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

Thu. Mar 27, 2025 2:00 PM - 3:40 PM JST | Thu. Mar 27, 2025 5:00 AM - 6:40 AM UTC
[A]D502(D502, Bldg. 4, Area 3 [5F])

[[A]D502-2pm] 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry

Chair: Yuki Naganawa, Takeru Ohe

Japanese
2:00 PM - 2:20 PM JST | 5:00 AM - 5:20 AM UTC
[[A]D502-2pm-01]

One-Step Esterification of Phosphoric, Phosphonic and Phosphinic Acids with Organosilicates: Phosphorus Chemical Recycling of Sewage Waste

○Yuki NAGANAWA[1,4], Kei Sakamoto[1], Akira Fujita[1], Kazuya Morimoto[1], Manussada Ratanasak[2], Jun-ya Hasegawa[1,2], Masaru Yoshida[1], Kazuhiko Sato[1], Yumiko Nakajima[1,3] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Hokkaido University, 3. Institute of Science Tokyo, 4. JST-PRESTO)

Japanese
2:20 PM - 2:40 PM JST | 5:20 AM - 5:40 AM UTC
[[A]D502-2pm-02]

Observation of plasmonic nanotags in fibres

○Takao Fukuoka[1], Toshiya Yasunaga[2], Mihoshi Yamagaki[1], Akinobu Yamaguchi[3] (1. Archilys Corporation, 2. Aichi Gakuin University, 3. Toyo University)

Japanese
2:40 PM - 3:00 PM JST | 5:40 AM - 6:00 AM UTC
[[A]D502-2pm-03]

Synthesis of networked polydithiourethanes with self-catalytic monomers and their application to dismantlable adhesives

○Yoshiaki Yoshida[1,2,3], Tsubasa Sakiyama[1], Ryuichi Suenaga[1] (1. Kyutech, 2. GMRC, Kyutech, 3. JST PRESTO)

Japanese
3:00 PM - 3:20 PM JST | 6:00 AM - 6:20 AM UTC
[[A]D502-2pm-04]

Dehydration Condensation of Chitin-Derived Sugar Alcohols by Activated Carbon Catalysts

○Takuya Sagawa[1], Takuo Sugiyama[1], Mineo Hashizume[1] (1. Tokyo University of Science)

Japanese
3:20 PM - 3:40 PM JST | 6:20 AM - 6:40 AM UTC
[[A]D502-2pm-05]

Effects of reaction of glucose oxides on gel properties of gelatin

○Takeru Ohe[1], Yurika Yoshimura[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

© 2025 The Chemical Society of Japan

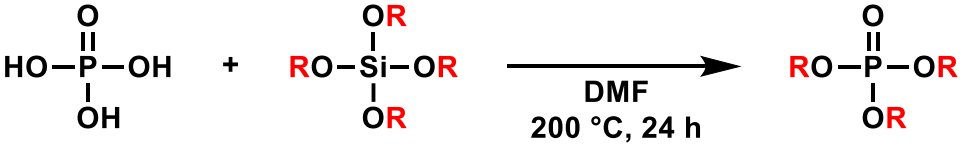
ケイ素化合物を用いるリン酸類の一段階エステル化反応：下水汚泥焼却灰のケミカルリサイクル

（産総研[1]・北海道大学[2]・東京科学大学[3]・JST さきがけ[4]）○永縄 友規[1,4]、坂本 圭[1]、藤田 玲[1]、森本 和也[1]、Ratanasak Manussada[2]、長谷川 淳也[1,2]、吉田 勝[1]、佐藤 一彦[1]、中島 裕美子[1,3]

One-Step Esterification of Phosphoric, Phosphonic and Phosphinic Acids with Organosilicates: Phosphorus Chemical Recycling of Sewage Waste ([1]*AIST*, [2]*Hokkaido University*, [3]*Institute of Science Tokyo*, [4]*JST-PRESTO*)○Yuki Naganawa[1,4], Kei Sakamoto[1], Akira Fujita[1], Kazuya Morimoto[1], Manussada Ratanasak[2], Jun-ya Hasegawa[1,2], Masaru Yoshida[1], Kazuhiko Sato[1], Yumiko Nakajima[1,3]

Global concerns about the depletion and strategic importance of phosphorus resources have increased demand for recovery and recycling. However, waste-derived phosphorus compounds, primarily as chemically inert H_3PO_4 or its salts, present challenges to direct conversion into high-value chemicals. We developed a novel technology bypassing white phosphorus, enabling direct esterification of H_3PO_4 to produce phosphate triesters. Tetraalkyl orthosilicates proved highly effective for the triple esterification of 85% H_3PO_4 and the esterification of organophosphinic and phosphonic acids. Additionally, we achieved the direct esterification of recovered H_3PO_4, thus pioneering a groundbreaking upcycling pathway from sewage waste to valuable phosphorus chemicals. Experimental and theoretical investigations revealed a novel mechanism, wherein tetraalkyl orthosilicates facilitate multimolecular aggregation to achieve alkyl transfer from tetraalkylorthosilicate to H_3PO_4 via multiple proton shuttling.
Keywords : Phosphorus; Resource Circulation; Chemical Recycling; Silicon; Ester

われわれの身の回りに広く存在するリン化成品は、100%海外依存のリン鉱石ならびに黄リンを原料として製造されており、その資源制約や戦略的重要性が世界的に懸念されている。この状況下、国内廃棄物由来のリン資源から回収可能なオルトリン酸の再利用に近年関心が集まっている。しかし、オルトリン酸は化学的に不活性であり、リン化成品へと直接的に変換することは通常困難である。今回、テトラアルコキシシランを鍵反応剤とし、オルトリン酸と DMF 溶媒中で加熱することにより、一段階で対応するリン酸トリエステルへと変換する反応[1)]の開発に成功した。さらに、下水汚泥焼却灰から回収した粗オルトリン酸をエステル化することにも成功し、廃棄物からリン化成品へのケミカルリサイクルを初めて実現した。実験事実および理論計算により、複数分子の凝集体形成とプロトンシャトルを介して、テトラアルコキシシランからリン酸へのアルキル転移が進行する独自の反応機構が明らかになった。



1) Y. Naganawa, K. Sakamoto, A. Fujita, K. Morimoto, R. Manussada, J.-y. Hasegawa, M. Yoshida, K. Sato, Y. Nakajima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202416487.

© The Chemical Society of Japan

繊維上のプラズモニックナノタグの観察

（アーカイラス[1]・愛知学院大薬[2]・東洋大理工[3]）○福岡 隆夫[1]・安永 峻也[2]・山柿 真芳慈[1]・山口 明啓[3]
Observation of plasmonic nanotags on fiber ([1]*Archilys Corporation*, [2]*Laboratory of Pharmaceutical Engineering, School of Pharmacy, Aichi Gakuin University,* [3]*Department of Electrical, Electronic and Communications Engineering, Faculty of Science and Engineering, Toyo University*) ○Takao Fukuoka,[1] Toshiya Yasunaga,[2] Mihoshi Yamagaki,[1] Akinobu Yamaguchi[3]

The environmental burden of apparel products, which are often disposed of, is becoming an issue; the EU is starting to regulate these products through digital product passports, but conventional seals and labels risk being removed or diverted. We have synthesized surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active plasmonic nanotags based on the self-assembly of gold nanoparticles. Sub-microliter quantities were dotted on silk, cotton, and Japanese paper and the SERS signal from the site was observed. Using the mapping of Raman microscope, we confirmed that unique mapping patterns with Raman spectra on a single fiber were obtained. This could be used as a new label.
Keywords：*Environmental Burden; Apparel; Gold Nanoparticles; Nanotag; Surface Enhanced Raman Spectroscopy*

アパレル製品はリサイクル率が低く環境負荷が問題視されているのでデジタル製品パスポートの制度化が進んでいるが、現在のデジタル証明に利用されてきたシールやラベル等では、剥がされたり流用されるリスクがある。そこで我々は表面増強ラマン散乱（SERS）で識別するプラズモニックナノタグを提案している[1)]。

金ナノ粒子の自己集合を利用して、局在プラズモン共鳴が近赤外波長領域で起きるように調整し、レポーター分子AおよびBを加えたナノタグAとナノタグBを合成した。その約100 nl～1 µl量をシルク、コットン、和紙に点着し、その部位からのSERS波形を簡易ラマン分光器RAMminiを用い確認した。さらにラマン顕微鏡XploRA PLUSを用い、レポーター分子のラマンピークに着目してマッピング画像を取得した。

シルク、コットン、和紙のいずれからもナノタグのレポーター分子に特徴的なラマン波形が観察できた。Fig.1に和紙繊維一本の光学顕微鏡画像と同部位におけるナノタグAおよびBのマッピングパターンを示す。走査電子顕微鏡画像では繊維表面にナノタグらしき金ナノ粒子が付着している様子が確認された。ナノタグの波形とマッピングパターンを組み合わせて繊維一本を識別できる可能性がある。本研究は防衛装備庁安全保障技術研究推進制度（JPJ004596）の支援を受けた。

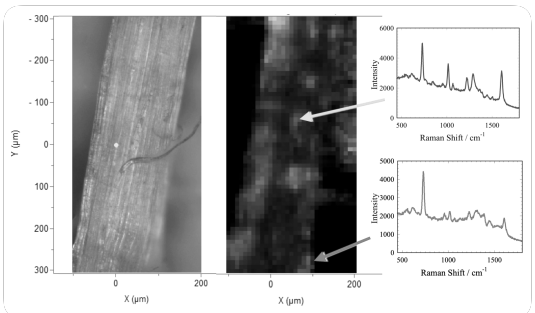


Fig.1 Optical microscope image of a single Japanese paper fiber and mapping patterns of nanotags A and B at the same site.

1) T. Fukuoka, Y. Mori, T. Yasunaga, K. Namura, M. Suzuki, and A. Yamaguchi, *Sci. Rep.*, 12, 985(2022).

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第105春季年会 (2025)

自己触媒性モノマーを用いたネットワークポリジチオウレタンの合成と易解体性接着剤への応用

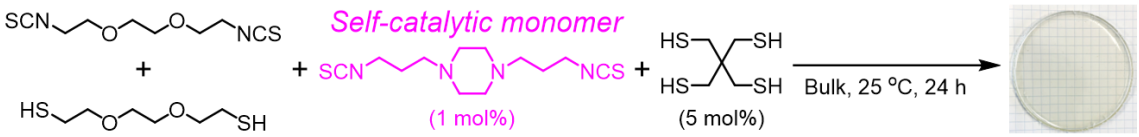
(九工大院工[1]・九工大グリーンマテリアル研セ[2]・ST さきがけ[3]) ○吉田 嘉晃[1,2,3]・崎山 翼[1]・末永 龍一[1]

Synthesis of networked polydithiourethanes with self-catalytic monomers and their application to dismantlable adhesives ([1]Kyutech, [2]GMRC, Kyutech, [3]JST PRESTO ○ Yoshiaki Yoshida[1,2,3], Tsubasa Sakiyama[1], Ryuichi Suenaga[1]

NPDTU is synthesized by polyaddition of diisothiocyanate and dithiol with a multifunctional thiol as a cross-linker in tetrahydrofuran solvent, using triethylamine as a catalyst. On the other hand, the synthesis methods without solvents and catalysis are desirable for low environmental impact. Therefore, we investigated a method for synthesizing NPDTU based on green chemistry using isothiocyanate monomers with tertiary amine structures as autocatalysis. Furthermore, we investigated a dismantlable adhesive property of NPDTU based on the reversible addition-dissociation reaction of diisothiocyanates and thiols.

Keywords : Polydithiourethane, Self-catalytic monomer, Self-healing, Chemical recycling, Easily dismantlable adhesive

ネットワークポリジチオウレタン(NPDTU)は、自己修復性やリサイクル性に優れたサスティナブル材料として循環経済に基づく製品開発へ貢献し得ると期待される。NPDTU は、ジイソチオシアネートとジチオールに多官能性チオールを架橋剤として加え、テトラヒドロフラン(THF)溶媒中、トリエチルアミン(ET_3N)を触媒とする重付加によって合成される［1］。一方、環境負荷の観点から、NPDTU を無溶媒および無触媒の条件で合成できることが望ましい。そこで本研究では、第 3 級アミン構造を有するイソチオシアネートモノマーを自己触媒として、グリーンケミストリーに基づく NPDTU の合成方法を検討した。Scheme 1 に示す通り、自己触媒としてピペラジン骨格を有するイソチオシアネートモノマー（1 mol%）を用いた重付加は効率的に進行し、対応する NPDTU が得られた。また、得れた NPDTU はバルク条件で加熱処理することによって解重合が進行し、低分子量体の化合物に分解されることがわかった［2］。本発表では、この解重合挙動に基づく易解体性接着剤への応用についても報告する。



Scheme 1. Synthesis of networked polydithiourethane (NPDTU) with self-catalytic monomer.

[1] Y. Yoshida and T. Endo *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56*, 2255-2262.
[2] Y. Yoshida, K. Ohnaka, and T. Endo, *Macromolecules* **2019**, *52*, 6080-6087.

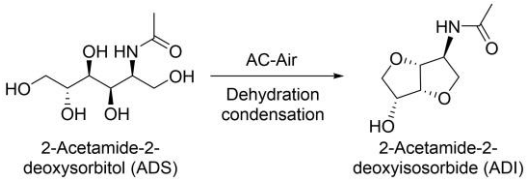
© The Chemical Society of Japan

活性炭触媒を用いたキチン由来糖アルコールの脱水縮合反応

（東理大工）○佐川 拓矢・杉山 拓生・橋詰 峰雄
Dehydration Condensation of Chitin-Derived Sugar Alcohols by Activated Carbon Catalysts
(*Tokyo University of Science*) ○Takuya Sagawa, Takuo Sugiyama, Mineo Hashizume

Chitin is the most abundant marine biomass and has nitrogen atoms in its *N*-acetylglucosamine units. Therefore, chitin is expected to be used as a feedstock of organonitrogen compounds. In recent, the synthesis of 2-acetamide-2-deoxyisosorbide (ADI) from 2-acetamide-2-deoxysorbitol (ADS) by dehydration condensation using liquid acid as a homogeneous catalyst was reported. However, ADI synthesis using solid acids has not been developed. In this study, activated carbon was used as a solid catalyst for ADI synthesis. Air-oxidized activated carbon (AC-Air) was prepared by calcining at 450 °C for 4 hours under air flow. In the case of using AC-Air (substrate/catalyst ratio = 2.3) at 180 °C for 6 hours, ADI was obtained with an HPLC yield of 9.7%. However, the proportion of undetected compounds (Others) in the HPLC measurement was 75%, indicating that some of the products were adsorbed to AC-Air when the reaction was carried out using AC-Air. As a result, and thus further extraction was necessary. When the extraction using a Soxhlet extractor was performed, Others decreased to 26%, and the yield of ADI was determined to be 11%. In this presentation, the reaction with Lewis acids as an additive to further improve the ADI yield will be reported.

Keywords：Chitin; Sugar alcohol; Dehydration Condensation; Activated Carbon Catalyst



Scheme 1. Synthesis of ADI from ADS using AC-Air.

キチンは海洋中最大の賦存量を有するバイオマスであり、*N*-アセチルグルコサミンが多数連なった構造を有することから含窒素有機化合物の原料としての利用が期待されている。最近、キチン由来糖アルコールである 2-アセタミド-2-デオキシソルビトール（ADS）の液体酸を触媒とした脱水縮合反応により、含窒素ポリマーの原料である 2-アセトアミド-2-デオキシイソソルビド（ADI）の合成を報告している（Scheme 1）[1]。しかしながら固体酸を用いた ADI 合成の研究例はない。本研究では、活性炭を酸触媒として用いて ADI の合成を行った。活性炭は空気気流下、450 ℃で 4 時間焼成することで得られる空気酸化活性炭（AC-Air）を使用した。Boehm 法により定量した酸性官能基の量に基づき基質触媒比 2.3 の条件で AC-Air を用いて 180 ℃で 6 時間反応させたところ、HPLC 収率 9.7%で ADI を得た。しかしながら HPLC 測定では未検出の化合物（Others）の割合が 75%となり、原料や生成物が AC-Air に強く吸着され回収が不十分であったことが考えられた。そこでソックスレー抽出器を用いて抽出を行ったところ、Others の割合は 26%に減少し、ADI の収率は 11%と求められた。さらなる ADI 収率向上のため、添加剤としてルイス酸を加えた反応についても報告する。

1) T. Sagawa, H. Kobayashi, C. Murata, Y. Shichibu, K. Konishi, A. Fukuoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 14883–14888.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第105春季年会 (2025)

グルコースの酸化物との反応によるゼラチンのゲル物性への影響

（大阪技術研）○大江 猛・吉村 由利香
Effects of reaction of glucose oxides on gel properties of gelatin (*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Takeru Ohe, Yurika Yoshimura

Our laboratory has investigated the coloration of various fiber materials having amino groups, such as wool, silk, and polyamide fibers by using sugar oxides produced when reducing sugars are oxidized in Fenton reaction. Interestingly, when glucose oxides were reacted with cowhides, the raw material for gelatin, an increase in the mechanical strength of the hides as well as the coloration of the hides was observed. This is predicted to be due to the melanoidin pigment derived from the reactions of glucose oxides and proteins, which acted as a cross-link between protein molecules. In this study, we investigated how the reaction of gelatin with glucose oxides affects its gel properties such as gel melting temperature and gel strength.
Keywords : Gelatin; Glucose Oxide; Maillard Reaction; Gel Strength; Melting Point of Gel

当研究室では、廃棄時の環境負荷の低い材料として、羊毛、絹、皮革などの天然物由来のタンパク質材料に注目している。これらの材料は、同じ天然物由来の糖質を利用することによって茶系統の色調で着色可能である。最近の研究で、糖質の代わりに糖質の酸化物を用いて皮革の着色を検討したところ、着色と同時に機械強度が増加する興味深い結果を得た。おそらく、着色反応で形成されるメラノイジン色素がタンパク質間の架橋剤として作用した可能性が高い。本研究では、皮革の主成分であるコラーゲンから生成されるゼラチンを同様の方法で着色し、ゼラチンのタンパク質間における架橋反応の有無について調べた。具体的には、グルコースの酸化物で着色したゼラチンの水溶液を冷却し、得られたゲルのゲル強度および耐熱温度を評価することによってメラノイジン色素の架橋剤としての効果について検討した。

以前の研究で皮革を着色した場合、グルコースの酸化物を含む水溶液のpH値が皮革の機械強度の増加に大きく関係していたため、ゼラチンとグルコースの酸化物との反応条件として、反応時間とゼラチン水溶液のpH値の影響を調べた。ただし、反応温度は40℃の一定条件で実験を行った。図１の破線はグルコースの酸化物を含まない系でのゼラチンゲルの溶解温度を示す。溶液中に含まれる酸および塩基によってゼラチンタンパクが分解され、その溶解温度は低下した。一方、図の実線に示すように、グルコースの酸化物を含む系では、中性以上のpH領域でメラノイジン色素の架橋によるゲル溶解温度の上昇が認められた。さらに、同条件で作成したゲルのブルーム値を測定しゲルの機械強度の影響についても併せて検討した。

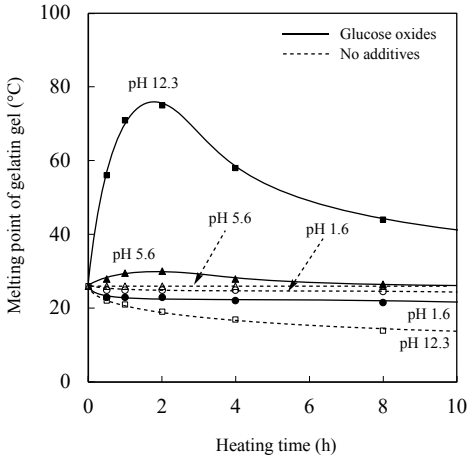


図１ 着色反応によるゼラチンの溶解温度への影響

© The Chemical Society of Japan