

アカデミックプログラム [A講演] | 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー：口頭A講演

📅 2025年3月27日(木) 9:00 ~ 11:30 📍 [A]D502(第3学舎 4号館 [5階] D502)

[[A]D502-2am] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

座長：柴田 哲男、椿 俊太郎

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[A]D502-2am-01]

マイクロ波とポリオキソメタレート触媒を用いた糖類の高効率酸化反応

○晩田 宜毅¹、上田 忠治³、井倉 則之²、Ibrahim Maamoun²、椿 俊太郎^{2,4} (1. 九大農、2. 九大院農、3. 高知大、4. 九大I²CNER)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[A]D502-2am-02]

PFAS還元分解のためのコバルト錯体触媒

○永長 愛深¹、人見 穰¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[A]D502-2am-03]

Ti化合物で修飾されたフルオロアパタイトを触媒として用いた水中における色素の光分解

○森口 武史¹、松本 匠² (1. 埼玉医大、2. 太平化学産業)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[A]D502-2am-04]

マンガンイオンを光触媒に用いる硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元反応

○植田 涼介¹、福 康二郎¹、辻 直秀¹ (1. 関西大環境都市工)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[A]D502-2am-05]

マイクロ波加熱を用いたフィッシャーグリコシル化によるメチルD-グルコフラノシド合成

○林 華乃子¹、下山 敦史²、深瀬 浩一²、Maamoun Ibrahim³、井倉 則之³、椿 俊太郎^{4,3} (1. 九大、2. 阪大院理、3. 九大院農、4. 九大I²CNER)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[A]D502-2am-06]

金属オキソ酸の触媒作用によるホルモース反応におけるリボースの生成促進

○生田 汰蔵¹、西島 弘晃¹、藤本 泰成¹、田畑 裕^{1,2}、向山 義治^{1,3}、長谷 陽子⁴、中西 周次¹ (1. 大阪大学大学院基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター、2. 東京大学総括プロジェクト機構「プラチナ社会」総括寄付講座、3. 東京電機大学理工、4. (株) 豊田中央研究所)

◆ 英語

10:00 ~ 10:10

[[A]D502-2am-07]

Simultaneous removal of heavy metals and radionuclides from aqueous solutions using bi-/tri-metallic iron nanoparticles.

○Ibrahim Maamoun¹, Kazuya Tanaka², Terumi Dohi², Osama Eljamal¹, Shuntaro Tsubaki¹, Noriyuki Igura¹ (1. Kyushu University, 2. Japan Atomic Energy Agency)

10:10 ~ 10:20

休憩

◆ 英語

10:20 ~ 10:30

[[A]D502-2am-08]

From optimized synthesis to controlled degradation – alkyl esters of glycine betaine as low-cost and environmentally friendly alternatives of conventional disinfectants

○Tomasz Rzemieniecki¹, Damian Krystian Kaczmarek¹, Witold Stachowiak¹, Adriana Olejniczak¹, Michał Niemczak¹ (1. Poznan University of Technology)

◆ 英語

10:30 ~ 10:40

[[A]D502-2am-09]

Esterquats synthesized by O-alkylation of glycine betaine as eco-friendly disinfecting and cleaning agents

○Witold Stachowiak¹, Adriana Olejniczak¹, Tomasz Rzemieniecki¹, Damian Krystian Kaczmarek¹, Michał Niemczak¹ (1. Poznan University of Technology)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[A]D502-2am-10]

再生可能資源に豊富に含有する反応多様天然物ゼルンボンの誘導体アレンゼルンボンを利用した新規構造体の発生とNeomangicol生合成経路の推定

○中村 蒼¹、柏崎 玄伍¹、河合 靖²、土田 敦子³、北山 隆¹ (1. 近畿大院農、2. 長浜バイオ、3. 埼玉医大)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[A]D502-2am-11]

燃焼排ガス中のCO₂吸収効率化を目指したアミン・イオン液体混合液の性能評価

○丁 炫榮¹、鹿又 宣弘¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[A]D502-2am-12]

パラシクロファンオリゴアミンのエチレングリコール溶液を用いたCO₂吸収放散性能評価

千賀 菜央¹、○鹿又 宣弘¹ (1. 早大先進理工)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[A]D502-2am-13]

燃焼排ガスからのCO₂回収の高効率化を目指したアミン・エチレングリコール吸収液へのスルホランの添加効果

○阿久津 唯¹、鹿又 宣弘¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[A]D502-2am-14]

シリコン表面におけるCO₂還元反応の理論的解析およびその実験的検証

○幸田 怜¹、山口 勉功¹、国吉 ニルソン¹ (1. 早稲田大学)

マイクロ波とポリオキソメタレート触媒を用いた糖類の高効率酸化反応

(九大農¹・高知大²・九大院農³・九大 I²CNER⁴) ○晩田 宜毅¹・上田 忠治²・井倉 則之³・Ibrahim Maamoun³・椿 俊太郎^{3,4}

Efficient oxidation of sugars using polyoxometalate catalysts and microwave irradiation

(¹*School of Agriculture, Kyushu University*, ²*Kochi University*, ³*Faculty of Agriculture, Kyushu University*, ⁴*I²CNER, Kyushu University*)○Nobuki Banda¹, Tadaharu Ueda², Noriyuki Igura³, Ibrahim Maamoun³, Shuntaro Tsubaki^{3,4}

Carbohydrates in biomass like cellulose are an important chemical material that replaces petroleum. Cellulose can be converted to formic acid (FA), which is available as a hydrogen carrier. In previous studies, $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$ ($x = 0-4$) (PV_xMo_{12-x}), a type of polyoxometalate (POM) catalyst, is effective as the oxidation catalyst. However, the rigid crystalline structure of cellulose requires severe reaction conditions at high temperatures and for a long time. This work presents enhanced FA generation by oxidation of carbohydrates using PV_xMo_{12-x} and microwaves. We performed glucose oxidation in water solvent as the model reaction. FA yield improved by 2.4 times as the substitution level of V increased. Moreover, FA yield was improved by the introduction of air. We have also found that the addition of 20 vol% acetonitrile in the solvent is effective in stabilizing the POM structure and has resulted in higher FA selectivity.

Keywords : Cellulose; Glucose; Formic Acid; Polyoxometalate

セルロースをはじめとする豊富な糖質バイオマスは、石油代替となる化学原料として期待される。セルロースの酸化分解では、水素キャリアとして利用可能なギ酸を得ることができる。これまでに、ポリオキソメタレート (POM) の一種である $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$ ($x=0-4$) (PV_xMo_{12-x}) が、本反応に有効な触媒として報告されている[1]。しかし、セルロースの強固な結晶構造は、高い温度での長時間の反応を必要とする。そこで、本研究ではマイクロ波加熱を用いることにより、POM 触媒を用いた糖類の酸化分解反応による、ギ酸生成の向上を検討した。モデル反応として水溶媒 PV_xMo_{12-x} を用いて 2.45 GHz のマイクロ波照射下でグルコースを酸化すると、V 置換数の増加によりギ酸収率が約 2.4 倍向上した。ここに 50 mL/min で空気を導入するとよりギ酸収率が向上した (Table 1, Entry 1,2)。さらに、POM の安定化のために、溶媒に 20 vol%のアセトニトリルを混合させると、よりギ酸選択率が向上することを明らかにした (Table 1, Entry 3, 4)。

Table 1 Oxidative conversion of glucose to FA by PV_xMo_{12-x} .*

Entry	Catalyst	Solvent	Bubbling (mL/min)	FA-selectivity (%)	FA-yield (%)
1	PV_2Mo_{10}	water	-	5.68	0.92
2	PV_2Mo_{10}	water	50	9.99	3.08
3	PV_4Mo_8	water	50	16.5	6.55
4	PV_4Mo_8	20 vol% acetonitrile	50	26.9	6.44

*Reaction time: 2 h, Temperature: 363 K, Microwave: 2.45 GHz

[1] J. Zhang, M. Sun, X. Liu, Y. Han, *Catal. Today*, **2014**, 233, 77-82.

PFAS 還元分解のためのコバルト錯体触媒

(同志社大理工) ○永長 愛深・人見 穰

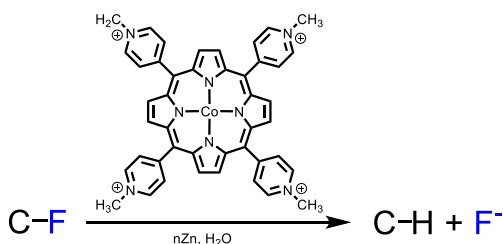
Cobalt Complex Catalysts for the Reductive Decomposition of PFAS (*Department of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Manami Nagaosa, Yutaka Hitomi

PFAS (Per- and Polyfluoroalkyl Substances) are known as persistent environmental pollutants due to their extremely stable C–F bonds, making them resistant to degradation. Various methods for PFAS degradation have been studied, including thermal decomposition at temperatures exceeding 700°C, photodegradation using photocatalysts, and reactions with calcium oxide or calcium hydroxide at intermediate temperatures (200–900°C). While these methods require high energy, J. Sun et al. recently reported that the reductive defluorination of branched PFASs (Branched Perfluorooctane Sulfonate, Branched Perfluorooctanoic Acid, and 3,7-Perfluorodecanoic Acid) could be effectively promoted at room temperature using cationic cobalt porphyrin complexes in combination with zero-valent zinc nanoparticles (nZn⁰) [1].

In this study, we aimed to achieve more efficient reductive defluorination of PFASs and improve catalyst reusability. We developed novel catalyst particles by immobilizing cationic cobalt porphyrin complexes and evaluated their PFAS degradation performance in combination with nZn⁰ as the reductant. The findings are reported herein.

Keywords : Cobalt; PFAS; Porphyrin

PFAS (Per- and Polyfluoroalkyl Substances) は、極めて安定した C–F 結合を持つため分解が困難であり、深刻な環境汚染物質として知られている。PFAS の分解方法としては、700°C以上の高温で行う熱分解、光触媒を用いる分解、中温域 (200–900°C) で酸化カルシウムや水酸化カルシウムと反応させる手法などが研究されている。これらの手法は高エネルギーを要するが、近年、J. Sun らは、カチオン性コバルトポルフィリン錯体をゼロ価の亜鉛ナノ粒子 (nZn⁰) と組み合わせることで、分岐型 PFAS (Branched Perfluorooctane Sulfonate、Branched Perfluorooctanoic Acid、および 3,7-Perfluorodecanoic Acid) の還元的脱フッ素化を室温で達成できると報告している[1]。



本研究では、PFAS のより効率的な還元的脱フッ素化と触媒の再利用を目指し、カチオン性コバルトポルフィリン錯体を担持した触媒粒子を新たに調製し、還元剤として nZn⁰ と組み合わせ、PFAS の分解性能を評価したので報告する。

- 1) J. Sun, T. T. Yu, M. Mirabediny, M. Lee, A. Jones, D. M. O'Carroll, M. J. Manefield, P. V. Kumar, R. Pickford, Z. R. Ramadhan, S. K. Bhattacharyya, B. Åkermarck, B. Das, N. Kumar, *Water Research*, **2024**, 258, 121803.

Ti 化合物で修飾されたフルオロアパタイトを触媒として用いた水中における色素の光分解

(埼玉大教養¹・太平化学産業²) ○森口 武史¹・松本 匠²

Photodegradation of Dyes with Fluorapatite Modified by Ti Compounds as a Catalyst in Water (¹Department of Liberal Arts, Saitama Medical University, ²Research and Development Division, Taihei Chemical Industrial Co., Ltd.) ○Takeshi Moriguchi,¹ Takumi Matsumoto²

Ti-treated apatite, FAP-Ti, which is a fluorapatite surface-modified by titanium compounds, $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6\text{-TiO}_2\text{-M}_n\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ti}$), and can indicate the highest photo-catalytic ability in the case of FAP-Ti containing 4.1 mmol Ti/g. Photodegradation of a dye compound, alizarin red S (ARS), was investigated at 25°C for 24 h by using FAP-Ti under black light irradiation. As a result, the substrate consumption rate reached 100%. In addition, the mineralization rate reached 90%, being superior to the case of TiO_2 (64%). The further photodegradation of ARS by recycling use of FAP-Ti was investigated under the same condition, resulting in preservation of 100% ARS consumption even in the 3rd round photodegradation. However, as shown in Fig.-1, it was found that ARS mineralization rate declined as recycling number increased, probably due to catalyst deterioration involving masking active sites by degraded products.

Keywords : Fluorapatite; Titanium; Photocatalyst; Dye

フルオロアパタイト FAP を TiCl_4 水溶液で処理し、900°C で 3 時間焼成して調製した Ti 処理アパタイト FAP-Ti は、表面が $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6\text{-TiO}_2\text{-M}_n\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ti}$) で表される Ti 化合物で修飾されたフルオロアパタイトで、Ti 含有量が 4.1 mmol/g のとき最も高い光触媒能を示す。¹⁾

FAP-Ti (0.50 g/L) を触媒とし、ブラックライト (370 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ at 365 nm) 照射下、色素化合物であるアリザリンレッド S (ARS, 23 μM) を 25°C、24 時間、水中で反応させたところ、基質消費率が 100%、無機化率 ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) が 90% に達し、市販の anatase 型 TiO_2 を触媒として用い同条件で行った場合 (64%) よりも高い無機化率を示すことが分かった。さらに、FAP-Ti を再利用して ARS の光分解を行ったところ、**Fig.-1** に示すように、3 回目の利用においても基質消費率が 100% を維持することが分かった。しかし、無機化率については、**Fig.-1** に示す通り、利用するごとに低下することが分かった。無機化率の低下は、分解生成物の表面吸着に伴う活性点のマスキング (被毒) による触媒劣化²⁾ が原因と思われる。

1) 森口武史 他, 第 33 回無機リン化学討論会講演要旨集, p.47 (2024).

2) Charles G. Hill, *An Introduction To Chemical Engine Design*, John Wiley & Sons Inc., p.464 (1977).

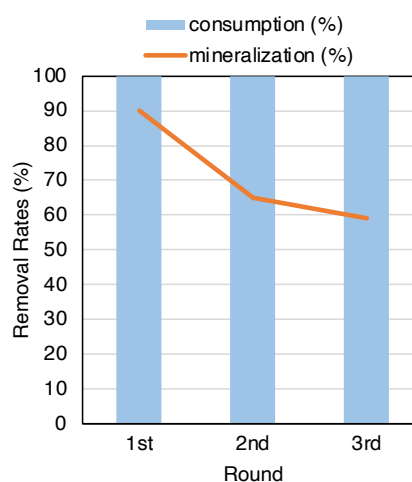


Fig.-1 Effect of FAP-Ti reuse on removal rates in photodegradation of ARS at 25°C for 24 h.

マンガニオンを光触媒に用いる硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元反応

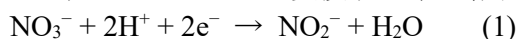
(関西大環境都市工) ○植田 涼介・福 康二郎・辻 直秀

Reduction Reaction of Nitrate Ion to Nitrite Ion Using Manganese Ion as Photocatalyst
(Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University) ○Ryosuke Ueda,
Kojiro Fuku, Naohide Tsuji

Photocatalytic reaction has been known as one of methods treating nitrate ion (NO_3^-). In this study, we focused on manganese ion (Mn^{2+}) as a new photocatalyst for NO_3^- reduction reaction. The two-electron reduction of NO_3^- to nitrite ion (NO_2^-) was achieved under irradiation of visible-light in an aqueous solution containing Mn^{2+} , NO_3^- and organic compounds. The generated amount of NO_2^- depended on the reaction temperature (5 °C to 60 °C), suggesting that Mn^{2+} might act as a thermal- and photo-catalyst for the NO_3^- reduction to NO_2^- .

Keywords : Photocatalytic Reaction; Manganese Ion; Nitrate Ion; Nitrite Ion; Thermalcatalyst

【緒言】工業排水中に含まれる硝酸イオン (NO_3^-) を処理する方法として、光触媒的な還元反応が注目されている。本反応では、 NO_3^- から亜硝酸イオン (NO_2^-) への還元 (式(1)) を経て、 NO_2^- を窒素やアンモニアに変換する系が報告されている。



一方、当研究室では、マンガニオン (Mn^{2+}) が有機化合物の存在下で Fenton 反応のための光触媒として機能することを見出している¹⁾。本研究では、 NO_3^- から NO_2^- への還元反応を可能にする光触媒として、 Mn^{2+} に着目した。有機化合物のモデル物質にはフェノールを選択し、 Mn^{2+} を光触媒に用いた NO_3^- から NO_2^- への還元反応に及ぼす反応条件の影響を調査した。

【実験】試験管に 1.0 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ aq. 3 mL ($\text{Mn}^{2+} = 3$ mmol)、純水 27 mL、フェノール 20 μmol を加え、各温度で攪拌しながら、Xe ランプで可視光線 ($\lambda > 420$ nm) を 3 h 照射した。 NO_2^- の生成量は UV-Vis 分光光度計を用いてザルツマン比色法で測定した。

【結果】 Mn^{2+} を用いた可視光線 ($\lambda > 420$ nm) 照射下での NO_3^- から NO_2^- への還元反応に及ぼす反応温度の影響を Fig. 1 に示す。5 °C (氷浴下) から 30 °C までは、反応温度の上昇に伴い、 NO_2^- 生成量が増加した。反応温度 30 °C において、光を照射しない場合や、フェノールを添加しない場合で同様の反応を検討したところ、 NO_2^- の生成はほとんど確認されなかった。

これらの結果から、 Mn^{2+} を用いた本系は、フェノール (有機化合物) を電子供与剤 (電子源) として利用する、光誘起熱触媒反応であることが示唆される。

1) 辻ら、第 12 回 CSJ 化学フェスタ、2022, P3-007.

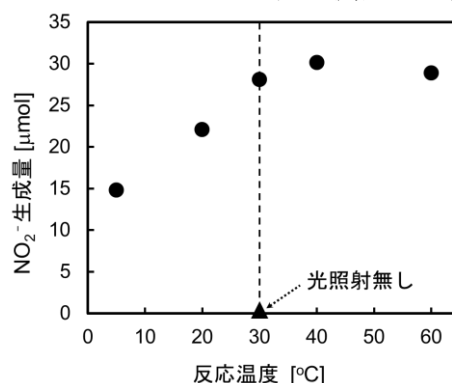


Fig.1 Effect of reaction temperature on the reduction of NO_3^- to NO_2^- using Mn^{2+} as a photocatalyst

マイクロ波加熱を用いたフィッシャーグリコシル化によるメチル D-グルコフラノシド合成

(1. 九大農、2. 阪大院理、3. 九大院農、4. 九大 I2CNER)○林 華乃子¹、下山 敦史²、深瀬 浩一²、Maamoun Ibrahim³、井倉 則之³、椿 俊太郎^{3,4}

Fischer Glycosylation by Microwave Heating for Synthesis of Methyl D-Glucofuranoside
(1. School of Agriculture, Kyushu Univ., 2. Graduate School of Science, Osaka Univ., 3. Graduate School of Agriculture, Kyushu Univ., 4. I2CNER, Kyushu Univ.) ○Kanoko Hayashi¹, Atsushi Shimoyama², Koichi Fukase², Maamoun Ibrahim³, Noriyuki Igura³, Shuntaro Tsubaki^{3,4}

Furanosides are important sugars that are widely used in pharmaceuticals. Furanosides are generally obtained as kinetic products of the Fischer glycosylation, but their difficulty in controlling the reaction conditions needs to be improved¹⁾. Efficient synthesis of furanosides has been achieved using flow reactions and solid acid catalysts²⁾. However, the reaction requires severe pressurized conditions. In this work, we achieved an efficient synthesis of methyl-D-glucofuranoside under mild conditions by using a microwave flow reaction system³⁾, which allows selective and efficient heating of the solid catalyst bed. We obtained 97% of methyl-D-glucofuranoside yield by sulfonated silica catalyst at a contact time of 2.92×10^6 g·h/mol and reaction temperature of 50°C, which was about 2.3 times higher than that of conventional heating.

Keywords: microwave, Fischer glycosylation, solid acid catalyst, flow synthesis

細菌類の構成成分であるフラノシド骨格を有する糖は、医薬品などに広く利用されている。一般的にフラノシドはフィッシャーグリコシル化の速度論的生成物として得られるが、反応の制御の難しさから効率的な合成法の開発が進んでいない¹⁾。これまでにフロー反応と固体触媒を用いたフラノシド生成が達成されている²⁾。一方、反応には加圧条件下での 80°C の加熱など、厳しい条件が求められる。本研究では、触媒部の選択加熱可能なマイクロ波と固体触媒を用いたフロー反応を用いて³⁾、反応部の効率的な加熱、反応液の迅速な回収により穏和な条件で D-グルコースとメタノールからメチル-D-グルコフラノシドを得る効率的合成を達成した。スルホン化シリカ触媒を用いた場合、50°C、接触時間 2.92×10^6 g·h/mol において 97% のメチル-D-グルコフラノシド収率が得られ、外部加熱の約 2.3 倍に相当した。

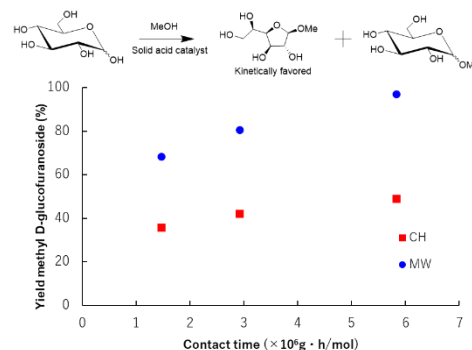


Fig. 1 Methyl D-glucofuranoside yield by conventional heating (CH) and microwave heating (MW).

1) D. A. Argunov, U.S. Aladysheva, V.B. Krylov, N.E. Nifantiev, *Org. Lett.* **2024**, 26, 38, 8090–8094. 2) S. Masui, Y. Manabe, K. Hirao, A. Shimoyama, T. Fukuyama, I. Ryu, K. Fukase, *Synlett*, **2019**, 30(04), 397-400. 3) S. Tsubaki, K. Senda, A. Onda, S. Fujii, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2024**, 12, 52, 18657–18665

金属オキソ酸の触媒作用によるホルモース反応におけるリボースの生成促進

(阪大院基礎工¹・東大総括プロ²・東京電機大理工³・(株)豊田中研⁴) ○生田 汰蔵¹・西島 弘晃¹・藤本 泰成¹・田畑 裕^{1,2}・向山 義治^{1,3}・長谷 陽子⁴・中西 周次¹

Enhanced Ribose Production in the Formose Reaction Catalyzed by Oxometalates (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Organization for Interdisciplinary Research Project, the University of Tokyo*, ³*School of Science and Engineering, Tokyo Denki University*, ⁴*Toyota Central R&D Labs., Inc.*) ○Taizo Ikuta¹, Hiroaki Nishijima¹, Taisei Fujimoto¹, Hiro Tabata^{1,2}, Yoshiharu Mukoyama^{1,3}, Yoko Hase⁴, Shuji Nakanishi¹

When an aqueous solution of formaldehyde is heated under basic conditions, a mixture containing sugars is produced (so called the formose reaction). The formose reaction has attracted much attention as an abiotic synthesis of sugars. However, selective synthesis of desired compounds is challenging due to the complex reaction network structure (Fig. 1). Additionally, the yield of sugar is low under basic conditions due to side reactions. Recently, we succeeded in suppressing the side reactions by using sodium tungstate (Na_2WO_4) as a catalyst, which facilitates the reactions under neutral conditions¹. In this study, GC-MS analysis was performed on the products obtained using Na_2WO_4 as a catalyst. The results revealed an enhanced formation of ribose compared to reactions under basic conditions (Fig. 2).

Keywords: Ribose Production; Artificial Sugar Synthesis; Formose Reaction

塩基性条件下でホルムアルデヒド水溶液を加熱すると糖類を含む混合物が生成する（ホルモース反応）。ホルモース反応は非生物的な糖合成の手段として注目を集めてきたが、炭素-炭素結合、開裂反応が複雑に絡まり合うことに起因し（図1）、目的とする物質を選択的に得ることが困難である。さらに、塩基性条件では、多種多様な副反応が進行することも単糖類の収量低下の原因となる。こうした背景の中、我々は近年、中性条件で触媒作用を示すタングステン酸ナトリウム（ Na_2WO_4 ）を用いることで副反応の抑制、ひいては糖類の収量増加に成功した¹。本研究では Na_2WO_4 を用いた際に得られる生成物を GC-MS で精密に分析した結果、塩基性条件と比較してリボースの生成が促進されることを見出し（図2）、その要因がリボースの生成過程にあることを実験的に明らかにした。

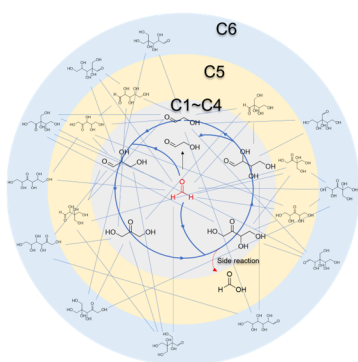


図1 ホルモース反応で形成する化学反応ネットワークの一部

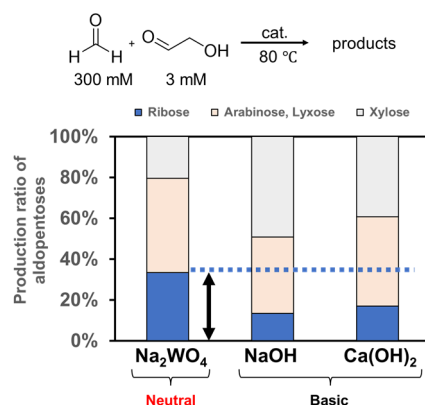


図2 ホルモース反応におけるアルドペントースの生成割合

- 1) H. Tabata, et al., *Chem Sci.*, **2023**, 14, 13475-13484.

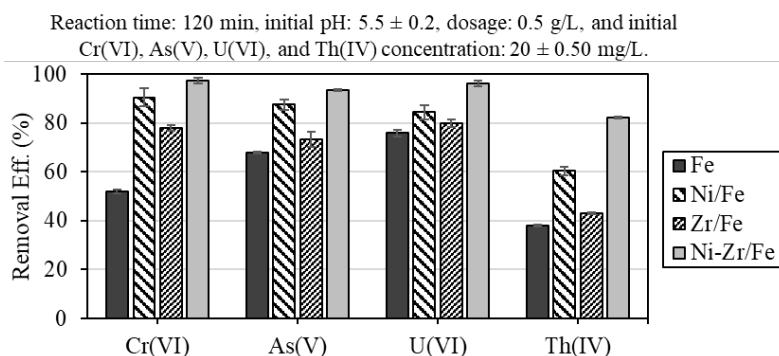
Simultaneous Removal of Heavy Metals and Radionuclides from Aqueous Solutions using Bi-/tri-Metallic Iron Nanoparticles

(¹Faculty of Agriculture, Kyushu University, ²Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, ³Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science, Japan Atomic Energy Agency, ⁴Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University) ○Ibrahim Maamoun¹, Kazuya Tanaka², Terumi Dohi³, Osama Eljamal⁴, Shuntaro Tsubaki¹, Noriyuki Igura¹

Keywords: Iron nanoparticles; Bi-/tri-metallic; Radionuclides; Heavy metals; Redox potential

The co-occurrence of high contamination levels of heavy metals and radionuclides in water bodies causes major consequences on health and ecosystems, producing short- and long-term harmful effects.¹ Meanwhile, Bi-/tri-metallic iron nanoparticles can be good candidates for the simultaneous removal of heavy metals and radionuclides from contaminated water. They provide high redox potential, enhanced reaction rates towards reducible contaminants, and the involvement of different mechanisms for contaminants removal.² In this work, the potential of bi-metallic (Ni/Fe and Zr/Fe), and tri-metallic (Ni-Zr/Fe) iron nanoparticles was investigated for the simultaneous removal of chromium, arsenic, uranium, and thorium from aqueous solutions.

Bi-/tri-metallic iron nanoparticles were synthesized using the chemical reduction of Fe, Ni/Fe, Zr/Fe, and Ni-Zr/Fe precursor solutions by borohydride reductant. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were considered for the characterization of the synthesized nanoparticles. Ni-Zr/Fe simultaneously achieved Cr(VI), As(V), U(VI), and Th(IV) final removal efficiencies of 97.4%, 93.6%, 96.4%, and 82.3%, respectively; considering 20 mg/L initial concentration of each contaminant, 5.5 initial pH, 0.5 g/L nanoparticles dosage, and 120 min reaction time. The enhancement in removal rate by tri-metallic Fe nanoparticles can be attributed to the induced electron transfer rate from the iron core through the mixed Ni-Zr deposits on the Fe surface.



1) K. Tanaka, *Appl. Clay Sci.* **2019**, 182, 105282. 2) I. Maamoun, *Front. Nucl. Eng.* **2023**, 2, 1142823.

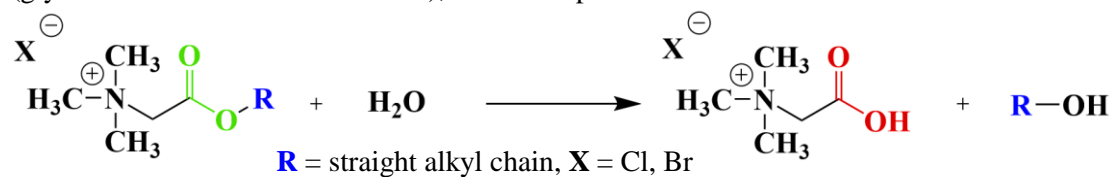
Acknowledgments: This research was funded by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) KAKENHI grant number JP23K17055.

From optimized synthesis to controlled degradation – alkyl esters of glycine betaine as low-cost and environmentally friendly alternatives of conventional disinfectants

(¹ Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965, Poznań, Poland) ○ Tomasz Rzemieniecki,¹ Damian K. Kaczmarek,¹ Witold Stachowiak,¹ Adriana Olejniczak,¹ Michał Niemczak¹

Keywords: Alkylation, Synthesis optimization, Green chemistry, Surface activity, Degradation

Quaternary ammonium salts (QASs) are widely recognized for their effectiveness in controlling a broad spectrum of pathogenic microorganisms, making them a critical class of disinfectants. However, the high ecotoxicity of commonly used QASs, such as benzalkonium chloride, coupled with their extensive use, necessitates the exploration of more environmentally friendly alternatives. Through the development and optimization of a novel one-step method for the *O*-alkylation of glycine betaine, a common waste of the sugar industry, a new class of glycine betaine-based QASs was efficiently synthesized. These compounds exhibit favorable surface activity and are readily hydrolyzable to low-toxicity by-products (glycine betaine and linear alcohols), due to the presence of an ester bond in their structure.¹



Since glycine betaine-based QASs readily degrade in aqueous environments without the involvement of microorganisms (unlike most currently used QASs), formulating a chemically stable aqueous disinfectant poses a significant challenge. However, it was discovered that selecting a sufficiently high concentration of the active ingredient (>15%) and maintaining a low pH effectively stabilizes esterified glycine betaine solutions for up to three months, irrespectively of the alkyl substituent length in the QAS structure. These findings, combined with the optimized synthesis method and the favorable physicochemical properties of glycine betaine ester derivatives, highlight their potential as eco-friendly and effective alternatives to conventional QASs.

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.

Esterquats synthesized by O-alkylation of glycine betaine as eco-friendly disinfecting and cleaning agents

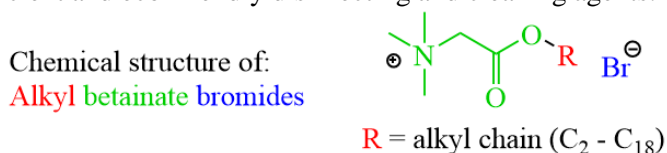
(¹ Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965, Poznań, Poland) ○Witold Stachowiak,¹ Adriana Olejniczak¹, Tomasz Rzemieniecki,¹ Damian K. Kaczmarek,¹ Michał Niemczak,¹

Keywords: Esterquats; Quaternary Ammonium Salts; Aquatic Toxicity; Cationic Surfactants; Glycine Betaine

The following research investigates the aquatic toxicity of esterquats, namely alkyl betainate bromides and their degradation products. Glycine betaine, a naturally occurring quaternary ammonium compound, is a by-product of sugar production from sugar beets and acts as an osmoprotectant in plants, animals, and microorganisms. Its exceptional water solubility, stability, and non-toxicity make it an ideal raw material for applications in pharmaceuticals, cosmetics, and agriculture. The tested salts were synthesized through the *O*-alkylation of glycine betaine with alkyl bromides¹ and undergo hydrolysis in aqueous environments² to yield glycine betaine hydrobromide and straight-chain alkyl alcohols.

The discussion addresses the aquatic toxicity of the tested compounds on crustaceans (*D. magna*, *A. salina*), green algae (*R. subcapitata*), and higher aquatic plants (*S. polyrhiza*), highlighting their relative safety compared to traditional quaternary ammonium salts (QASs). Only some of the tested esterquats exhibited toxicity, with toxicity increasing as the alkyl chain lengthened, reaching the "highly toxic" category (according to the Fish and Wildlife Service scale¹) for tetradecyl betainate bromide. Further elongation of the alkyl chain resulted in a decrease in toxicity due to the "cut-off" effect.³ Notably, the observed toxicity results align with previously reported toxicities of the hydrolysis products of the tested salts - straight-chain alkyl alcohols.

To evaluate the sustainability of the tested esterquats, their toxicological and surface properties, as well as the green chemistry metrics, were compared with those of currently used QASs and esterquats. This study highlights the sustainable valorization of sugar production by-products through the application of green chemistry principles. Thus, esters of betaine can to serve as novel, efficient and eco-friendly disinfecting and cleaning agents.



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 et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2024**, 12, 50, 18187. 2) M. El-Harbawi, *Procedia Chem.* **2014**, 9, 40-52. 3) P. Balgavý, F. Devinsky, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, 66, 23-63.

再生可能資源に豊富に含有する反応多様天然物ゼルンボンの誘導体アレンゼルンボンを利用した新規構造体の発生と Neomangicol 生合成経路の推定

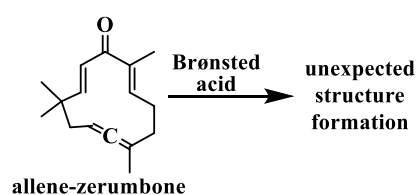
(近畿大院農¹・長浜バイオ²・埼玉医大³) ○中村 蒼¹・柏崎 玄伍¹・河合 靖¹・土田 敦子¹・北山 隆¹

Generation of novel structures using derivatives of naturally abundant, highly reactive biomass-derived compound zerumbone and proposal of a biosynthetic pathway for Neomangicol (¹*Major in Advanced Bioscience, Graduate School of Agriculture, Kindai University*, ²*Faculty of Bioscience, Nagahama Institute of Bio-Science and Technology*, ³*Faculty of Medicine, Saitama Medical University*) ○Aoi Nakamura,¹ Gengo Kashiwazaki,¹ Yasushi Kawai,² Noriko Tsuchida,³ Takashi Kitayama¹

Access to unique and previously inaccessible chemical scaffolds is crucial for an effective drug discovery library, and diversity-oriented synthesis (DOS) is among the most effective approaches for achieving this. Here, we have focused on zerumbone, a highly reactive sesquiterpene from *Zingiber zerumbet* Smith, using its chemical potential to create novel structures with diverse applications. By subjecting zerumbone and its derivative allene-zerumbone to acidic conditions, we achieved the formation of unique skeletons, distinct from zerumbone's own, offering valuable insights into the biosynthetic pathway of Neomangicol.

Keywords : Zerumbone, *Zingiber zerumbet* Smith; DOS; Allene-zerumbone; Neomangicol

有効な創薬ライブラリーを構築するには、これまでにアクセスできなかった骨格や新規化合物への速やかなアクセスが重要な課題であり、多様性指向型合成 (DOS: Diversity-Oriented Synthesis)¹は多様性に富んだ化合物を構築する最も有効な手法



の一つである。DOS を有効活用するには出発物質の選定が最も重要な役割を担っている。我々は以前より出発物質として中程度の分子量をもつ反応多様な天然物に焦点を絞り、その中で再生可能なハナショウガ (*Zingiber zerumbet* Smith) に着目した。ハナショウガの精油中に高含有で豊富に存在するセスキテルペンであるゼルンボンの潜在的な反応ポテンシャルを利用した機能性物質、新規骨格そして新規化合物の構築が今後の創薬研究のモデルケースになると考え、我々は精力的にゼルンボンを用いた未開拓のケミカルスペースへのアクセスに挑戦してきた。²

これまでにゼルンボンを酸性条件下に供することで多数の複雑な化合物構築に成功し、それらの反応機構を解明した。³ 本研究ではその誘導体であるアレンゼルンボンを用いて同条件に付したところ、ゼルンボンとは全く異なる骨格構築に成功し、その反応機構の一部は Neomangicol の生合成経路を示唆する重要な知見となった。

1. Schreiber, S. L. *Science* **2000**, 287, 1964–1969.
2. Y. Utaka, G. Kashiwazaki, and T. Kitayama, *et al. J. Org. Chem.*, **2020**, 85, 8371–8386.
3. G. Kashiwazaki, *et al. Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 10444–10454.

燃焼排ガス中の CO₂ 吸収効率化を目指したアミン・イオン液体混合液の性能評価

(早大先進理工) ○丁 炫榮・鹿又 宣弘

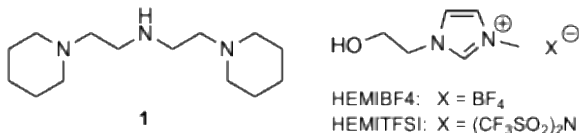
Evaluation of CO₂ absorption efficiency using amine / ionic liquid mixed absorbents for combustion flue gas

(Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University) ○Hyunyoung Jung, Nobuhiro Kanomata

Carbon capture and storage (CCS) technology is a key countermeasure for mitigating global warming. To advance CCS technology, we have designed an efficient CO₂ capture system using diethylenetriamine **1** mixed with hydroxyl-functionalized ionic liquids HEMIMBF₄ or HEMIMTFSI. In particular, the 1:1 mixed absorbent of **1** and HEMIMTFSI exhibited a CO₂ absorption of 0.633 mol-CO₂/mol-amine, exceeding that of the neat amine (0.449 mol-CO₂/mol-amine). Furthermore, at a 1:5 ratio of **1** to HEMIMTFSI, the CO₂ absorption reached 1.03 mol-CO₂/mol-amine. This enhancement is attributed to (1) the moderate increase in solution viscosity during CO₂ absorption in the ionic liquid, assisting gas-liquid mass transfer, (2) the carbonate formation of CO₂ with the hydroxyl group in the ionic liquid, and (3) the effective solvation of the CO₂ adducts, suppressing association of the carbamate generated with unreacted amine **1**. These factors contribute to the superior CO₂ absorption efficiency of amine **1**.

Keywords : CO₂ absorption and desorption; amine-based absorbent; diethylenetriamines; ionic liquid; phase separation behavior

地球温暖化対策の一環として、燃焼排ガス中の CO₂ を分離・回収する二酸化炭素貯留回収技術 (CCS) の重要性が高まっている。我々はこれまでに効率的な CO₂ 回収を可能とするアミンを設計し、純液体やエチレングリコール、イオン液体との混合液を用いて CO₂ 吸収・放散性能を評価した。その過程で、アミンとイオン液体の混合吸収液がアミン単独の純液体よりも優れた吸収・放散性能を示すことを報告している¹⁾。今回、新たにジエチレントリアミン **1** とヒドロキシ基を有するイオン液体 HEMIMBF₄, HEMIMTFSI を用いた混合吸収液に着目し、模擬燃焼排ガス (13% CO₂ in N₂) に対する CO₂ 吸収・放散性能を評価した。その結果、**1** と HEMIMTFSI の 1:1 混合吸収液が 0.633 mol-CO₂/mol-amine という高い CO₂ 吸収量を示し、**1** の純液体 (0.449 mol-CO₂/mol-amine) を上回る性能であった。さらに、モル比を 1:5 に調整した吸収液は、1.03 mol-CO₂/mol-amine に達する極めて高い吸収性能を発揮した。この性能向上の要因として、(1) CO₂ 吸収時の粘性増加が比較的緩やかであり、気液間の CO₂ 移動に有利であること、(2) イオン液体の一部が CO₂ と反応してカーボネートを形成すること、(3) アミン **1** の CO₂ 付加体がイオン液体の溶媒和によって未反応アミンとの会合体形成が抑制され、カルバメートが効果的に生成することなどが考えられる。これらの相乗効果が、CO₂ 吸収性能の向上に大きく寄与したと思われる。



1) 池田由茉・鹿又宣弘, 日本化学会第 104 春期年会, 2024, A1455-1vn-03.

パラシクロファンオリゴアミンのエチレングリコール溶液を用いた CO₂ 吸収放散性能評価

(早大先進理工)千賀 菜央・○鹿又 宣弘

Evaluation of CO₂ absorption and desorption performance of paracyclophane-oligoamine in ethylene glycol solution

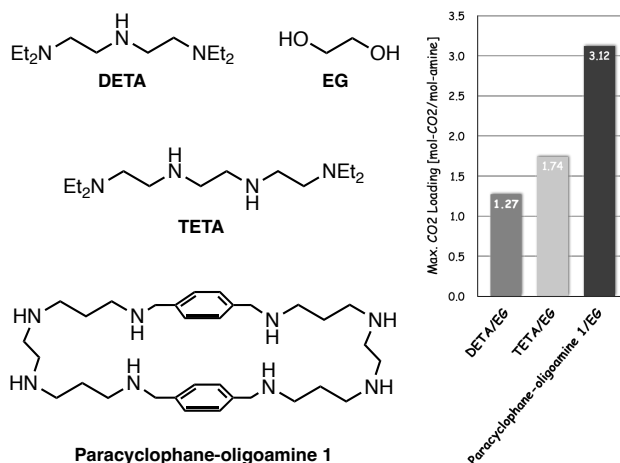
(Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University) Nao Senga, ○Nobuhiro Kanomata

Carbon dioxide capture and storage (CCS) is widely recognized as an essential strategy to mitigate global warming in the 21st century. Our previous studies have shown that amine-ethylene glycol (EG) solutions exhibited excellent CO₂ absorption performance attributable to EG's abilities both to form carbonates and to enhance carbamate formation in those amines.¹⁾

In this study, we synthesized a cyclophane-amine **1**²⁾ bearing eight secondary amine moieties in its bridging chains as a promising candidate for CO₂ capture. Under simulated flue gas conditions (13% CO₂ in N₂), we investigated the CO₂ absorption and desorption properties of **1** in an EG solution. Consequently, approximately 80% of its amino groups participated in CO₂ chemisorption, achieving a CO₂ absorption capacity of 3.12 mol-CO₂/mol-amine surpassing those of DETA (1.27 mol-CO₂/mol-amine) and TETA (1.74 mol-CO₂/mol-amine), thereby highlighting its remarkably high absorption capabilities.

Keywords : paracyclophane-oligoamine; amine-ethylene glycol mixture; CO₂ absorption and desorption; chemisorption; oligoethyleneamine; CCS

近年、地球温暖化対策として、工場や発電所等の大規模排出から放出される二酸化炭素を回収・貯留する Carbon dioxide capture and storage (CCS) 技術が注目されている。我々はこれまでに、末端に 3 級アミン部位を有するトリアミン DETA やテトラアミン TETA などに代表されるオリゴアミン類のエチレングリコール (EG) 溶液が優れた CO₂ 吸収放散性能を示すことを報告した¹⁾。そこで本研究では、架橋鎖に 8 個の 2 級アミン部位を有し、オクタアザ[14.14]パラシクロファン構造を持つパラシクロファンオリゴアミン **1**²⁾ の EG 溶液を用いて模擬排気ガス (13% CO₂ in N₂) に対する CO₂ 吸収効率への影響を評価した。その結果、**1** の CO₂ 吸収量は DETA (1.27 mol-CO₂/mol-amine), TETA (1.74 mol-CO₂/mol-amine) を凌ぐ 3.12 mol-CO₂/mol-amine に達することが明らかとなった。NMR 解析の結果から、**1** のアミノ基の約 8 割が CO₂ 吸収に関与することが示され、極めて優れた吸収特性を示す分子であることが示された。



1) 堀莉里花・鹿又宣弘, 日本化学会第 103 春季年会, 2023 年, K207-2am-03.

2) Marek, P.; Rafal, G. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 405–406.

燃焼排ガスからの CO₂ 回収の高効率化を目指したアミン・エチレングリコール吸収液へのスルホランの添加効果

(早大先進理工) ○阿久津 唯・鹿又 宣弘

Effect of sulfolane addition on amine-ethylene glycol absorbents for enhancing CO₂ recovery efficiency from combustion exhaust gas

(Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University) ○Yui Akutsu, Nobuhiro Kanomata

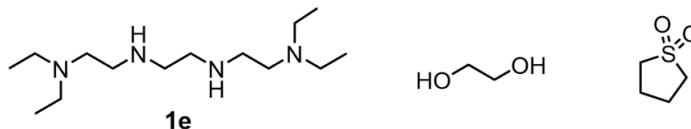
Carbon dioxide capture and storage (CCS) technology is obviously a key countermeasure against global warming. Previous studies have shown that amine-ethylene glycol (EG) solutions outperform pure liquid amines in CO₂ absorption due to EG's abilities both to form carbonates and to enhance carbamate formation in those amines.

In this study, we investigated the effect of adding sulfolane, a less viscous, polar solvent, to amine-EG solutions. Under simulated flue gas conditions (13% CO₂ in N₂), the addition of sulfolane significantly enhanced the initial rates of absorption and desorption, enabling faster and repeated CO₂ absorption-desorption cycles. For the amine **1e**-EG solution, the net CO₂ loading increased from 1.30 mol CO₂ / mol amine under conventional conditions (180-min absorption and 60-min desorption) to 3.59 mol CO₂ / mol amine in four repeated cycles of 30 min each, achieving a 2.76-fold improvement. These results highlight the substantial effect of sulfolane in enhancing CO₂ capture efficiency.

Keywords : carbon dioxide capture and storage; CO₂ absorption and desorption; amine-ethylene glycol mixture; oligoethyleneamine; sulfolane

現在、地球温暖化対策として、工場や発電所から排出される二酸化炭素を回収・貯留する Carbon dioxide capture and storage (CCS) 技術が注目されている。我々はこれまでに、末端に3級アミン部位を有するトリアミンやテトラアミンのエチレングリコール (EG) 溶液を用いると、効率的な CO₂ 回収に有効であることを報告した¹⁾。これは、EG 中でアミンのカルバメート形成が促進されることに加え、EG 自体がカーボネートを形成することに起因する。しかしながら、この吸収液では CO₂ 吸収が進むにつれて、溶液の粘性が増大することが課題であった。

そこで本研究では、吸収液の流動性を向上させることを目的とし、低粘性かつ高極性なスルホランを共溶媒として添加することで、模擬排気ガス (13% CO₂ in N₂) に対する CO₂ 吸収効率への影響を検討した。その結果、スルホランの添加によって初期吸収・放散速度がともに向上し、短時間で CO₂ 吸収・放散の繰り返し利用が可能となることを見出した。特に、スルホラン未添加のアミン **1e**・EG 溶液では、吸収 180 分、放散 60 分の計 4 時間をかけて 1.30 mol CO₂ / mol amine の loading 差を得ていたのに対し、スルホラン添加系では吸収・放散の各 30 分を 4 回繰り返すことで 3.59 mol CO₂ / mol amine の loading 差に達し、従来の条件と比較して 2.76 倍に向上することが確認された。これらの結果により、スルホラン添加が CO₂ 回収の効率化に大きく寄与することを明らかにした。



1) 堀莉里花・鹿又宣弘, 日本化学会第 103 春季年会, K207-2am-03, 野田, 2023 年 3 月.

シリコン表面における CO₂ 還元反応の理論的解析及びその実験的検証

(早大院理工) ○幸田 怜・山口 勉功・国吉 ニルソン

Theoretical analysis and experimental verification of CO₂ reduction reaction over silicon surfaces (*Sch. Sci. Eng., Waseda University*) ○Rei Kouda, Katsunori Yamaguchi, Nilson Kunioshi

CO₂ is one of the greenhouse gases and is considered a cause of global warming. To control global warming, technologies to reduce CO₂ and convert it into a resource are attracting attention. Today, catalysts for CO₂ reduction are being explored, but there are cost issues, such as the use of noble metals. Therefore, we focused on high purity silicon, which is generated from single-crystal silicon production and waste solar panels, as a new catalyst. To evaluate the catalytic performance of silicon, we analyzed the CO₂ reduction reaction on clean Si(100) surfaces and oxidized silicon surfaces using Gaussian16. As a result, it was confirmed that H₂ reacts with CO₂ to produce CO and HCOOH. In addition, experiments were conducted in which CO₂ and H₂ were poured onto actual Si(100) wafers and silicon sludge in an electric furnace to verify the reactions confirmed by quantum chemical calculations.

Keywords : *Quantum chemical calculation; carbon recycle; reaction dynamics*

CO₂は温室効果ガスの一つであり，地球温暖化の原因とされている．地球温暖化の対策として CO₂ を還元し，資源化する技術が注目を集めている．現在 CO₂ 還元のための触媒探索が盛んになされているが，貴金属を使用するなどのコスト面の問題がある．そこで，我々は新たな触媒の材料として単結晶シリコンの製造時や廃太陽光パネルなどから排出される高純度 Si に着目した．

シリコンの触媒性能を評価するため，Gaussian16 を用いて清浄 Si(100)面や酸化されたシリコン表面において CO₂ の還元反応の解析を行った．その結果，H₂ と CO₂ が反応し，CO や HCOOH が生成することが確認された．また，電気炉において実際の Si(100)ウェハー，シリコンスラッジに CO₂, H₂ を流す実験を実施し，量子化学計算で確認された反応の検証を試みた．

