

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

令和の最初の ICN を担当します。

MOF (Metal-Organic Framework) その後

2013 年、2015 年、2017 年と MOF (Porous Coordination Polymer; PCP とも呼ばれる) を取り上げてきた。これまでの MOF の研究では、MOF を触媒、ガス吸着・貯蔵材や分離材に用いる検討が多く報告されてきている。今回は、少し違う用途と方法論を紹介する。

1. 水溶液からの金の回収

Sun らは、金を効率的に回収できる MOF 複合体を提案している¹⁾。まず、鉄クラスター Fe_3O をコーナーカチオンとし、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸をリンカーとして用いた MOF (Fe-BTC) を調製する (比表面積約 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$)。この細孔内に *para*-phenylenediamine (*p*-PDA) を重合させ、約 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ複合体 (Fe-BTC/PpPDA) を調製し、これを金の回収に用いている。イオン性の金 Au^{3+} を含有する水溶液から、PpPDA のない MOF でも金の回収が可能であるが ($137\text{mg}/\text{g}$ -Fe-BTC)、Fe-BTC/PpPDA では、 1g の複合体で 934mg の金を回収している (バッチ式)。水溶液中の金の濃度にもよるが、わずか 2 分でほぼ全量を回収している。金の回収メカニズムについては、水溶液中のイオン性の金が PpPDA のアミノ基により還元され、金属状の金 Au^0 として MOF に取り込まれるレドックスメカニズムとしている。イミンに酸化されたアミノ基は、アスコルビン酸で還元して再生することができ、Fe-BTC/PpPDA は繰り返し使用できる。取り込まれた金は、MOF を焼成し、残った鉄分を塩酸で洗浄して取り除いて回収できる。回収した金の純度は

23.9 カラットであった。種々の金を含む水溶液から金の回収が可能で、銅、亜鉛、カルシウム等の各種イオンを含む一般河川水、廃水、汚泥や海水からも金の回収が可能としている。なお、複合体調製の材料費は、MOF をトンオーダーで製造する場合には、 2.5 ドル/kg-MOF と推定している。

2. メソ細孔を有する MOF の調製

MOF の細孔径は、用いるリンカーのサイズに大きく依存する。メソ孔領域の大きさを持つ MOF を調製しようとするれば、かなり大きなリンカーを考える必要があり、適当なリンカーを見つけることも難しい。Guillerm らは、一旦調製した MOF をオゾン処理してリンカーを取り除くことでメソ細孔を有する MOF を得ている²⁾。まず、ジルコニウムクラスターをコーナーカチオンとし、アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸と 4,4'-スチルベンジカルボン酸 (H_2sti) をリンカーとする MOF を調製する。得られた MOF をオゾン処理することで一方のリンカーである二重結合を持つ H_2sti が取り除かれ、 1.5 nm のマイクロ細孔が $2\sim 5 \text{ nm}$ のメソ細孔に変わっている。リンカーの組合せで細孔径の調節が可能とのことだが、二つのリンカーが均一に構造内に配置されているのかや、オゾンによる一方のリンカーが定量的に除去されるのかなど気にはなるものの、新しい方法論として注目に値する。

1) D.T.Sun et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16697-16703

2) V. Guillerm et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 15022-15030