

複合型 MOF 固定相の設計と合成

(東大院工¹⁾ ○松村 俊明¹・植村 卓史¹・細野 暢彦¹

Design and Synthesis of MOF Composite Stationary Phases (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Toshiaki Matsumura,¹ Takashi Uemura,¹ Nobuhiko Hosono¹

We have previously demonstrated the recognition and separation of molecules based on their minute structural differences using metal–organic framework (MOF) particles as stationary phases for HPLC.^{1,2} Though multifunctional pores of MOF have enabled versatile recognition of molecules, conventional MOF columns have only one homogeneous pore environment. Herein, we developed MOF-on-MOF stationary phases to realize multifarious pores, which diversify recognizable molecules dramatically. Two different MOFs are hierarchized by layer-by-layer method (Figure 1).³ The separation characters of the MOF-on-MOF column will be discussed in the presentation. Moreover, MOF@SiO₂ core-shell stationary phases were also fabricated successfully using the layer-by-layer method.

Keywords : column, metal-organic framework, composite, chromatography, polymer

我々はこれまでに多孔性金属錯体 (MOF) の粒子を固定相とした MOF カラムクロマトグラフィーを開発し、従来のカラムでは困難であった分子の微細構造の認識及び分離に成功してきた^{1,2}。MOF の多機能性細孔は分子認識・分離の幅を大きく広げた一方で、従来の MOF カラムでは 1 種類の均一な細孔環境に基づく分離しか行えていなかった。

本研究では、複数種の認識空間、またはその組み合わせに基づく多様な分離の実現に向けて、異なる細孔環境を有する 2 種類の MOF を階層化した MOF-on-MOF 固定相の開発を行った。Layer-by-Layer 法³を用いて 2 種類の MOF ($[\text{M}_2\text{L}_2\text{P}]_n$, $\text{M} = \text{Cu}$ or Zn , $\text{L} = \text{bdc}$ (1,4-benzenedicarboxylate) or ndc (1,4-naphthalenedicarboxylate), $\text{P} = \text{ted}$ (triethylenediamine)) を積層した複合型 MOF 粒子を合成した (Figure 1)。得られた MOF-on-MOF 粒子を固定相として充填したカラムを用いて HPLC における分離特性を評価した。

また本手法は SiO₂ と MOF の複合化についても有効であることを見出し、MOF@SiO₂ コアシェル固定相の合成も行った。今後、基材や複合様式の最適化により高性能かつ多機能性 MOF カラムの実現に繋がると期待される。

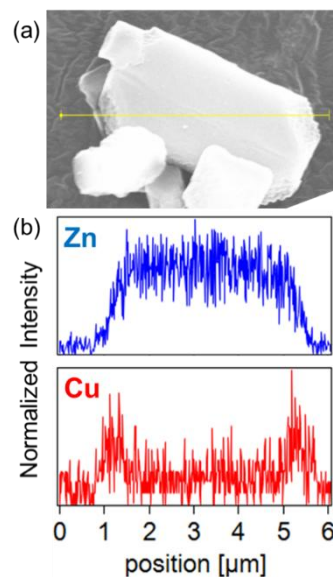


Figure 1. (a) SEM image and (b) EDX line profile of Zn and Cu for $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{ted}]_n$ -on- $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2\text{ted}]_n$ particle.

1) N. Hosono, T. Uemura, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 3593.

2) N. Mizutani, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 75, 7644.

3) K. Otsubo, T. Haraguchi, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9605.