

小細孔径を持つ耐酸性配位高分子を用いた酸の分離

(東理大院理¹⁾ ○白石 恭子¹・貞清 正彰¹

Acid Separation by an Acid-Tolerant Metal–Organic Framework Having Small-Sized Pores (¹ Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Kyoko Shiraishi,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) have been used for selective adsorption and separation because of their characteristic porosity. Despite their high designability, there are still no reports on the separation of strong acid molecules using MOFs, while the separation of neutral molecules has been widely reported. Previously, we have succeeded in synthesizing a novel MOF, Zr-BPT ((Zr₆O₄(OH)₄)₂(HCOO)₁₅(BPT)₃, BPT = biphenyltricarboxylate), which has small-sized pores and high acid tolerance. In this research, we evaluated the selective adsorption properties and separation ability of Zr-BPT by ¹H NMR. We conducted adsorption experiments of acid molecules with different functional groups in solutions. As a result, compared to an existing acid-tolerant MOF (MOF-808) with large-sized pores, Zr-BPT selectively adsorbed acid molecules with aryl groups. Zr-BPT can also separate the acid molecules with aryl groups in mixed solutions with excellent excess percentages.

Keywords : Coordination polymer; Metal–organic framework; Acid separation

配位高分子は結晶性の多孔体であり、その多孔性を利用した様々な分子の分離や選択的吸着がこれまで多く報告されている。特に、吸着質の分子サイズと似通った比較的小さな細孔径を有する配位高分子は、特定の吸着質と強く相互作用し、選択的吸着特性を示す例が多く知られている。一方、既存の報告では、中性分子が主な吸着質として用いられており¹⁾、酸耐性を持つ MOF を利用した強酸性分子の選択的吸着や分離の報告例は未だない。我々はこれまでに、カルボン酸配位子と Zr⁴⁺を用いて、小細孔径と高い酸耐性を併せ持つ新規配位高分子 Zr-BPT ((Zr₆O₄(OH)₄)₂(HCOO)₁₅(BPT)₃, BPT³⁻ = biphenyltricarboxylate)の合成に成功している²⁾。本研究では、酸性分子に対する Zr-BPT の選択的吸着特性および分離能を明らかにすることを目的とした。溶液中において、異なる官能基を持つ酸分子の吸着実験を行い、¹H NMR により定量分析を行うことで選択的吸着特性と分離能を評価した。既存の耐酸性配位高分子である MOF-808³⁾と比較し、Zr-BPT が室温でアリアル基を持つ酸性分子を選択的に吸着するだけでなく(図1)、混合溶液中においても官能基の違いにより、アリアル基を持つ分子を選択的に認識し、分離可能であることがわかった。当日は詳細な吸着実験の結果について議論する。

1) L. Pan, B. Parker, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4180-4181. 2) 白石恭子, 貞清正彰, 日本化学会第 102 春季年会, 2022 年 3 月 23 日 3) H. Furukawa, F. Gandara, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369-4381.

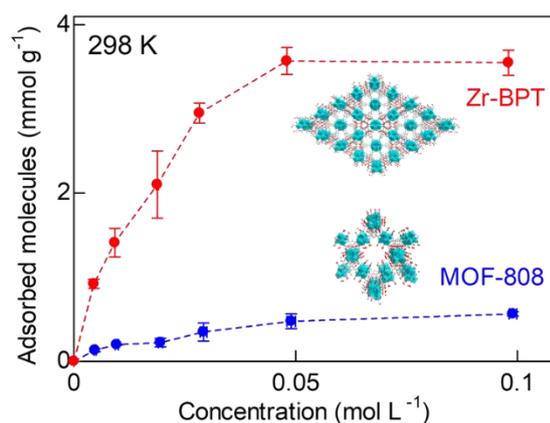


図 1. Zr-BPT と MOF-808 のベンゼンスルホン酸の吸着等温線