

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) 15:55 ~ 16:35 🏢 [A]D502(第3学舎 4号館 [5階] D502)

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

座長：吉田 嘉晃、橋詰 峰雄

## 🎤 日本語

15:55 ~ 16:05

[[A]D502-2vn-01]

イオン交換を省略した双性イオンの合成

○高田 皇希<sup>1</sup>、小森 鉄雄<sup>1</sup>、黒田 浩介<sup>1</sup> (1. 金沢大学)

## 🎤 日本語

16:05 ~ 16:15

[[A]D502-2vn-02]

硝酸資化性酵母による水中の硝酸態窒素除去に及ぼす炭素源の添加効果

○西田 正志<sup>1</sup> (1. 崇城大学)

## 🎤 日本語

16:15 ~ 16:25

[[A]D502-2vn-03]

ジカルバミド誘導体を用いた硝酸水溶液中におけるU(VI)沈殿メカニズムの検討

○野島 慎人<sup>1</sup>、津島 悟<sup>1,2</sup>、鷹尾 康一郎<sup>1</sup> (1. 東京科学大学、2. ヘルムホルツ研究センター ドレスデン-ロッセンドルフ)

## 🎤 日本語

16:25 ~ 16:35

[[A]D502-2vn-04]

シロキサン系化合物用吸着材の宇宙適用に向けた評価手法

○山中 理代<sup>1</sup>、宮崎 英治<sup>1</sup> (1. 宇宙航空研究開発機構)

## イオン交換を省略した双性イオンの合成

(金沢大理工) ○高田 皇希・小森 鉄雄・黒田 浩介

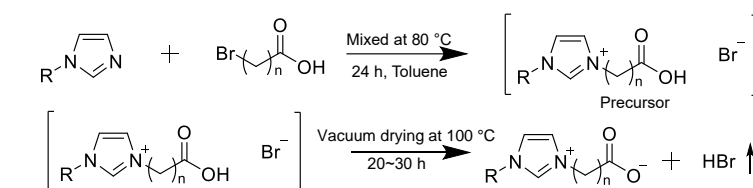
The Synthesizing Zwitterions Excluding Ion-exchange (*Faculty of Biological Science and Technology, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University*) ○Koki Takada, Tetsuo Komori, Kosuke Kuroda

The practical use of zwitterions is limited by the high production costs. In the case of conventional carboxylate-type zwitterions, bromide ions are removed by using expensive ion-exchange resin. Therefore, we aimed to develop a synthetic method to remove a bromide ion as hydrogen halide gas. The reagents are mixed at 80 °C in toluene for 24 h and then the zwitterion precursor was obtained. The residue is washed with acetone and subsequently dried in vacuum at 100 °C for 30 h. Precipitation titration with silver nitrate of known concentration demonstrated a reduction of bromide ion concentration by at least 50%.

**Key words :** Zwitterion; Ionic Liquid; Biomass; Ion-exchange

カルボン酸系双性イオンはバイオマスの前処理溶媒としての利用が報告されている<sup>1)</sup>。しかし、双性イオンの合成コストは高く、前処理溶媒としての実用化に至っていない。一般的なカルボン酸系双性イオンの合成過程では、イオン交換樹脂によるハロゲンの除去がコストの約 30%を占めているため、イオン交換を省略した合成法の確立が望まれる。

本研究では、樹脂を使用せずに、ハロゲンを気体として除去する合成法 (Scheme 1) を開発し、その有効性を評価した。原料を 80 °C のトルエン中で 24 時間反応させることで双性イオン前駆体を得た。次に、双性イオン前駆体をアセトンで洗浄して、洗浄後の前駆体を 100 °C の無溶媒中で 30 時間減圧乾燥した。濃度既知の硝酸銀水溶液による臭化銀沈殿滴定の結果から、加熱乾燥後に臭化物イオン濃度は 50%以上減少していることが確認された。



Scheme 1. Synthetic scheme of carboxylate-type zwitterions by HBr volatilization

本研究では、樹脂を使用せずに、ハロゲンを気体として除去する合成法 (Scheme 1) を開発し、その有効性を評価した。原料を 80 °C のトルエン中で 24 時間反応させることで双性イオン前駆体を得た。次に、双性イオン前駆体をアセトンで洗浄して、洗浄後の前駆体を 100 °C の無溶媒中で 30 時間減圧乾燥した。濃度既知の硝酸銀水溶液による臭化銀沈殿滴定の結果から、加熱乾燥後に臭化物イオン濃度は 50%以上減少していることが確認された。

本研究では、樹脂を使用せずに、ハロゲンを気体として除去する合成法 (Scheme 1) を開発し、その有効性を評価した。原料を 80 °C のトルエン中で 24 時間反応させることで双性イオン前駆体を得た。次に、双性イオン前駆体をアセトンで洗浄して、洗浄後の前駆体を 100 °C の無溶媒中で 30 時間減圧乾燥した。濃度既知の硝酸銀水溶液による臭化銀沈殿滴定の結果から、加熱乾燥後に臭化物イオン濃度は 50%以上減少していることが確認された。

1) K. Kuroda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 45, 16052-16055 (2017)

## 硝酸資化性酵母による水中の硝酸態窒素除去に及ぼす炭素源の添加効果

(崇城大工) ○西田正志

Effect of carbon source addition on nitrate nitrogen removal from water by nitrate-assimilation yeast (*Faculty of Engineering, Sojo University*) ○Masashi Nishida

Nitrate-nitrogen pollution is a problem in groundwater in Kumamoto Prefecture, and we are developing a nitrate-nitrogen removal method using the nitrate-nitrogen-assimilation yeast *Rhodotorula graminis* NBRC0190 (referred to as *R.gra*)<sup>1)</sup>. For the practical application of this method, it is important to adjust the appropriate amount of glucose to be added as a carbon source. Therefore, the growth rate of *R.gra*, the decrease rate of glucose carbon ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-C}$ ), and the decrease rate of nitrate nitrogen ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ) in the nitrate nitrogen removal reaction in model groundwater were investigated, and the required carbon source preparation conditions for the removal system were considered from the relationship among these three factors. During the reaction time period when *R.gra* was actively growing, the number of *R.gra* showed a logarithmic function increase, but growth was relatively slow in relation to the reaction time because of the relatively low concentration conditions assumed for groundwater pollution. The results of an examination of the effect of the number of *R.gra* on the reduction rate of carbon and nitrogen showed that both reduction rates were proportional to the number of *R.gra*, and the values were  $1.56 \times 10^{-12} \text{ g/h} \cdot \text{cells}$  for the amount of  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-C}$  removal and  $5.72 \times 10^{-14} \text{ g/h} \cdot \text{cells}$  for the amount of  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  removal. Based on these values, a carbon-nitrogen mass ratio of  $\text{C/N} = 27$  was considered as a guideline for the amount of  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  to be added.

**Keywords :** Groundwater, Nitrogen removal, *Rhodotorula graminis*, Aerobic denitrification

熊本県の地下水では硝酸態窒素による汚濁が問題視されており、本研究では硝酸資化性酵母 *Rhodotorula graminis* NBRC0190(以下 *R.gra*)の資化反応を用いる硝酸態窒素除去法の開発に取り組んでいる<sup>1)</sup>。本法の実用化にあたっては、炭素源として用いるグルコースの適切な添加量調整が重要である。そこで、モデル地下水中の硝酸態窒素除去反応における *R.gra* 菌数の増殖速度、グルコース炭素( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-C}$ )の減少速度、硝酸態窒素( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )の減少速度を求める検討を行い、この3つの関係性から除去システムの設計に求められる炭素源の仕込み条件を考察した。*R.gra* が活発に増殖する反応時間帯では、菌数は対数関数的な増加を示したが、地下水汚濁を想定した比較的低濃度な条件下にあるため、反応時間に対して増殖が比較的緩やかであった。また *R.gra* の増殖に呼応する形で  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  及び、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-C}$  が減少し、反応時間に対する濃度減少は1次関数で高い相関が認められた。炭素と窒素の減少速度に及ぼす仕込み *R.gra* 菌数の影響を検討した結果、減少速度は共に *R.gra* 菌数に比例関係を示し、*R.gra* 菌数当たりの値として、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-C}$  減少量で  $1.56 \times 10^{-12} \text{ g/h} \cdot \text{cells}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  減少量で  $5.72 \times 10^{-14} \text{ g/h} \cdot \text{cells}$  であり、この値より  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  添加量の目安として炭素窒素質量比  $\text{C/N} = 27$  が望ましいと考えられた。

1) M. Nishida, S. Matsuo, K. Yamanari, M. Iwahara, K. Kusakabe, *Prosesses*, **2021**,9,1657.

## ジカルバミド誘導体を用いた硝酸水溶液中における U(VI)沈殿メカニズムの検討

(東京科学大ゼロカーボン研<sup>1</sup>・HZDR<sup>2</sup>) ○野島 慎人<sup>1</sup>・津島 悟<sup>1,2</sup>・鷹尾 康一朗<sup>1</sup>  
 Investigation of U(VI) Precipitation Mechanism in Aqueous Nitric Acid Solutions Using Dicarbamide Derivatives (<sup>1</sup>*Institute of Science Tokyo*, <sup>2</sup>*Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf*) ○Makito Nojima,<sup>1</sup> Satoru Tsushima,<sup>1,2</sup> Koichiro Takao<sup>1</sup>

An advanced reprocessing technology of spent nuclear fuels has been proposed for recovering U(VI) as insoluble nitrate complexes through coordination with carbamide derivatives. While utilization of carbamide derivatives is known to exhibit lower solubility of U(VI) compared to those in use of other functional groups, its mechanistic aspect is still not well explored. In this study, we investigated how dicarbamide works for the U recovery, and revealed that its higher polarizability results in the lower solubility of U(VI).

**Keywords :** Nuclear Fuel Reprocessing, Carbamide, Precipitation, Coordination Polymer

ジアミド系配位子との錯形成により難溶性硝酸  $\text{UO}_2^{2+}$  錯体が生成することに基づき、使用済み核燃料からウランを沈殿回収する簡易・高汎用次世代再処理技術が提案されている<sup>1)</sup>。ジカルバミド誘導体も同様に  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿能を示し、類似構造を有するジアミド系配位子を用いた場合と比較してより低い溶解度を示す。<sup>2)</sup> 本研究ではジカルバミド誘導体を用いた場合における  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿生成メカニズムの解明を目的とした。

新規カルバミド誘導体 L1 (図 1) と硝酸ウランを硝酸水溶液中で反応させることにより、一次元配位高分子  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L1}]_n$  (図 2) の黄色結晶性沈殿を得た。この化合物の硝酸水溶液中での溶解度は 0.58 mM であることから、類似構造を有する既報の環状ジアミド系配位子 L2 (図 1,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L2}]_n$  の溶解度: 2.5 mM)<sup>2)</sup> と比べて L1 は  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿剤としてより優れることが明らかとなった。DFT 計算及び NBO 解析を行った結果、U に配位したカルボニル O は  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L1}]_n$  においてより大きく分極していることが分かった。これにより、L1 の U に対する配位がより強くなり、錯体の熱力学的安定性が向上することにより、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L1}]_n$  はより低い溶解度を示したと考えられる。

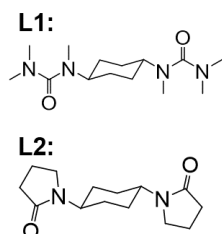


図 1. 配位子構造.

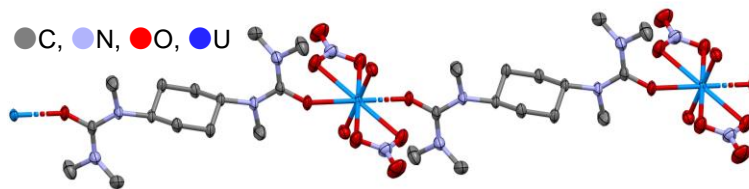


図 2. 一次元配位高分子  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L1}]_n$  の結晶構造.

1) K. Takao *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3443–3459. 2) B. Vats *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 17529–17536. 3) H. Kazama *et al.*, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 13530–13534.

## シロキサン系化合物用吸着材の宇宙適用に向けた評価手法

(宇宙航空研究開発機構<sup>1</sup>) ○山中 理代<sup>1</sup>・宮崎 英治<sup>1</sup>

Evaluation method of the adsorbent for siloxane compounds for space application (<sup>1</sup> *Japan Aerospace Exploration Agency*) ○Riyo Yamanaka,<sup>1</sup> Eiji Miyazaki<sup>1</sup>

The deposition of contaminants on the surface of spacecraft due to outgas from materials used on spacecraft disturbs its operation. Therefore, the adsorbent which have high adsorption characteristics and retention ability for volatile siloxane compounds which are known that especially difficult to remove from the surface of spacecraft under space conditions have been developed in the previous study. On the other hand, it is required to show obviously that the adsorbent has the capability to absorb siloxanes which are coming from space use materials in the high vacuum environment and reduce the deposition of contaminants.

Therefore, the outgassing rate measuring test facility was used as an evaluation method for space application of the manufactured adsorbent, and data was obtained on the charge of deposition and desorption of outgassing to temperature controlled TQCM when the silicone adhesive was an only evaluation sample and both of the silicone adhesive and the manufactured adsorbent were evaluation sample. the silicone adhesive. are known to be the source of outgassing of siloxane compounds. As a result, when the silicone adhesive and the adsorbent were evaluated simultaneously, it was confirmed that it was possible to reduce the deposition of contaminants by absorbing most of the outgassing other than water using the adsorbent.

In this presentation, the evaluation method and the results of evaluation for the space application will be shown.

*Keywords : Adsorbent; Space Environment; Siloxane; Contamination; Contaminants*

宇宙機の軌道上運用時に使用材料から発生するアウトガス起因のコンタミネーション(汚染)問題は、宇宙機運用の妨げとなる。そこでこれまでの研究では、汚染低減技術として、軌道上での除去が難しいとされるシロキサン系化合物に対する吸着性能及びその保持能力に優れた吸着材の製作に取り組んできた。一方で、製作した吸着材の宇宙適用を目指すには、高真空環境中において、宇宙機使用材料からアウトガスとして放出されるシロキサン化合物を吸着し、汚染を低減できることを明示する必要がある。

そこで、製作した吸着材の宇宙適用に向けた評価手法としてアウトガスレート測定試験装置を使用し、軌道上でシロキサン系化合物のアウトガス源となることが知られているシリコーン系接着剤のみを評価試料とした場合と、接着剤と共にその約 1/12 の量の吸着材を評価した場合の、温度制御された TQCM へのアウトガスの付着変化及び試験後の脱離変化のデータを取得した。その結果、シリコーン系接着剤と吸着材を同時に評価した場合、水以外のアウトガスの多くが吸着材によって吸着され、汚染を低減することが可能であることを確認した。

本発表では、今回行った吸着材の評価手法とその結果について報告する。