

Academic Program [Oral A] | 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:30 AM - 11:30 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:30 AM - 2:30 AM UTC 🏛️

[A]D502(D502, Bldg. 4, Area 3 [5F])

## **[[A]D502-1am] 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry**

Chair: Hideyuki Kawasoko, Hideaki Shiota

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[[A]D502-1am-01]

Evaluation of Gas Permeability of Chitin Nanofiber Containing Thin Films

○Tasuku Izutani<sup>1</sup> (1. Mitsubishi Electric Corp.)

🇯🇵 Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[[A]D502-1am-02]

Cellulose Dissolution by the Addition of Bulky Organic Superbases

○Tatsuya Nishida<sup>1</sup>, Daisuke Hirose<sup>1</sup>, Katsuhiro Maeda<sup>1,2</sup> (1. Grad. Sch. of Nat. Sci. and Tech., Kanazawa Univ., 2. WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.)

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[[A]D502-1am-03]

Mild Separation Reaction of Woody Biomass Components : Comparative study of degradation mechanisms using various lignin structural models

○Masaki Ando<sup>1</sup>, Yuka Nakagawa<sup>1,2</sup>, Satoshi Shikami<sup>1</sup>, Yuki Nakamura<sup>1</sup>, Makiko Imai<sup>1</sup>, Keito Mineo<sup>1</sup>, Katsuhiro Isozaki<sup>1</sup>, Masaharu Nakamura<sup>1</sup>, Hiroyuki Matsumura<sup>2</sup> (1. Kyoto University, 2. DAICEL CORPORATION)

🇯🇵 Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[[A]D502-1am-04]

Synthesis and evaluation of acylated cellulose using ionic liquids

○Reina Ono<sup>1</sup>, Yumiko Takagi<sup>1</sup> (1. Kagawa University)

🇯🇵 Japanese

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

[[A]D502-1am-05]

Visible-Light-Driven Catalysts for Lignin Degradation in Wood

○Shunta Shimizu<sup>1</sup>, Masataka Suzuki<sup>1</sup>, Yutaka Hitomi<sup>1</sup> (1. Doshisha University)

🇯🇵 Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[[A]D502-1am-06]

CO<sub>2</sub> desorption from carbamic acid by using electrochemical process

○Kakeru Hirano<sup>1</sup>, Soichi Kikkawa<sup>1</sup>, Hideyuki Kawasoko<sup>1,2</sup>, Seiji Yamazoe<sup>1</sup> (1. Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, 2. JST-PRESTO)

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

Break

---

## ◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[[A]D502-1am-07]

Effects of metals and metal oxide species on FTO electrode on reduction reaction of carbon dioxide

○Rintaro Tanaka<sup>1</sup>, Kojiro Fuku<sup>1</sup> (1. Fac. Env. Urban Eng., Kansai Univ.)

---

## ◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[[A]D502-1am-08]

X-ray scattering observation of the regeneration process of cellulose in ionic liquid solutions

○Sawaya Suzuki<sup>1</sup>, Yoshihumi Kimura<sup>1</sup>, Takatsugu Endo<sup>1</sup> (1. The Univ. of Doshisha)

---

## ◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[[A]D502-1am-09]

Dissolution of cellulose in ionic liquids with long alkyl chains

○Motoki Kawahara<sup>1</sup>, Rikuto Kihara<sup>1</sup>, Yoshifumi Kimura<sup>1</sup>, Takatsugu Endo<sup>1</sup> (1. Doshisha university)

---

## ◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[[A]D502-1am-10]

The challenge of transition from cellulose type II to type I by controlling molecular weight

○Mizuki Shiota<sup>1</sup>, Rikuto Kihara<sup>1</sup>, Yoshifumi Kimura<sup>1</sup>, Takashi Endo<sup>1</sup> (1. The Univ. of Doshisha)

---

## ◆ English

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[[A]D502-1am-11]

Glycine betaine alkyl esters as promising agrochemicals for controlling growth of common weeds

○Adriana Olejniczak<sup>1</sup>, Damian K. Kaczmarek<sup>1</sup>, Tomasz Rzemieniecki<sup>1</sup>, Witold Stachowiak<sup>1</sup>, Michał Niemczak<sup>1</sup> (1. Poznan University of Technology)

---

## キチンナノファイバー含有薄膜のガス分離性能評価

(三菱電機先端技術総合研究所<sup>1</sup>) ○泉谷 佑<sup>1</sup>

Evaluation of Gas Separation Performance of Chitin Nanofiber-Containing Thin Films.  
(<sup>1</sup>Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation)○Tasuku Izutani<sup>1</sup>

Chitin, the main component of crab shells and insect exoskeletons, is an abundant biomass material on Earth. However, it has been difficult to process and utilize due to its insolubility in solvents. Recently, advancements in fibrillation technology have made it possible to use chitin nanofiber dispersions. Additionally, because chitin nanofiber dispersions are in liquid form, they can be easily processed, such as by coating them onto various material surfaces. For example, when dried into film form, they can form dense membranes with excellent air barrier properties.

In this presentation, we evaluated the gas permeability of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> using the density of chitin nanofiber thin films to explore their potential as CO<sub>2</sub> separation membranes. Furthermore, we report the results of evaluating the impact on gas permeability when varying the mixing ratio with binder resins.

**Keywords :** Chitin; Gas Separation; Membrane; Nanofiber

キチンは、カニの殻や昆虫の外骨格（殻）の主成分であり、地球上で豊富なバイオマス材料であるが、溶剤に不溶なため、加工や利用が困難な材料であった。しかし、近年では、解繊技術の進歩等により、キチンナノファイバー（キチン NF）として、分散液が利用可能となってきた。また、キチン NF 分散液は、液状のため、任意の材料表面に塗布できるなど加工が容易である。例えば、フィルム状に乾燥することで、空気遮蔽性に優れた稠密膜を形成することが可能である。

本発表では、キチン NF 薄膜の稠密性を利用し、ガス分離膜への可能性を検証するため、キチン NF/樹脂複合膜の CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> のガス透過性を評価した。また、バインダ樹脂との配合比率を変化させた場合に、ガス透過性に与える影響について評価した結果について報告する。

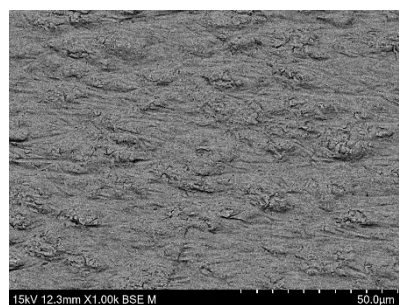
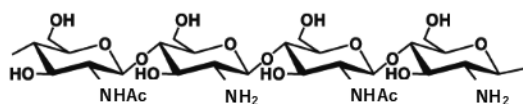


図.キチンの分子構造およびキチン NF/樹脂複合膜の表面 SEM 像

## 嵩高い有機超塩基の添加によるセルロースの溶解

(金沢大院自然<sup>1</sup>・金沢大 WPI-NanoLSI<sup>2</sup>) ○西田 達哉<sup>1</sup>・廣瀬 大祐<sup>1</sup>・前田 勝浩<sup>1,2</sup>  
 Cellulose Dissolution by the Addition of Bulky Organic Superbases (<sup>1</sup>Grad. Sch. of Nat. Sci, and Tech., Kanazawa Univ, <sup>2</sup>WPI-NanoLSI, Kanazawa University) ○Tatsuya Nishida,<sup>1</sup> Daisuke Hirose,<sup>1</sup> Katsuhiro Maeda<sup>1,2</sup>

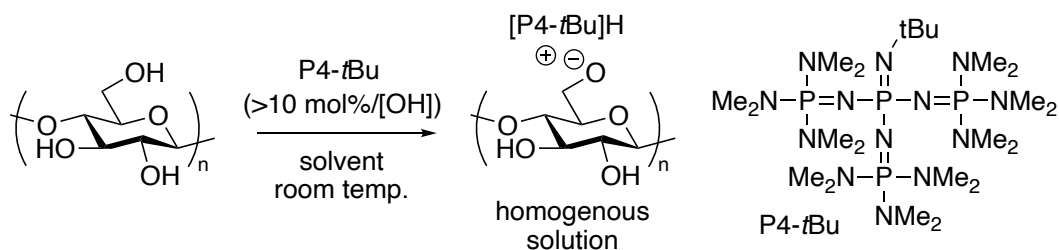
From the viewpoint of sustainability, the utilization of cellulose, a bio-based abundant polymer, is required. However, the conventional methods for dissolving cellulose using condensed salt solutions or ionic liquids have serious problems related to resources and energy, such as the use of excess amounts of special reagents or the long-time dissolution process at high temperature.

In this study, we found that cellulose was dissolved in polar aprotic solvents at room temperature just by adding a small amount of phosphazene base P4-*t*Bu, which is a bulky organic superbase. After optimization, homogenous 15 wt% cellulose solution was obtained by adding only 15 mol% P4-*t*Bu to the hydroxy group on cellulose in pyridine. <sup>31</sup>P NMR spectra showed that the cellulose was dissolved forming an ion-pair with [P4-*t*Bu]H<sup>+</sup> by quantitative deprotonation of hydroxy groups with P4-*t*Bu. Upon addition of a small amount of water to the resulting homogeneous solution, regenerated cellulose was quantitatively obtained through re-protonation.

**Keywords :** Cellulose; Organic superbase; Phosphazene base; Biomass; Dissolution

近年、持続可能性の観点から天然高分子であるセルロースの利活用が求められている。しかし、濃厚塩溶液やイオン液体などを利用した従来のセルロースの溶解手法では、特殊な試薬を大過剰量用いる、あるいは長時間の高温加熱プロセスが必要であるなどの、資源およびエネルギーに関する問題があった。

本研究では、セルロースと非プロトン性極性溶媒との懸濁液に嵩高い有機超塩基であるホスファゼン塩基 P4-*t*Bu を少量添加するのみで、セルロースが室温条件下で溶解することを見出した。条件を最適化したところ、ピリジン中でセルロースの水酸基に対してわずか 15 mol% の P4-*t*Bu を添加することで、溶媒に対して 15 wt% のセルロースが溶解した均一溶液が得られた。<sup>31</sup>P NMR 測定の結果から、P4-*t*Bu による水酸基の定量的な脱プロトン化に伴い、[P4-*t*Bu]H<sup>+</sup> がセルロースとイオン対構造を形成しながら溶解している様子が確認された。得られた均一溶液に少量の水を加えたところ、プロトン化に伴い再生セルロースが定量的に得られた。



## 森林バイオマスの温和な成分分離反応—植物ごとに特徴的なリグニン構造モデルを用いた分解機構研究

(京大<sup>1</sup>・ダイセル<sup>2</sup>)○安藤 正貴<sup>1</sup>・中川 由佳<sup>1,2</sup>・爾見 聡<sup>1</sup>・中村 友紀<sup>1</sup>・今井 牧子<sup>1</sup>・峰尾 恵人<sup>1</sup>・磯崎 勝弘<sup>1</sup>・中村 正治<sup>1</sup>・松村 裕之<sup>2</sup>

Mild Separation Reaction of Woody Biomass Components: Comparative study of degradation mechanisms using various lignin structural models (<sup>1</sup>Kyoto University, <sup>2</sup>DAICEL) ○Masaki ANDO,<sup>1</sup> Yuka NAKAGAWA,<sup>1,2</sup> Satoshi SHIKAMI,<sup>1</sup> Yuki, NAKAMURA,<sup>1</sup> Makiko IMAI,<sup>1</sup> Keito MINEO,<sup>1</sup> Katsuhiko ISOZAKI,<sup>1</sup> Masaharu NAKAMURA,<sup>1</sup> Hiroyuki MATSUMURA<sup>2</sup>

*Woody biomass* represents a potential carbon feedstock to replace fossil resources, but the lack of efficient lignin degradation bottlenecks its practical chemical use. Lignin has a complicated molecular structure resulting from random radical polymerization of mixed monolignol units, which hampers the development of effective degradation methods. Besides, we have found that hydrogen peroxide can oxidatively degrade lignin in wood plant cells under mild conditions using organic acid catalysts. Understanding the mechanism of this degradation will provide a new guideline for woody biomass utilization.

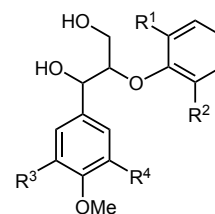
Here, we report the decomposition of several model compounds of the  $\beta$ -O-4 linkage, the most abundant substructure of lignin in the presence of an organic acid catalyst and 30 wt % hydrogen peroxide. NMR experiments show new peaks (<sup>13</sup>C NMR) in the aqueous phase obtained, indicating the production of carboxylic acids during the reaction. The mechanism of the oxidative degradation of lignin will also be discussed by comparing the structures of the lignin models and the degradation products obtained, respectively.

**Keywords:** *Woody biomass, Catalyst, Organoacid, Lignin*

森林バイオマスは化石資源に替わる再生可能なマテリアル資源であり、その有効利用のため、樹木細胞壁からの効率的なリグニン分解、分離法が求められる。我々は有機酸触媒の存在下で過酸化水素を酸化剤として用いることで、温和な条件で木粉中のリグニンを選択的に分解し、固体、水層および有機層可溶物に成分分離できることを発見した<sup>1)</sup>。リグニンは種々のモノマーのランダムラジカル重合によって形成される複雑な不定形ポリマーであり、本反応による分解機構の解明は各バイオマス成分の有効利用に重要である。

本研究では、リグニンに多く含まれる  $\beta$ -O-4 結合を有する様々なモデル化合物 **1~5** を用いて、分解機構について考察した。具体的には、有機酸触媒及び 30 wt % 過酸化水素水を用いて化合物 **1~5** の分解反応を行った。分解物の <sup>13</sup>C NMR スペクトルより、カルボン酸由来と考えられるピークが観測されたことから、リグニンの酸化的分解反応の進行が示唆された。本発表では、ダイマーモデルの構造の違いによる酸化分解機構の反応性、および分解生成物の違いを比較、検討する。

1) Nakamura, M. *et al.* PCT/WO2021125362



- 1: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = OMe  
 2: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = OMe  
 3: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = OMe, R<sup>4</sup> = H  
 4: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = OMe  
 5: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = H

## イオン液体を活用したアシル化セルロースの合成並びにその評価

(香川大教育) ○小野玲奈・高木 由美子

Synthetic Studies and and Evaluation on Acylated Cellulose using Ionic Liquids  
(Faculty of Education, Kagawa University) Reina Ono, Yumiko Takagi

*Ionic liquids are being developed as an alternative to organic solvents for cellulose derivatization processes. Various studies are being conducted to make effective use of cellulose as a resource. As a result, It clarified that the lower the thermal stability of the ionic liquid, the higher the cellulose solubility in BmimX and EmimX ionic liquids groups. Next, to acylate cellulose using ionic liquids for the development of new cellulose materials. It was investigate that to acylating reaction using 1-ethyl 3-methylimidazolium acetate, which is one of the ionic liquids.*

**Keywords :** Ionic liquids, Cellulose

セルロースを機能性材料に変換する研究は、環境に優しい溶媒としてのイオン液体が導入されたことにより新時代を迎えた。イオン液体は、熱的および化学的安定性が高い不揮発性溶媒であるため、既存の技術と比較して、環境に優しく調整可能なセルロース加工プラットフォームを提供できる。<sup>1</sup> 我々はセルロースを資源として有効活用するため、Bmim系、Emim系のイオン液体における熱安定性とセルロース溶解能の関係について種々検討を行なってきた。今回、セルロースの新しい材料開発を目的としてイオン液体を用いたセルロースのアシル化を計画した<sup>2,4</sup>。

Emim系のイオン液体の一つである 1-エチル 3-メチルイミダゾリウムアセテート ([C<sub>2</sub>mim][OAc], Figure 1) を用い、水溶性酢酸セルロース (WSCA) を調製することを試みた。すなわち、微細セルロースを[C<sub>2</sub>mim][OAc]に溶解し、塩化アセチルと反応させてセルロースアセテートを作製した。また、P<sub>1</sub>ME系のイオン液体のデザインを行い、これを用いたセルロースのアシル化についても検討を行い、アシル化セルロースのDSについて検討した結果についても報告する。

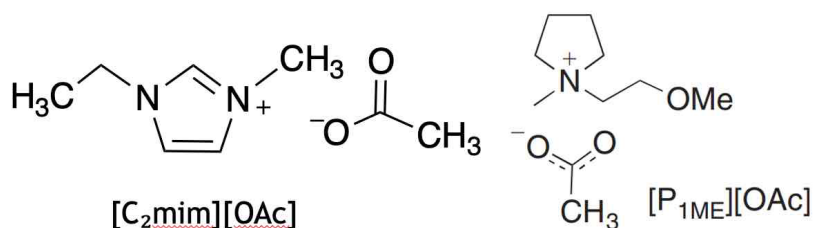


Figure 1

- 1) L. Szabó, R. Milotskyi, G. Sharma, K. Takahashi, *Green Chem.*, **2023**, 25, 5338.
- 2) T. Heinze, A. Koschella, *Polímeros*, **2005**, 15, 84.
- 3) Takeshita, T., Itoh, T., *Aust. J. Chem.* **2019**, 72, 61-69.
- 4) J. Pang, X. Liu, *SCIENTIFIC REPORTS* 20, September **2016**

## 可視光を利用した触媒による木材中のリグニン分解

(同志社大理工) ○清水 駿太・鈴木 晶貴・人見 穰

Visible-Light-Driven Catalysts for Lignin Degradation in Wood (*Department of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Shunta Shimizu, Masataka Suzuki, Yutaka Hitomi

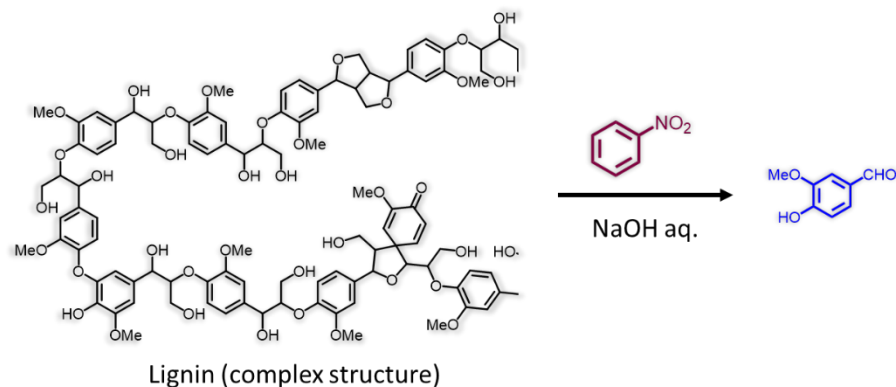
The alkaline nitrobenzene (AN) oxidation method is a technique for oxidatively decomposing lignin-containing materials, such as wood flour or isolated lignin samples, under strongly alkaline conditions using nitrobenzene as the oxidant. In this method, nitrobenzene acts as a mild oxidizing agent, and as shown in the figure, the benzylic  $\alpha$ - and  $\beta$ -carbon-carbon bonds in lignin are oxidatively cleaved, producing 4-hydroxybenzaldehyde derivatives derived from lignin. These products correspond to the guaiacyl units (G-units), syringyl units (S-units), and p-hydroxyphenyl units (H-units) present in the aromatic rings of lignin. For this reason, the AN oxidation method is effective for structural analysis of lignin and has been widely used for lignin analysis over many years.

The standard AN oxidation method requires the use of a pressure reaction vessel and an autoclave, where the mixture is heated at 165–170°C for 2 hours. In this study, we report the discovery that 4-hydroxybenzaldehyde derivatives can also be produced through photoirradiation.

**Keywords :** Lignin; Photochemistry; Wood

アルカリ性ニトロベンゼン (AN) 酸化法は、木粉や単離リグニン試料などのリグニン含有物質を、強アルカリ性条件下でニトロベンゼンを用いて酸化分解する方法である。この方法では、ニトロベンゼンが温和な酸化剤として作用し、図に示すように、リグニンのベンジル位  $\alpha$  位と  $\beta$  位の炭素 - 炭素結合が酸化的に切断され、リグニン由来の 4-ヒドロキシベンズアルデヒド類が生成される。これらの生成物は、リグニン中の芳香環が持つグアイアシル核 (G 核)、シリングル核 (S 核)、および p-ヒドロキシフェニル核 (H 核) に対応する。このため、AN 酸化法はリグニンの構造解析に有効であり、長年にわたってリグニン分析に広く用いられてきた。

標準的な AN 酸化法では、耐圧反応容器とオートクレーブを使用し、混合物を 165～170°C で 2 時間加熱する必要がある。本研究では、光照射によっても 4-ヒドロキシベンズアルデヒド類を生成できることを発見したので報告する。



## 電気化学プロセスを用いたカルバミン酸からの CO<sub>2</sub> 放出

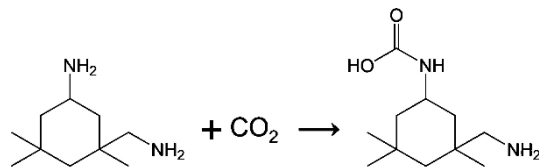
(都立大理<sup>1</sup>・さがけ<sup>2</sup>) ○平野 翔<sup>1</sup>・吉川 聡一<sup>1</sup>・河底 秀幸<sup>1,2</sup>・山添 誠司<sup>1</sup>

CO<sub>2</sub> desorption from carbamic acid by using electrochemical process (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University*, <sup>2</sup>*JST-PRESTO*) ○Kakeru Hirano,<sup>1</sup> Soichi Kikkawa,<sup>1</sup> Hideyuki Kawasoko,<sup>1,2</sup> Seiji Yamazoe<sup>1</sup>

The development of a low-concentration CO<sub>2</sub> capture technology from the air is an urgent issue from the perspective of realizing the “carbon negative society”. We have previously reported a solid-liquid phase-separation system to capture low-concentration CO<sub>2</sub> using isophoronediamine (IPDA) as a CO<sub>2</sub> absorbent, which formed solid precipitation of carbamic acid by the reaction with CO<sub>2</sub> (**Scheme 1**)<sup>1)</sup>. However, the desorption of absorbed CO<sub>2</sub> requires heating, and thus CO<sub>2</sub> desorption system by using electrochemical methods have also been attracted attention as a non-thermal CO<sub>2</sub> desorption system with higher energy efficiency than heating. Indeed, CO<sub>2</sub> desorption from CO<sub>2</sub>-absorbed amine by metal cations derived from electrochemical oxidation<sup>2)</sup> or the N–C bond cleavage in lithium carbamate through direct electrolysis<sup>3)</sup> have been reported. In this study, we attempt to develop the CO<sub>2</sub> desorption system from carbamic acid by using protons which were generated by the electrochemical oxidation of H<sub>2</sub>O. The galvanostatic electrolysis was conducted in a two-electrode H-type cell equipped with Pt wire electrodes as the working and counter electrodes. Carbamic acid of IPDA was added to 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution as the electrolyte in the anodic compartment. After the galvanostatic electrolysis at 10 mA, we confirmed the desorption of more than 90% CO<sub>2</sub> contained in the carbamic acid.

**Keywords :** CO<sub>2</sub> desorption; Carbamic acid; Electrochemistry; Electrogenated acid

大気中に存在する低濃度 CO<sub>2</sub> の回収技術の確立は，“カーボンネガティブ”の実現のための喫緊の課題である。我々はこれまでに、イソホロンジアミン (IPDA) を用いた、カルバミン酸の固体析出による固液相分離型の低濃度 CO<sub>2</sub> 回収システムを報告した (**Scheme 1**)<sup>1)</sup>。しかし、カルバミン酸からの CO<sub>2</sub> 放出には加熱が必要であり、より高いエネルギー効率で駆動する非熱的な CO<sub>2</sub> 放出システムとして、電気化学反応の活用が注目されている。実際に、電解酸化により形成した金属カチオンによるアミンからの CO<sub>2</sub> 放出<sup>2)</sup>や、Li カルバメートの直接電解による N–C 結合の切断<sup>3)</sup>などが報告されている。本研究では、H<sub>2</sub>O の電解酸化で生成するプロトンを用いたカルバミン酸からの CO<sub>2</sub> 放出を検討した。Pt ワイヤを作用極及び対極に用いた二電極式の H 型セルを用い、0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を電解液とし、アノード極側に IPDA のカルバミン酸を加えて 10 mA の定電流電解を行った結果、加えたカルバミン酸に含まれる CO<sub>2</sub> を 9 割以上放出できることを確認した。



**Scheme 1.** CO<sub>2</sub> absorption by isophoronediamine.

1) S. Kikkawa *et al.*, *ACS Environ. Au* **2022**, 2, 354–362, 2) M. C. Stern *et al.* *Energy & Environ. Sci.* **2013**, 6, 2505–2517, 3) A. Khurram *et al.*, *Joule*, **2018**, 2, 2649–2666.



## 二酸化炭素の還元反応に及ぼす FTO 電極上の金属および金属酸化物種の影響

(関西大環境都市工) ○田中 麟太郎・福 康二郎

Effects of Metals and Metal Oxide Species on FTO Electrode on Reduction Reaction of Carbon Dioxide (*Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University*) ○Rintaro Tanaka, Kojiro Fuku

The reduction reaction of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) has been widely reported on metal oxides using hydrogen ( $\text{H}_2$ ) as a reducing agent. In addition, the electro-chemical reaction has been known as the reduction method of  $\text{CO}_2$  without  $\text{H}_2$ . In this study, the electro-chemical  $\text{CO}_2$  reduction reaction was tried using various metal species-introduced FTO electrodes. A manganese (Mn) oxide-introduced FTO produced enhanced performance for generation of carbon monoxide and  $\text{H}_2$  (synthesis gas) compared with only FTO. These results indicate that the valence change of Mn species may contribute to electro-chemical  $\text{CO}_2$  reduction.

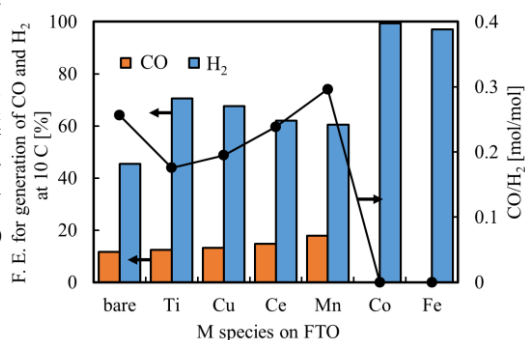
**Keywords :** Carbon Dioxide; Reduction Reaction; Carbon Monoxide; Electrochemistry; Fluorine-doped Tin Oxide

**【緒言】** 温室効果ガスである二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の削減方法の一つとして、金属酸化物上での水素 ( $\text{H}_2$ ) による還元反応が広く研究されている。一方、 $\text{H}_2$  を用いない  $\text{CO}_2$  還元法として電気化学反応も注目されている。この方法では、 $\text{CO}_2$  還元による一酸化炭素 (CO) 生成と、水の電気分解による  $\text{H}_2$  生成に由来する合成ガス生成が期待できる。

本研究では、フッ素ドーパ酸化スズ (FTO) 電極上での、電気化学的な合成ガス生成に及ぼす金属および金属酸化物種の導入効果について検討した。

**【実験】電極作成 :** FTO 電極への金属種 (M) の担持 (M/FTO) は、0.5 M の金属前駆体溶液をスピコートによって FTO 電極上に塗布し、500 °C で 30 min 焼成することで行った。**電極反応 :** 二室セルのカソードに M/FTO、アノードに白金線、参照電極に Ag/AgCl 電極を導入し、氷浴かつ  $\text{CO}_2$  雰囲気下の 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  電解液中で、電流-電圧測定 (掃引範囲 : +0.64 ~ -1.36 V vs. RHE) を 5 サイクル行った後、-0.70 V vs. RHE の電圧を印加した。CO と  $\text{H}_2$  は GC-TCD を用いて定量した。

**【結果】** M/FTO での CO および  $\text{H}_2$  生成反応におけるファラデー効率 (F. E.) と、CO と  $\text{H}_2$  生成量の割合 ( $\text{CO}/\text{H}_2$  [mol/mol]) の結果を Fig. 1 に示す。全ての系で  $\text{H}_2$  の生成が確認された。未担持の FTO 電極 (bare) と比較して Ti, Cu, Ce, Mn 種を担持した FTO 電極は CO 生成における F. E. の向上が確認された。特に Mn/FTO は最も高い CO 生成量を示し、 $\text{CO}/\text{H}_2 = 0.30$  となった。また、Mn/FTO の電流密度は、bare 電極と同程度の値を示した。Mn は価数変化が起こり易い金属種であることが知られている。本系においても、Mn 酸化物の価数変化が  $\text{CO}_2$  還元効率に影響を与えていることが考えられる。



**Fig. 1** F. E. for generation of CO and  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}/\text{H}_2$  at -0.70 V vs. RHE (10 °C) in 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  aqueous solution.

## ×線散乱によるイオン液体溶液中でのセルロースの再生過程の観察

(同志社大学理工<sup>1</sup>) ○鈴木 爽也<sup>1</sup>・木村 佳文<sup>1</sup>・遠藤 太佳嗣<sup>1</sup>

X-ray scattering observation of the regeneration process of cellulose in ionic liquid solutions (<sup>1</sup>*Faculty of Science and Engineering, Doshisha University*)○Sawaya Suzuki,<sup>1</sup>Yoshihumi Kimura,<sup>1</sup> Takatsugu Endo<sup>1</sup>

In recent years, cellulose has been attracting attention as an alternative to petroleum resource. In 2002, it was reported that ionic liquids can dissolve cellulose [1], and various studies are being conducted on the dissolution and regeneration of cellulose using ionic liquids, but detailed information particularly on the cellulose regeneration process at the molecular level is still lacking. The paper in 2012 experimentally showed that the regeneration process of cellulose in a LiOH/urea solution first involves stacking monomolecular sheet structures and aligning them through hydrogen bonds [2], and this result is considered to be general for cellulose regeneration, but no experimental results have been obtained for ionic liquids. Therefore, we measured the regeneration process of cellulose using ionic liquid ([C<sub>2</sub>mim][OAc]) as a solvent using a similar method (this time, distilled water or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution was used as the coagulant). We also observed the regeneration process using LiOH/urea solution. The obtained results suggest that the regeneration process does not occur in the same way as in LiOH/urea solution when ionic liquid is used as a cellulose solvent.

*Keywords : Cellulose; Ionic Liquids; X-ray scattering; regeneration*

近年、石油資源の代替としてセルロースが注目されている。2002年にイオン液体がセルロースを溶解することが報告され [1]、かつ低毒性や溶解性などに優れているということが様々な研究によって明らかになった。現在、イオン液体によるセルロースの溶解及び再生について様々な研究がされているが、セルロースの再生過程の詳細な情報はあまり報告されていない。2012年の論文ではLiOH/尿素溶液でのセルロースの再生過程はまず初めに単分子シート構造を積層し、水素結合により整列するという結果が実験的に得られ [2]、この結果が一般的であると考えられているが、イオン液体については実験的な結果は得られていない。そこでイオン液体([C<sub>2</sub>mim][OAc])を溶媒としたセルロースの再生過程ではどうなるのか同様の方法で(今回は凝固剤として蒸留水又はNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を用いた。)で測定した。またLiOH/尿素溶液でも、再生過程を観察し、比較した結果、イオン液体を溶媒とするとLiOH/尿素溶液と同じような再生過程は起こらないことが示唆された。

[1]Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4974–4975

[2]Isobe, N.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S. Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution *Carbohydrate Polymers* 2012, 89, 1298–1300.

## 長いアルキル鎖を有するイオン液体のセルロース溶解

(同志社大理工<sup>1</sup>・同志社大院理工<sup>2</sup>) ○河原 幹<sup>1</sup>・木原 陸斗<sup>2</sup>・木村 佳文<sup>2</sup>・遠藤 太佳嗣<sup>1</sup>

Dissolution of cellulose in ionic liquids with long alkyl chains (<sup>1</sup>Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University) ○Motoki Kawahara,<sup>1</sup> Rikuto Kihara,<sup>2</sup> Yoshifumi Kimura,<sup>2</sup> Takatsugu Endo<sup>1</sup>

Cellulose is the most abundant biopolymer on earth, but its strong crystalline structure makes it insoluble in water and common organic solvents. However, in 2002, it was first discovered that cellulose can be dissolved in ionic liquids<sup>1)</sup>, and since then many ionic liquids have been reported as solvents for cellulose dissolution. It has been known that almost all cellulose solvents are hydrophilic, and that increasing the hydrophobicity of cellulose solvents decreases the solubility of cellulose<sup>2)</sup>. However, our group has suggested that even if the alkyl chains of imidazolium cations in ionic liquids are elongated to some extent to increase hydrophobicity, the cellulose solubility is comparable to that of hydrophilic short-chain ionic liquids. In this study, cellulose solubility was measured by X-ray scattering using ionic liquids with a total alkyl carbon number of 10. Specifically, three ionic liquids [C2mim][C8CO2], [C5mim][C5CO2], and [C8mim][C2CO2] were used in addition to [C2mim][OAc] as a reference (Fig.1). The solubility did not change depending on the alkyl carbon number or the location of the alkyl chain.

**Keywords :** Cellulose; ionic liquids; solubility; alkyl chains

セルロースは地球上で最も豊富に存在する生体高分子であるが、強固な結晶構造を取るため、水や一般の有機溶媒には不溶である。しかしながら、2002年にセルロースが、イオン液体によって溶解することが初めて明らかとなり<sup>1)</sup>、その後数多くのイオン液体がセルロース溶解の溶媒として試されてきた。従来、ほとんど全てのセルロース溶媒は親水性であり、セルロース溶媒の疎水性を高めると、セルロース溶解度が小さくなることが知られていた<sup>2)</sup>。しかし、我々のチームにて、イオン液体のイミダゾリウムカチオンのアルキル鎖をある程度伸長して疎水性を高めても、親水性の短鎖イオン液体と同等のセルロース溶解能を持つことが示唆された。本研究では、総アルキル炭素数が10のイオン液体を用いて、セルロース溶解度をX線散乱法によって測定した。具体的には、3種類のイオン液体[C2mim][C8CO2]、[C5mim][C5CO2]、[C8mim][C2CO2]に加え、参照として[C2mim][OAc]を使用した結果 (Fig.1)、アルキル炭素数の違いや、炭素の付く場所による溶解度の変化は見られず、40 mol%までセルロースを溶解した。

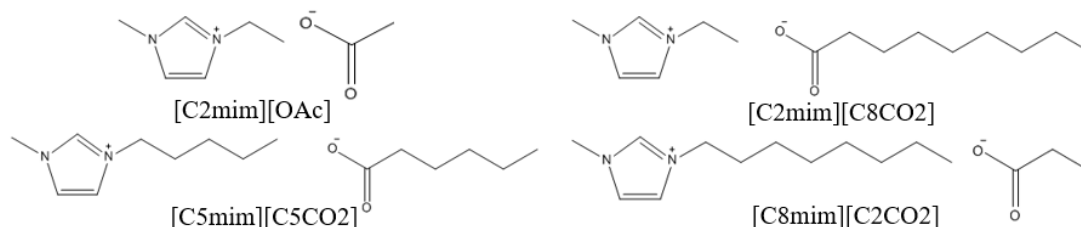


Fig. 1 Chemical Structure of ionic liquids

1) R. P. Swatloski et al., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 4974-4975

2) M. Abe et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 32276-32282

## 分子量制御によるセルロースⅡ型からⅠ型への転移の試み

(同志社大理工<sup>1</sup>・同志社大院理工<sup>2</sup>) ○塩田 美月<sup>1</sup>・木原 陸斗<sup>2</sup>・木村 佳文<sup>2</sup>・遠藤 太佳嗣<sup>1</sup>

Achieving the transition from type II to type I by controlling the molecular weight of cellulose crystals (<sup>1</sup>*Faculty of science and Engineering, Doshisha University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Mizuki Shiota,<sup>1</sup> Rikuto Kihara,<sup>2</sup> Yoshifumi Kimura,<sup>2</sup> Takatsugu Endo<sup>1</sup>

Cellulose is a polymer with a variety of crystal structures. Compared to type I crystals, type II crystals have strong hydrogen bonds and are thermodynamically stable. Therefore, the transition from type II to type I has not yet been achieved. The purpose of this study is to realize the transition from type II to type I, which is expected to lead to applications in recycling fiber to resources. In particular, this study focuses on the molecular weight of cellulose and attempts to transition to type I by controlling the molecular weight of cellulose.

First, a reproduction experiment was conducted in a previous study in which type I was dissolved in lithium chloride/DMAc solution, gelled, and regenerated to obtain type I again. The results were not reproduced well, and the cause was considered to be the difference in molecular weight of the cellulose sample. Therefore, the molecular weight of cellulose was reduced by hydrolysis with phosphoric acid, convert it to type II. Since it was necessary to investigate the optimal hydrolysis treatment time, the molecular weight of cellulose hydrolyzed for various times was measured. Using a solvent system of tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) and DMSO, viscosity was measured with an Ubbelohde viscometer, and the molecular weight was derived from the established Mark-Houwink equation. Then, we carried out experiments to transform the hydrolyzed cellulose II into cellulose I. As a result, we found that the hydrolyzed cellulose II was incompletely dissolved in lithium chloride/DMAc solutions. X-ray scattering measurements showed that the regenerated cellulose was type II.

**Keywords :** Cellulose; Molecular weight; Polymorphism;

セルロースは、多様な結晶構造を持つ高分子である。Ⅱ型結晶はⅠ型結晶と比較して、強固な水素結合を有し熱力学的に安定であるため、Ⅱ型からⅠ型の転移は未だ達成されていない。本研究の目的は、Ⅱ型からⅠ型への転移の実現であり、この実現により繊維から資源へのリサイクル応用が期待できる。特に、本研究ではセルロースの分子量に着目し、分子量を制御することで、Ⅰ型への転移を試みた。

まず、塩化リチウム/DMAc 溶液に溶解させたⅠ型を、ゲル化し再生させると再びⅠ型が得られるという、先行研究の再現実験を行った<sup>1)</sup>。その結果、うまく再現が来ず、原因として、扱うセルロース試料の分子量が異なることが挙げられた。そこで、リン酸加水分解処理によりセルロースの分子量を同程度に下げ、Ⅱ型化して再現を行うこととした。最適な加水分解処理時間を調べる必要がある為、様々な時間加水分解したセルロースの分子量を測定した。テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) と DMSO の溶媒系を用いて、ウベローデ粘度計で粘度測定を行い、確立された Mark-Houwink 式から分子量を導出した<sup>2)</sup>。そして、様々な時間加水分解処理したセルロースで再現実験を行った。結果、リン酸加水分解したⅡ型セルロースは塩化リチウム/DMAc 溶液に対し溶解が不完全で、広角 X 線散乱測定により、Ⅰ型ではなくⅡ型が再生していることが分かった。

1) Y. Wan et al., *Chem. Commun.*, **53**, 25, 3595-3597 (2017)

2) Daqin Bu et al., *Polymers.*, **11**, 1605 (2019)

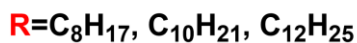
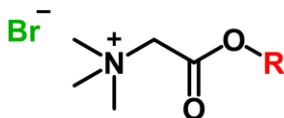
## Glycine Betaine Alkyl Esters as Promising Agrochemicals for Controlling Growth of Common Weeds

(<sup>1</sup>*Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965, Poznań, Poland*) ○Adriana Olejniczak,<sup>1</sup> Damian K. Kaczmarek,<sup>1</sup> Tomasz Rzemieniecki,<sup>1</sup> Witold Stachowiak,<sup>1</sup> Michał Niemczak<sup>1</sup>

**Keywords:** Glycine Betaine; Plant Protection; Biological Activity; Agrochemicals

Glycine betaine, a natural, cost-effective, and environmentally safe compound, is widely recognized for its ability to enhance plant tolerance to environmental stresses and regulate growth under adverse conditions. Given these beneficial properties, the following study focuses on glycine betaine derivatives – specifically alkyl esters containing 8, 10, and 12 carbon atoms in their alkyl chains – as potential agrochemicals with enhanced biological activity. The objective was to evaluate their phytotoxic effects and potential application as eco-friendly weed control agents. Phytotoxicity tests were conducted in accordance with OECD guidelines, using the Phytotoxkit system to evaluate seed germination and early growth of selected plants in model and commercial soil. The study included white mustard (*Sinapis alba*) and rapeseed (*Brassica napus*) as representatives of dicotyledonous plants, and amaranth (*Amaranthus retroflexus*), maize (*Zea mays*), and wheat (*Triticum aestivum*) as representatives of monocotyledonous plants. These species were selected due to their diverse growth dynamics, agricultural importance, varied physiological responses and metabolic pathways, providing a robust model for assessing compounds' selectivity and efficiency. The obtained results offer valuable insights into the differential responses of these plant groups to glycine betaine alkyl esters, indicating their potential utility as selective and sustainable herbicides. Such findings contribute to the development of innovative, environmentally friendly solutions for modern agriculture, emphasizing both crop productivity and ecological balance.<sup>1,2</sup>

### Glycine Betaine Alkyl Esters



*The research was financed by the National Centre for Research and Development (Poland) as part of the LIDER XIII project (grant no. LIDER13/0029/2022)*

1) W. Stachowiak, A. Olejniczak, T. Rzemieniecki, M. Smolibowski, M. Wysokowski, T. Jesionowski, A. Mezzetta, L. Guazzelli, M. Niemczak, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2024**, 12, 50, 18187. 2) M. Wysocki, W. Stachowiak, M. Smolibowski, A. Olejniczak, M. Niemczak, J. L. Shamshina, *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, 25, 5761.