

大細孔径を有する新規アニオン性配位高分子の合成

(東理大理¹⁾) ○小林 司¹・貞清 正彰¹

Synthesis of a novel anionic metal-organic framework with large pore size (¹*Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science*) ○Tsukasa Kobayashi,¹ Masaaki Sadakiyo¹

In recent years, there has been a lot of research on ion-conductive metal-organic frameworks (MOFs). Anionic MOFs including cations inside the pores are important as mother frameworks for cationic conductors. However, there are still few reports on anionic MOFs with large pore size, which can introduce some guest molecules that accelerate ionic conductivity. In this study, we tried to synthesize a novel anionic MOF with large pore size. According to a previous report on the synthesis of an anionic MOF, UiO-66-NHSO₂CF₃, having small pore size, we synthesized a novel anionic MOF, UiO-67-NHSO₂CF₃, having large pore size through a similar post-synthetic method. UiO-67-NHSO₂CF₃ was synthesized by stirring UiO-67-NH₂ in CH₂Cl₂ solution including triethylamine, trifluoromethanesulfonic anhydride and pyridine. Powder X-ray diffraction measurements revealed that the crystal structure was maintained before and after the post-synthetic modification. In the Infrared spectra, adsorption peaks derived from O=S=O group was observed, indicating that the post-synthetic reaction was proceeded (Figure 1). The nitrogen adsorption isotherm measurements at 77 K confirmed that additional functional groups were successfully introduced into UiO-67-NH₂ framework.

Keywords : Metal-organic framework; post-synthesis

近年、配位高分子の細孔を利用したイオン伝導体の開発が盛んに行われている。中でも、アニオン性配位高分子は、細孔内にカチオンを内包することが可能であるため、カチオン伝導体を開発する母骨格として重要である。一方で、イオン伝導において媒体となり得るゲスト分子の取り込みが可能な大細孔径を有するアニオン性配位高分子の報告例は未だ多くない。本研究では、大細孔径を有する新規アニオン性配位高分子の合成を目指した。既報として¹⁾ポストシンセシス法により合成された小細孔径を有するアニオン性配位高分子 UiO-66-NHSO₂CF₃に着目し、本研究では、同様のポストシンセシス法を用いて、大細孔径を有する新規アニオン性配位高分子 UiO-67-NHSO₂CF₃ の合成を行った。母骨格となる UiO-67-NH₂ の配位子である 2-アミノ-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジカルボン酸を、既報に従い合成し²⁾、DMF 溶媒中で ZrCl₄ と反応させ、UiO-67-NH₂ を合成した³⁾。得られた UiO-67-NH₂ をトリエチルアミン、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、およびピリジン溶解させた CH₂Cl₂ 溶液中で攪拌し、UiO-67-NHSO₂CF₃ を合成した。粉末 X 線回折測定により、ポストシンセシスの前後で結晶構造が保たれていることを確認した。また、赤外吸収分光測定により、反応後の試料では O=S=O の振動に対応する吸収ピークが見られたことから、UiO-67-NHSO₂CF₃ が合成されたことが示された (図 1)。さらに、77 K における窒素吸着等温線測定により、BET 表面積が減少したことから UiO-67-NH₂ に新たな官能基が導入され、UiO-67-NHSO₂CF₃ が合成されたことが確認された。

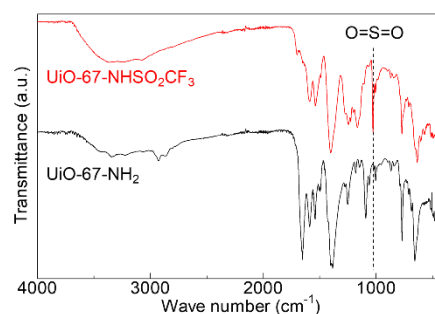


図 1. UiO-67-NH₂ と UiO-67-NHSO₂CF₃ の赤外吸収分光スペクトル

- 1) Fulong Zhu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2019**, 11, 43206–43213
- 2) Jeroen A. van Bokhoven et al., *ChemCatChem.*, **2014**, 6, 1887 – 1891
- 3) Fritz E. Kuhn et al., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 15976–15983