

MERIT 海外派遣報告書

工学系研究科応用化学専攻 鳥本明大

派遣先: Vrije Universiteit Brussel ベルギー

派遣期間: 2024 年 10 月 25 日～2025 年 3 月 28 日

研究課題名: MOF-LC におけるピークバンドの広がり現象の解析

1. 研究背景

クロマトグラフィーは、汎用的な分離分析手法であり、これまで多様な分離モードの開発および用いるカラムの性能の向上のための研究がなされてきた。その中で現在主に用いられているのは逆相クロマトグラフィーであるが、最近、ナノあるいはサブナノサイズの細孔を有する結晶性化合物である多孔性金属錯体(Metal-Organic Framework: MOF)を固定相に用いた MOF カラムクロマトグラフィーが開発されてきている¹。MOF カラムクロマトグラフィーは、ナノあるいはサブナノサイズの非常に小さな空間を認識場に用いることで、高い分子認識性能および興味深い選択性をもたらすことから注目を集めている。

分離性能の向上のためには、ピークの広がり現象の解析が有効であり、逆相クロマトグラフィーにおいてはこのような解析が行われてきた²。MOF カラムクロマトグラフィーには、[1]球状ではない粒子形状および粒子サイズの不均一性がもたらすカラム内の流路の不均一性および[2]小さな細孔内での遅い拡散現象という特徴があり、これらがカラム性能にどう影響するかを調べることは高性能化のために必須である。しかし、これまでの研究は MOF が分析対象に対しどのような保持挙動を示すかを調べることにとどまっており、逆相法で行われているような解析は行われてこなかった。

2. 研究目的

上記の研究背景をもとに、MOF カラムクロマトグラフィーにおいて、

- (A) 逆相法と同様のピークの広がり現象の解析が可能か
 - (B) 上記の[1]および[2]のような特徴はカラム性能にどのように影響するか
- を明らかにすることを目的とした。

3. 研究内容

3.1 実験的な解析

3.1.1 Plate height の測定

これまでに固定相として用いられてきた実績のある典型的な 1 次元状細孔を有する MOF を用いて、数種類の小分子の plate height の測定を行ったところ、既存の逆相カラムよりも大きな plate height が観測された。

3.1.2 Peak parking 測定

測定中にポンプを停止し、流れのない状態でカラム内で分析対象の分子を拡散させ、その拡散現象を追跡するという peak parking 測定から有効拡散係数の算出を行った。適切なモデルを用いて、得られた有効拡散係数から粒子内拡散係数を算出した。MOF カラムクロマトグラフィーは既存の逆相法よりも極めて小さな粒子内拡散係数(およびそれをバルク溶液中の拡散係数で除した値)を示し、予想と一致する結果が得られた。

3.2 シミュレーション手法を用いた解析

シミュレーションを用いて、球状粒子および直方体粒子が充填された系における plate height curve を求めた。まず、粒子内拡散係数の依存性を調べたところ、粒子内拡散係数の減少により高流速に対応する領域における傾きが急激に増加するという結果が得られた。また、球状粒子と直方体粒子の間では大きな差は観測されず、規則的に粒子が配列された構造においては粒子形状の影響は大きくないということが分かった。

4. 結論

本研究を通じて、逆相法と同様の解析が MOF カラムクロマトグラフィー法にも適用できることがわかった。また、予測された通り、MOF カラムクロマトグラフィーにおいては非常に小さな粒子内拡散係数が観測され、これは高流速に対応する領域の傾きの増大に寄与することが明らかとなった。さらに、非球状という粒子形状そのものではなく、それがもたらす不均一な充填構造が、カラム性能に大きく影響しているということが示された。

5. 謝辞

本プロジェクトを推進するにあたり、Gert Desmet 教授をはじめ Vrije Universiteit Brussel の多くの方に大きな支援をいただきました。また、所属研究室のメンバーおよびスタッフの方にも、大きな支援をいただきました。これらの方々からの支援により、海外での研究活動という貴重な経験を得ることができました。ここに、厚く御礼を申し上げます。

6. 参考文献

- 1) A. A. Kotova, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 455, 214364.
- 2) G. Desmet *et al.*, *Anal. Chim. Acta* **2022**, 1214, 339955.