、銀イオンとの相互作用が大きかった1と2が感度よく応答し、相互作用が非常に小さい、又はほとんど観察されなかった3と5で、感度はよくなかったと言える。相互作用の大きかった4の感度がさほどよくなかったのは、効果的に銀イオンと錯形成できる(Z,Z)体のイオン感応膜中の含有量が少なかったためと考えられる。また、銀イオンの活量を 1.0×10^{-3} から 3.0×10^{-3} Mに変化させたときの応答時間(t_{90})は、すべての場合において10秒以下と短いことが分かった。

3.3 イオン選択性

これらの電極の様々なイオンに対する銀イオンの選択係数をFig. 7に示す。1はタリウムイオンに妨害を受けるが、それ以外のイオンに対し、ほとんど妨害を受けないことが分かった。2は、どのイオンに対しても非常に優れた

Fig. 7 Selectivity coefficients for Ag^+ with respect to interfering ions in ISEs based on π -coordinate aromatic compounds (1~5)

銀イオン選択性を示した。特に1の電極において妨害を受けるタリウムイオンに対して、非常に優れた選択性を示すことが特徴的である。3は、検討したすべてのイオンに対して銀イオン選択性を示したが、その程度は2よりも劣っていた。これは、¹H-NMRスペクトルの結果と一致しており、タリウムイオンとは相互作用しないものの、銀イオンとの相互作用が2ほど顕著ではなかったためと考えられる。4も3と同様に、検討したすべてのイオンに対して銀イオン選択性を示したが、その程度は3よりも劣っていた。¹H-NMRスペクトルでは、銀イオンとの相互作用が大きく観察されたにもかかわらず、このような結果になった原因としては、電位応答測定の際でも述べたが、銀イオンの検出に有効に働くと思われる(Z,Z)体のイオン感応膜中の含有量が少ないためであると思われる。5は、それ以外の電極の選択性よりも全体的に銀イオン選択性があまりよくないという結果になった。これは、銀イオンとの相互作用が観察されなかった¹H-NMRスペクトルの結果を反映していると考えられる。

文 献

- 1) P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker: *Chem. Rev.*, **98**, 1593 (1998).
- 2) J. C. Ma, D. A. Dougherty: *Chem. Rev.*, **97**, 1303 (1997).
- 3) K. Kimura, K. Tatsumi, S. Yajima, S. Miyake, H. Sakamoto, M. Yokoyama: *Chem. Lett.*, **1998**, 833.
- 4) K. Kimura, K. Tatsumi, M. Yokoyama, M. Ouchi, M. Mocerino: *Anal. Commun.*, **36**, 229 (1999).
- 5) K. Kimura, S. Yajima, K. Tatsumi, M. Yokoyama, M.

- Ouchi: *Anal. Chem.*, **72**, 5290 (2000).
- 6) S. Yajima, N. Yoshioka, M. Tanaka, K. Kimura: *Electroanalysis*, in press.
- 7) J. Bobacka, T. Lahtinen, J. Nordman, S. Häggström, K. Rissanen, A. Lewenstam, A. Ivaska: *Electroanalysis*, **13**, 723 (2001).
- 8) J. Bobacka, T. Lahtinen, H. Koskinen, K. Rissanen, A. Lewenstam, A. Ivaska: *Electroanalysis*, **14**, 1353 (2002).
- 9) C. Huynh, G. Linstrumelle: *Tetrahedron*, **44**, 6337 (1988).
- 10) A. Orita, L. Jiang, M. Tsuruta, J. Otera: *Chem. Lett.*, **2002**, 136.
- 11) R. Rathore, J. K. Kochi: *Can. J. Chem.*, **77**, 913 (1999).

要 旨

著者らは、ソフトな金属イオンを検出するためのニュートラルキャリアーとして π -配位性化合物であるカリクサレン誘導体が有効に働くことを既に報告した。本研究では、ソフトな金属イオンを検出するためにはどのような構造が本質的に必要なのかを調べるために、構造の異なる様々な π -配位性芳香族化合物を選び、ソフトな金属イオンとの相互作用の様子を調べた後、イオン選択性電極のニュートラルキャリアーとして使用してイオンセンサー特性について調べ、それらの構造が及ぼす影響について検討を行った。その結果、立体的な環構造をもつ μ -ブチルカリクス[4]アレーンテトラ(アリルエーテル)と [2.2.2]-パラシクロファンが銀イオンと顕著な相互作用を示し、特にタリウムイオンとの相互作用が観察されなかった [2.2.2]-パラシクロファンが非常に優れた銀イオンセンサー特性を示した。