

## 配位子と芳香族化合物の脱水縮合による MOF の事後修飾反応

(北大院総化<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>) ○堤麻理子<sup>1</sup>・雨夜弘樹<sup>1</sup>・佐田和己<sup>1,2</sup>

Post-synthetic modification of MOF by the condensation reaction between the organic ligand and guest arenes (<sup>1</sup> Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., <sup>2</sup> Fac. of Sci., Hokkaido Univ.) ○Mariko Tsutsumi,<sup>1</sup> Hiroki Amaya,<sup>1</sup> Kazuki Sada<sup>1,2</sup>

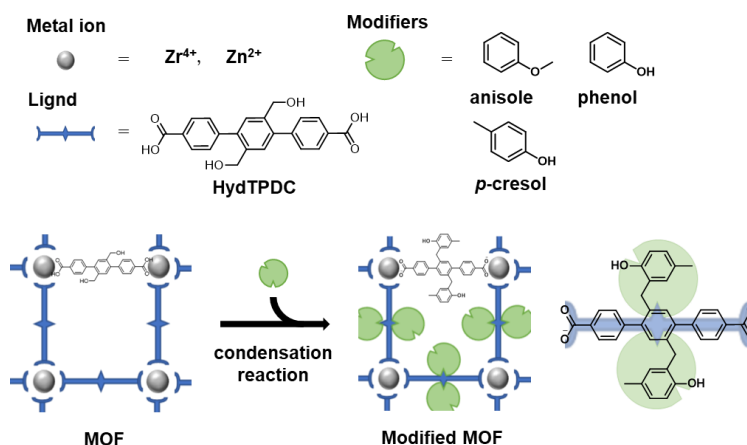
Due to their high specific surface area and stability, metal organic frameworks (MOF) have been applied to the fields such as gas adsorption and catalysis. By chemically modification of the ligands in the line state or adjusting the properties on the pores, it is expected to improve the functions and develop new functional materials. In our laboratory, we have investigated the efficient post-modification reactions under mild conditions using azide-alkyne click reaction<sup>1</sup> and urethane formation<sup>2</sup>, for the functionalization of MOF.

In this study, we functionalized MOF (**UiO68-hyd**, **ZnHydMOF**) using the ligands with two hydroxymethyl groups (**HydTPDC**), and attempted the post-modification reaction by dehydration condensation with aromatic compounds such as phenol, anisole, and cresol. After the optimization of the reaction conditions, the conversion of the organic ligands raised to 90% in the presence of Lewis acid catalyst such as SnCl<sub>4</sub> and Sc(OTf)<sub>3</sub>.

**Keywords** : MOF, Post-synthetic modification, condensation reaction, arene

金属-有機構造体 (MOF) はその高い比表面積や安定性から、ガス吸着や触媒等の分野に応用されている。その結晶中で配位子を化学的に修飾し細孔内部の性質を制御することで、機能の向上や新しい機能の付与が期待されている。当研究室ではアジド-アルキンクリック反応<sup>1</sup>や、ウレタン形成反応<sup>2</sup>を用いた温和な反応条件での効率的な事後修飾反応を検討し、MOF の機能化を報告している。

そこで、本研究では2点のヒドロキシメチル基を有する配位子 (**HydTPDC**) を用いて、IRMOF-15 型や UiO-68 型と同型の MOF (**UiO68-hyd**, **ZnHydMOF**) を合成し、フェノールやアニソール、クレゾールなどの芳香族化合物との脱水縮合による事後修飾反応を試みた。SnCl<sub>4</sub> や、Sc(OTf)<sub>3</sub> 等のルイス酸存在下反応が進行した。さらに、ルイス酸を MOF 内部に導入後、芳香族化合物を加える手順によって、転化率 90% 以上の修飾が可能であることが明らかとなった。



1) Goto, Y.; Sato, H.; Shinkai, S.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (44), 14354–14355.

2) Anan, S.; Kokado, K.; Sada, K. *Chem. Lett.* **2019**, *48* (3), 285–287.