

プレス発表資料

PRESS RELEASE

令和 2 年 4 月 21 日
国立大学法人弘前大学
国立大学法人山形大学
国立大学法人長岡技術科学大学



極性のある揮発性有機化合物(VOC)を吸着する結晶性材料を開発

【本件のポイント】

- ・アセトンや酢酸エチルなど極性のある揮発性有機化合物を吸着する結晶性材料を開発し、吸着メカニズムを分子レベルで解明しました。
- ・本研究成果は、揮発性カルボニル化合物の吸着と脱離に関して、活性炭の抱える課題を克服する材料の開発コンセプトを新たに提案するものです。
- ・今後、このコンセプトに基づく様々な吸着材料や分離材料など新材料の開発が国内外において進められると期待されます。

【本件の概要】

弘前大学大学院理工学研究科の太田俊助教、山形大学理学部の石崎学講師、長岡技術科学大学大学院工学研究科の戸田智之助教らの共同研究グループは、アセトンや酢酸エチルなど極性¹のある揮発性有機化合物(VOC)を吸着する結晶性材料を新たに開発しました。

VOCは、揮発性を有し、大気中で気体状となる有機化合物の総称です。VOCの多くは、健康被害や大気汚染を引き起こすため、VOC排出抑制技術の開発が求められています。そのような技術の一つである「吸着技術」においては、既に、活性炭³が工業的に利用されていますが、揮発性カルボニル化合物⁴の吸着や脱離については課題も残されています。

共同研究グループは、「水素結合ネットワーク⁵がその課題を解決するのではないか」という独自の発想に基づき、ある種のニッケル化合物が水素結合ネットワークを形成した結晶を作製しました。そして、この結晶が、揮発性カルボニル化合物の吸着と脱離を可逆的に行うことを明らかにしました。さらに、吸着と脱離のメカニズムを分子レベルで解明することにも成功しました。

本研究成果は、揮発性カルボニル化合物の吸着と脱離に関して、活性炭の抱える課題を克服する新材料のコンセプトを提案するものです。今後、国内外において、このコンセプトに基づく様々な水素結合ネットワーク構造体が開発されるものと期待されます。

本研究成果は、米国化学会『Crystal Growth & Design』にオンライン掲載されました

(2020年4月20日)。また、本研究で開発した材料およびその関連物質について、現在、特許を出願中です(特願2018-178913(出願日:2018年9月25日)および特願2019-170452(出願日:2019年9月19日))。

【研究の背景】

揮発性有機化合物(VOC)は、揮発性を有し、大気中で気体状となる有機化合物の総称です。VOCの多くは、様々な健康被害や大気汚染を引き起こすことから、安心して安全な作業環境、家庭環境、さらには地球環境を実現するためにも、VOCの大気への排出を抑制する新技術の開発が求められています。

VOC排出抑制技術の一つとして、多孔質材料⁶にVOCを物理的、あるいは化学的に閉じ込める「吸着技術」が知られています。既に、活性炭が工業的に利用されていますが、揮発性カルボニル化合物の吸着や脱離については課題も残されています。例えば、活性炭を用いたケトン⁴の吸着過程では、発熱的な副反応が起こり、それに伴う活性炭の発火が懸念されます。また、ケトンやエステル⁴を吸着した活性炭を再生する際にも、副反応が生じ、そこで生成した化学種が活性炭の吸着効率を下げてしまうといった問題もあります。

これらの問題を解決するには、反応性を高めることなく揮発性カルボニル化合物を吸着し、かつ、吸着状態と脱離状態のエネルギー差を小さくできる材料が必要です。共同研究グループは「水素結合で揮発性カルボニル化合物を吸着でき、かつ、構造に柔軟性をもたらす水素結合ネットワークが以上の条件を満たす材料の候補となるのではないか」と考え、活性炭の持つ課題を克服できるような水素結合ネットワーク材料の開発に挑みました。

【研究内容と成果】

まず研究グループは、ビス(ベンゾイミダゾール)と呼ぶ有機分子1つと塩素原子2つを持つニッケル化合物(図1)の結晶Aを作製しました。この結晶中では当該ニッケル化合物が、分子間でN-H...Cl水素結合によるネットワークを形成しています(図2)。結晶Aに対して、常温常圧下、空気中で、プロピオンアルデヒド(アルデヒド⁴の一種)、アセトン(ケトンの一種)、酢酸(カルボン酸⁴の一種)、酢酸エチル(エステルの一種)の蒸気をそれぞれさらしたところ、これら一連の揮発性カルボニル化合物を吸着することが分かりました。また、代表してアセトンと酢酸エチルの脱離を検討したところ、減圧条件下で加熱(100°C)すれば、結晶Aを再生することも明らかにしました。アセトンと酢酸エチルの吸着と脱離はそれぞれ10回繰り返しても吸着能力は衰えません。以上の結果は、水素結合ネットワークを基盤とする材料が、揮発性カルボニル化合物の吸着と脱離に関して、活性炭が抱える課題を解決する材料になることを期待させます。さらに研究グループは、結晶Aがエーテル⁷やハロアルカン⁷の可逆的な吸着と脱離も可能であることを、本研究において明らかにしました。

揮発性カルボニル化合物やエーテル、ハロアルカンの吸着と脱離は、結晶性を保持したまま進行することから、X線結晶構造解析⁸により、吸着メカニズムを分子レベルで議論することができます。実際、吸着前後の結晶構造を比較することにより、結晶Aは水素結合の組み合わせを柔軟に変化させ、吸着と脱離を行なっていることを研究グループは明らかにしました（図3）。このように、吸着と脱離のメカニズムを分子レベルで解明することは、今後の新たな吸着材料開発の指針となります。

本研究では、結晶AによるVOC吸着の選択性も調べました。その結果、結晶Aは、テトラヒドロフラン>アセトン>プロピオンアルデヒド>ジエチルエーテル>酢酸エチル>クロロホルム $\geq$ ジクロロメタンの順で吸着しやすいことが分かりました。この結果は、結晶AはVOCの吸着材料としてだけでなく、分離材料としても有用であることを示します。

【今後への期待】

本研究成果は、揮発性カルボニル化合物の吸着と脱離に関して、活性炭の抱える課題を克服する新材料の開発コンセプトを提案するものです。今後、国内外において、このコンセプトに基づく様々な水素結合ネットワーク構造体が開発されるものと期待されます。

また、今回報告した材料はVOC吸着機能以外にも様々な機能の発現が期待されることから、研究グループは、今後、この材料のさらなる機能開拓へも取り組んでいきます。

【参考図】

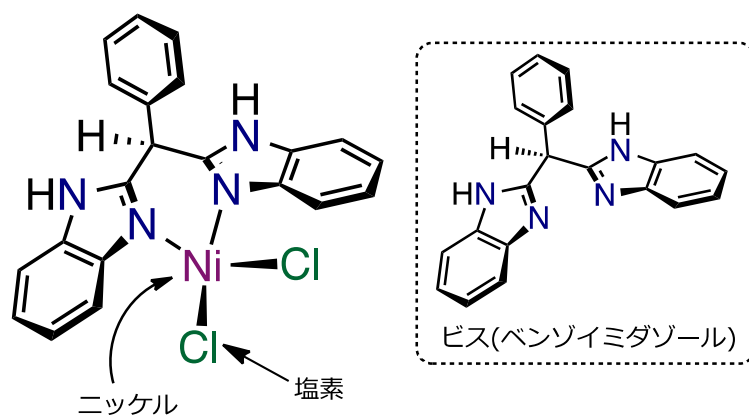


図1 ビス(ベンゾイミダゾール)と呼ぶ有機分子1つと塩素原子2つを持つニッケル化合物の化学構造式

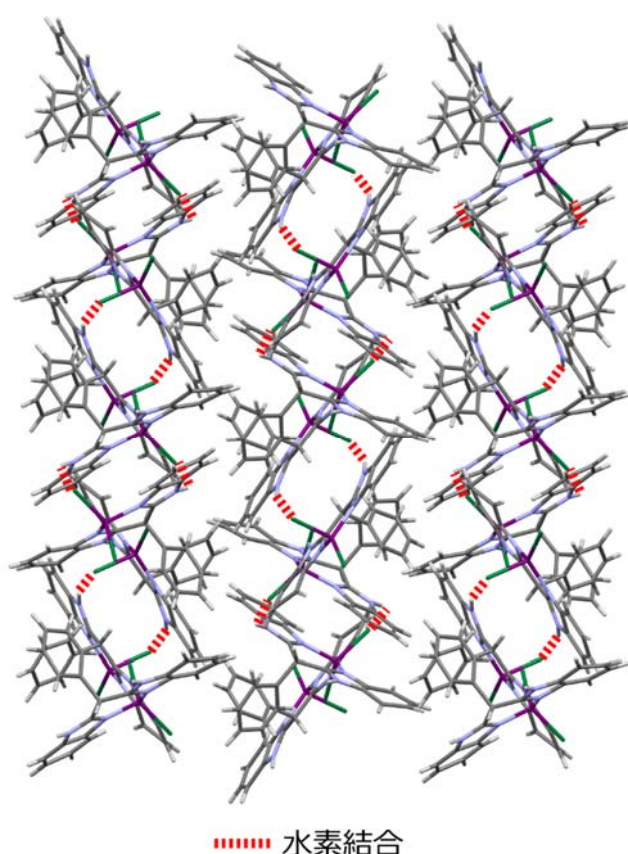


図2 X線結晶構造解析より得られた結晶Aの結晶構造。赤色点線が分子間N-H...Clを示す。実際は、手前の分子と奥の分子との間にもN-H...Cl水素結合が形成されているが、ここでは省略した。

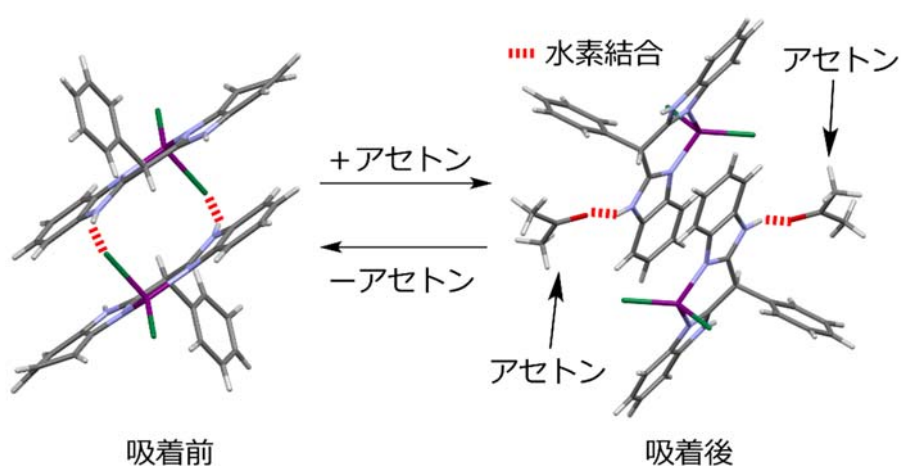


図3 アセトンの吸着前後の結晶構造の違い。吸着前は2つのニッケル化合物の間で形成されていた水素結合（赤色点線）が、吸着後には切断され、代わりに吸着したアセトンとの間に水素結合が形成されている。この結果より、結晶Aは水素結合の組み合わせを柔軟に変更することにより、アセトンの吸着と脱離を行なっていると考えられる。

【用語説明】

- 1 極性…ここでは分子全体として電荷のかたよりを生じていることを指す。
- 2 揮発性…常温で気体になりやすい性質。
- 3 活性炭…吸着材料として広く利用されている多孔質炭素。
- 4 揮発性カルボニル化合物…ここではカルボニル基と呼ばれる炭素-酸素二重結合($C=O$)を持つ有機化合物（アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル）の内、揮発性のものを指す。なお、アルデヒドとはカルボニル基の炭素原子に1個（または2個）の水素原子が結合した化合物（プロピオンアルデヒドなど）、ケトンはカルボニル基の炭素原子に2個の炭化水素基が結合した化合物（アセトンなど）、カルボン酸とは、カルボニル基の炭素原子に1個の水酸基が結合したカルボキシ基（ $-COOH$ ）を持つ化合物（酢酸など）、エステルとはカルボニル基の炭素原子に1個の酸素原子が結合したエステル結合（ $-COO-$ ）を持つ化合物（酢酸エチルなど）である。
- 5 水素結合ネットワーク…ここでのネットワークとは、多数の分子がある化学的な力により網目状に配列したものを指す。本研究では、分子間にはたらいっている化学的な力は水素結合（電気的陰性の強い原子に結合した水素原子ともう一つの電気的に陰性の強い原子上の非共有電子対との間に生じる引力的な相互作用）であるため、水素結合ネットワークと表現する。
- 6 多孔質材料…微細な空孔（細孔）を多く持つ材料。
- 7 エーテル・ハロアルカン…エーテルとは炭化水素（炭素と水素だけからできた化合物）分子の隣りあった炭素原子の間に酸素原子が結合した構造の化合物である。また、ハロアルカンは、炭化水素に含まれる水素原子の一部がハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）へと置き換わった化合物である。
- 8 X線結晶構造解析…単結晶にX線を照射して得られる回折データから、単結晶中に存在する原子の配列を決定する方法。

【掲載論文情報】

[論文名] Adsorption of Polar Volatile Organic Compounds by a Crystalline Network Structure Based on a Bis(benzimidazole)NiCl₂ Complex

（ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体を基盤とする結晶性ネットワーク構造を用いた極性揮発性有機化合物の吸着)

[著書名] Shun Ohta (太田俊),¹ Yurika Iwabuchi (岩渕由理香),¹ Ryota Mukai (向井凌大),² Manabu Ishizaki (石崎学),³ Tomoyuki Toda (戸田智之),⁴ Masato Kurihara (栗原正人),³ and Masaaki Okazaki (岡崎雅明)¹

¹弘前大学大学院理工学研究科 ²弘前大学理工学部 ³山形大学理学部 ⁴長岡技術科学大学大学院工学研究科

[雑誌名] Crystal Growth & Design

[DOI] 10.1021/acs.cgd.0c00328

【研究サポート】

本研究は、公益財団法人前川報恩会平成30年度学術研究助成、公益財団法人泉科学技術振興財団2018年度研究助成、弘前大学戦略1「アグリ・ライフ・グリーン分野における地域の特性・資源を活かしたイノベーション創出・人材育成事業」の支援により実施しました。また、X線結晶構造解析には、弘前大学研究・イノベーション推進機構共用機器基盤センター登録機器を利用しました。

【お問い合わせ先】

（研究に関すること）

国立大学法人弘前大学大学院理工学研究科 助教 太田俊

TEL : 0172-39-3569 MAIL : shunohta@hirosaki-u.ac.jp

（報道に関すること）

国立大学法人弘前大学大学院理工学研究科総務グループ総務担当

TEL : 0172-39-3510 MAIL : r_koho@hirosaki-u.ac.jp

国立大学法人山形大学エンロールメント・マネジメント部EM・広報課広報室

TEL : 023-628-4008 MAIL : koho@jm.kj.yamagata-u.ac.jp

国立大学法人長岡技術科学大学大学戦略課企画・広報室

TEL : 0258-47-9209 MAIL : skoho@jcom.nagaokaut.ac.jp