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

曲 2025年3月28日(金) 13:00~14:30 血ポスター会場A(第4学舎 4号館 [B1階] 4001) [[PA]-3pm] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

▶ 日本語

[[PA]-3pm-01]

アルミニウム/プラスチック複合材料のアップサイクル技術の開発

〇山下 純 1 、岩佐 貴文 1 、高間 昭 1 、君塚 雄太 1 (1. UBE株式会社)

▶ 日本語

[[PA]-3pm-02]

疎な繊維構造体によるガス状及び粒子状大気汚染物質の捕捉。~化学成分の違いについて~

○船坂 邦弘¹ (1. 大阪市立環境科学研究センター)

●日本語

[[PA]-3pm-03]

リン酸アミドをリン酸化剤に用いたリン酸エステル化セルロースナノファイバー

○西村 朱十¹、杉野 通誉¹ (1. 丸住製紙株式会社)

●日本語

[[PA]-3pm-04]

コンニャクグルコマンナンの物理架橋で調製した分離膜による有機色素類の除去

〇諸田 実紗 1 、加島 敬太 2 、羽切 正英 1 (1. 群馬工業高等専門学校、2. 小山工業高等専門学校)

● 日本語

[[PA]-3pm-05]

架橋ピロリドン誘導体との配位高分子形成に基づく有機相に抽出されたU(VI)及びPu(IV)の直接回収

〇田代 梨々花 1 、津島 悟 1,2 、Robert Gericke 2 、鷹尾 康一朗 1 (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

[[PA]-3pm-06]

藻類等から抽出および分離した色素溶液を使用した色素増感太陽電池の作製および評価

○小松 真治¹、船水 瞳¹ (1. 東海大学)

● 日本語

[[PA]-3pm-07]

天然資源の解析と有効利用の検討

〇岩見 裕子 1 、三宮 礼茄 2 、那谷 雅則 1 、氏家 誠司 1 (1. 大分大・理工、2. 大分大院・工)

▶ 日本語

[[PA]-3pm-08]

チオフェン三量体を主骨格とした

機能性ゲル用架橋剤の開発

〇宮下 拓海¹、坂本 宗明²、大嶋 俊一²、鈴木 保任² (1. 金沢工業大学大学院、2. 金沢工業大学)

●日本語

[[PA]-3pm-09]

ベンゾイル部位にフッ素を導入したピラゾロン誘導体の 合成およびアルカリ金属抽出特性の評価

〇今野 聖士 1 、山村 $\overset{2}{\mathbb{R}}$ 、大嶋 俊一 1 、鈴木 保任 1 、坂本 宗明 1 (1. 金沢工業大学、2. 金沢工業大学 大学院)

●日本語

[[PA]-3pm-10]

Au(III)選択的吸着能を有するチオフェン誘導体修飾多孔質ケイ酸塩の開発

〇山田 泰士¹、鈴木 保任²、大嶋 俊一²、坂本 宗明² (1. 金沢工業大学大学院、2. 金沢工業大学)

●日本語

[[PA]-3pm-11]

有機金属構造体の環境負荷低減型合成手法の検討および粒径制御と水蒸気吸脱着挙動の評価

○小曽根 崇¹、島野 柊¹ (1. 東京電機大学)

●日本語

[[PA]-3pm-12]

2族金属イオンとアゾベンゼンジカルボン酸類を配位子とするMOFの調製とCO2吸収性能の評価
○加賀谷 哲平¹、古川 茂樹¹ (1. 日本大学)

●日本語

[[PA]-3pm-13]

超音波照射を用いて合成した多孔質球状中空シリカ-アルミナの壁厚制御とアンモニアボラン加 水分解活性

〇外山 直樹¹、毎熊 建人¹、出口 健三²、大木 忍²、最上 祐貴²、丹所 正孝²、後藤 敦²、古川 茂樹¹ (1. 日大、2. 物材機構)

▶日本語

[[PA]-3pm-14]

メソポーラス球状中空シリカ担持ニッケル触媒の調製条件が4-ニトロフェノールの還元反応に 与える影響

〇木村 栄作 1 、外山 直樹 1 、古川 茂樹 1 (1. 日本大学)

● 日本語

[[PA]-3pm-15]

高酸化状態の鉄を含むバナジン酸塩カリウムガラスによる殺菌効果について

〇峯越 大輝 1 、林田 航輝 1 、岡 伸人 1 、西田 哲明 2 (1. 近畿大学、2. 環境材料研究所)

● 英語

[[PA]-3pm-16]

Dispersant-Enhanced Soil Washing for Radioactive Waste Volume Reduction: The Role of Sodium *N*-dodecanoyl-Taurinate

OZinnat Ara Begum¹, Shafiqur Rahman², Akio Ohta², Hiroshi Hasegawa², Ismail M.M. Rahman¹ (1. Fukushima University, Japan, 2. Kanazawa University, Japan)

●日本語

[[PA]-3pm-17]

水熱条件下でのポリ塩化ビニルの脱塩素化反応における共溶媒の効果

○細川 さとみ¹、山﨑 友紀¹、杉山 賢次¹、 Hungwe Douglas ¹ (1. 法政大学)

●日本語

[[PA]-3pm-18]

テオフィリンパラジウム触媒による銅フリー薗頭カップリング反応を経由するワンポットインドール合成

〇貝掛 勝也¹、三浦 拓己¹、宮下 愛美¹、金 仁華¹ (1. 神奈川大学)

● 日本語

[[PA]-3pm-19]

ベンズアルデヒド誘導体とメルドラム酸との水中でのKnoevenagel縮合を経る連続的環化反応

〇山﨑 裕真¹、山崎 祥子¹、森本 積² (1. 奈良教育大学、2. 奈良先端大)

●日本語

[[PA]-3pm-20]

高圧二酸化炭素条件下における *Candida antarctica* lipase-Bを用いた 環境にやさしい炭酸エステル交換反応の開発

〇外間 立温 1 、林 一輝、松田 知子 1 (1. 東京科学大学)

●日本語

[[PA]-3pm-21]

ポリオール法を用いた酸化ガリウム光触媒への銀助触媒担持の検討と二酸化炭素還元活性評価 \bigcirc 高城 友紀恵 1 、吉田 朋子 1,2 、田辺 哲朗 1,2 、米谷 紀嗣 1 (1. 阪公大院工、2. 名大院工)

● 英語

[[PA]-3pm-22]

ルテニウム系触媒を用いた光加熱型メタンドライリフォーミング反応におけるシリカ被覆および有色材料混合の効果

○胡 伊玲¹、El-Naggar Hamada¹、山本 旭¹、吉田 寿雄¹ (1. 京都大学)

● 日本語

[[PA]-3pm-23]

繰り返し使用可能な炭素繊維を再生する新しいリサイクルプロセスの基礎研究

〇山本 和 3^{1} 、永田 康久 1^{1} (1. 北九州工業高等専門学校)

● 英語

[[PA]-3pm-24]

炭素資源化に向けたバイオ触媒システムの開発

〇四坂 勇磨 1 、草野 修平 1 、萩原 伸也 1 (1. 理化学研究所)

アルミニウム/プラスチック複合材料のアップサイクル技術の開発

(UBE株式会社) ○山下 純・高間 昭・君塚 雄太・岩佐 貴文

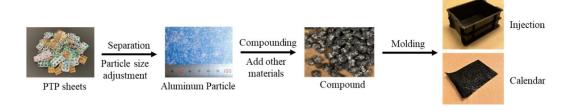
Development of Upcycling Technology for Aluminum/plastic Composite Materials (*UBE Corporation*) OJun Yamashita, Akira Takama, Yuta Kimizuka, Takafumi Iwasa

We aim to build a recycling-oriented society by recycling waste through the development and application of new functions to aluminum/plastics in PTP (Press Through Package) sheets, one of the composite plastics. In this study, we focused on the aluminum/plastic mixture generated during the separation and recovery of a part of plastics from waste PTP sheets and developed the composition of compound having conductive function by using the aluminum/plastic mixture as raw material and upcycling technology.

By adjusting the aluminum particle size of the aluminum/plastic mixture and optimizing the composition of compound such as resin and carbon black, we succeeded in producing environmentally friendly compound having conductive function that achieves both material properties such as conductivity, mechanical properties, and weather resistance, and low cost. Keywords: Recycling; Upcycling Technology; Composite Plastics; PTP Sheets; Conductive Function

複合プラスチックの一つである PTP シート (医薬品包装シート) のアルミニウム /プラスチックに新たな機能を付与した技術開発と用途展開を進め、廃棄物の資源化 による循環型社会の構築を目指しています。本研究では、廃 PTP シートからプラスチックの一部を分離回収時に発生するアルミニウム/プラスチック混合物に着目し、これまで廃棄されていた同混合物を原材料にアップサイクル技術を用いて導電性機能を有するコンパウンド組成を開発致しました。

上記混合物のアルミニウム粒子径を調整し、樹脂、カーボンブラックなどのコンパウンド組成を適正化することで、導電性能、機械物性、及び耐候性などの材料特性と低コスト化を両立し、環境貢献型導電性コンパウンドを生み出すことに成功しました。



Manufacturing Procedure of Environmentally Friendly Compound Having Conductive Function Using PTP Sheets.

疎な繊維構造体によるガス状及び粒子状大気汚染物質の捕捉 ~化学成分の違いについて~

(大阪市環科研究セ¹) ○船坂 邦弘¹

Capture of Gaseous and Particulate Atmospheric Pollutants by Loose Fiber Structures -Differences in Chemical Components- (10saka City Research Center of Environmental Science) OKunihiro FUNASAKA¹

Although 24-hour mechanical ventilation is obligatory in modern houses, commercially available filters for ventilation do not sufficiently solve the problem. The purpose of this study is to increase the capture rate of gaseous and particulate air pollutants, and to use a loose fiber structure with less burden on the machine.

It was proven that the capture rate of aerosol of particle size less than 1 μ m was increased by repeatedly impinging on the fiber surface. The difference of chemical components including gaseous pollutants was also examined.

Keywords: Natural Cotton Fibers; Loose Fiber Structure; Particulate Air Pollutants; Gaseous Air Pollutants; Collection Efficiency

室内のエアロゾル濃度は外気の濃度に依存することが知られている。現代の住宅は24 時間機械換気が義務付けられているものの、市販の換気口用フィルタでは充分に微小粒子を捕集できず改善の余地がある。しかしながら例えばフィルタの空隙率を小さくするなどその性能を向上させることは圧力損失の増加につながり機械的な負荷を招くため、"密"ではない"疎"な構造での捕捉が望まれる。

これまでに単一材質の捕集率が低くとも繰り返し衝突によって捕集が難しい粒子径 1µm 未満のエアロゾルも累積捕集率が高まることを示した」。そこで、いくつかの材質に着目し大気エアロゾルの捕集実験を行ったところ、疎な繊維構造体として配置した天然由来の脱脂綿が総体的に有効であることが分かった。

実験ス状質し用化る違検さ験を状大のてい学捕い討らと通及気捕脱た成集にしに野しび汚集脂場分能つた室外で粒染材綿合に力い結



を報告する。1)繰り返し衝突による気中粒子状物質の捕集,環境技術. 2014, 43, 233.

リン酸アミドをリン酸化剤に用いたリン酸エステル化セルロース ナノファイバー

(丸住製紙株式会社) ○西村 朱十・杉野 通誉

Phosphorylated cellulose nanofibers by phosphorylation using amidophosphate (*Marusumi Paper Co., Ltd.*) OAyato NISHIMURA, Michitaka SUGINO

Cellulose nanofibers (CNFs) have been prepared by the combination of chemical modification of native cellulosic fibers and its defibration. In this study, we synthesized amidophosphate ($H_2N-PO_3H_2$) and its application as a phosphorylate agent to prepare phosphorylated CNFs (P-CNFs). The characteristics of P-CNFs phosphorylated with $H_2N-PO_3H_2$ were compared with those of P-CNFs phosphorylated with a conventional phosphate. $H_2N-PO_3H_2$ were compared with those of P-CNFs phosphorylated with a conventional phosphate. $H_2N-PO_3H_2$ were compared with those of P-CNFs phosphorylated with a conventional phosphate.

アニオン性官能基を修飾したセルロースナノファイバー (CNF) は、繊維幅 2-4 nm、繊維長サブミクロンの天然由来ナノ繊維である $^{1)}$ 。リン酸エステル化 CNF (P-CNF) は、二価のリン酸エステル基 (Cellulose-OPO $_3^{2-}$) がセルロースの水酸基部位へ修飾されている。これまでに P-CNF は透明フィルム基材や金属イオン吸着材、燃料電池用プロトン伝導体としての応用が報告されている。セルロースのリン酸エステル化法としては、リン酸水素二アンモニウム ($H_2PO_4^{2-}(NH_4^+)_2$) のようなリン酸塩と尿素を用いた反応が知られている。

本研究では、セルロースの新しいリン酸化剤として非イオン性のリン酸アミド $(H_2N-PO_3H_2)$ を合成し、P-CNFの調製を検討した (Scheme 1)。さらに、従来のリン酸塩を用いたリン酸エステル化法 2 と比較し、リン酸アミドをリン酸化剤に用いた P-CNF 製法における優位性について考察した。

Scheme 1 Phosphorylation of cellulose using amidophosphate (H₂N-PO₃H₂).

- 1) Isogai, A.; Bergström, L. Preparation of cellulose nanofibers using green and sustainable chemistry. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2018**, *12*, 15-21.
- 2) Noguchi Y.; Homma I.; Matsubara, Y. Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation. *Cellulose* **2017**, *24*, 1295-1305.

コンニャクグルコマンナンの物理架橋で調製した分離膜による 有機色素類の除去

(群馬高専¹・小山高専²) ○諸田 実紗希¹・加島 敬太²・羽切 正英¹ Removal of organic dyes by separation membranes prepared by physical cross-linking of konjac glucomannan (¹*National Institute of Technology, Gunma College*, ²*National Institute of Technology, Oyama College*) ○Misaki Morota,¹ Keita Kashima,² Masahide Hagiri¹

Development of effective and versatile utilization of biopolymers obtained from nature is important for resource conservation and reduction of environmental impact. Our research group has focused on the properties of biopolymers and has been studying the preparation of highly functional separation membranes that take advantage of their excellent biocompatibility. Glucomannan (KGM), a water-soluble neutral polysaccharide, forms thermally irreversible and insoluble gels. For this purpose, free-standing membranes composed of KGM are fabricated, and the removal of dye molecules by membrane separation is attempted. Membranes with polyethylene glycol added during membrane formation are also investigated to control the separation properties. The effective diffusion coefficient in the membrane is evaluated by membrane permeation tests for dye molecules of various molecular weights. The possibility of blocking dye molecules of a specific molecular weight is obtained.

Keywords: Glucomannan; Ultrafiltration; Membrane separation

自然界から得られる生体高分子素材の有効で多面的な利用法の確立は、資源の活用 や環境への負荷低減のために重要である。我々の研究グループでは、生体高分子の特

性に注目し、優れた生体適合性を活かした高機能の分離膜の作製に取り組んでいる 1)。水溶性中性多糖のグルコマンナン(KGM)は、熱不可逆性かつ不溶性のゲルを形成する 2)。この KGM を素材とした自立膜を調製し、膜分離による色素分子の除去を試みた。分離特性の制御を目的に成膜時にポリエチレングリコール(PEG)を添加したものの特性についても合わせて検討した。種々の分子量をもつ色素分子に対する膜透過試験より、膜内有効拡散係数を評価した結果 3)、KGM 自立膜およびPEG1000、2000 を加えた膜において、分子量 1400 Da 付近で急激に膜内有効拡散係数 D_{eff} が急激に低下することが明らかとなり、色素分子に対して一定の阻止分子量を示す可能性が得られた。

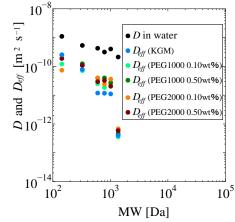


Fig.1 298 K における各分子の液 相拡散係数と膜内有効拡散係数

- 1) T. Fujisaki et al., Chem Eng. Techonol., 42, 910–917, 2019.
- 2) 宮越俊一, 化学と教育, 64, 292-295, 2016.
- 3) K. Kashima et al., Food Bioprod. Process., **102**, 213–221, 2021.

架橋ピロリドン誘導体との配位高分子形成に基づく有機相に抽出された U(VI)及び Pu(IV)の直接回収

(東京科学大ゼロカーボン研¹・HZDR²) ○田代梨々花¹・津島悟 ^{1,2}・Robert Gericke²・鷹尾康一朗¹

Direct recovery of U(VI) and Pu(IV) from Organic Phase by Using Coordination Polymer Formation with Double-Headed 2-Pyrrolidone Derivatives (¹Institute of Science Tokyo, ²Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf) \bigcirc Ririka Tashiro, ¹ Satoru Tsushima, ^{1,2} Robert Gericke², Koichiro Takao²

While the PUREX method based on solvent extraction is the most common as a nuclear fuel recycling (*i.e.*, reprocessing) technology, several risks and challenges such as isolation of Pu and repeated separation steps still exist. To address these issues, this work aims to establish a basic principle of advanced reprocessing technology, where NUclear fuel MAterials selective Precipitation (NUMAP) concept is appropriately combined with the current PUREX process. To a 30% TBP + *n*-dodecane organic phase after solvent extraction of U(VI) or Pu(IV) from 3 M HNO₃(aq), double-headed 2-pyrrolidone derivatives (DHNRP) were loaded, followed by sonication. The obtained sparingly soluble deposits were identified to be [UO₂(NO₃)₂(DHNRP)]_n coordination polymers or (HDHNRP)₂[Pu(NO₃)₆] salts, respectively. Under an optimized condition in terms of sonication time and DHNRP loading, recovery efficiencies of U(VI) and Pu(IV) from the organic layer of the PUREX process reached >97% and >99%, respectively.

Keywords: Nuclear Fuel Recycling, Uranium, Plutonium, Precipitative Recovery, Coordination Polymer

核燃料リサイクル技術として溶媒抽出を原理とした PUREX 法が現在最も広く利用されているが、核兵器開発に繋がり得る Pu 単離リスクや煩雑な多段操作を要するなどの課題が残る。これらの課題払拭のため、本研究では架橋ピロリドン誘導体(DHNRP,図 1(a))を用いた U(VI)及び Pu(IV)の選択的沈殿回収に基づく核燃料物質選択的沈殿法(NUMAP 法) 11 を PUREX プロセスに組み込んだハイブリッド型次世代再処理技術の基本原理構築を目的とした。 U(VI)、 Pu(IV)がそれぞれ抽出された 30%リン酸トリールブチル(TBP)を含む n-ドデカン相に各種 DHNRP を添加し、超音波を照射すると、[UO2(NO3)2(DHNRP)] $_n$ 配位高分子(図 1(b))もしくは(HDHNRP)2[Pu(NO3)6]がいずれも難溶性化合物として析出した。また、超音波照射時間と DHNRP 添加量の最適化により、U(VI)の場合は 97%以上、Pu(IV)の場合は 99%以上の収率で上記有機相からそれぞれ回収可能であることを明らかにした。

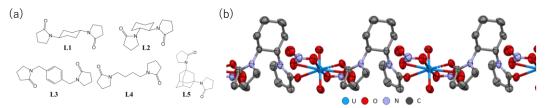


図 1. (a)本研究で使用した DHNRP の構造式, (b) [UO₂(NO₃)₂(L2)], 配位高分子の構造.

1) K. Takao, Y. Ikeda, Eur. J. Inorg. Chem. 2020, 3443-3459

藻類等から抽出および分離した色素溶液を使用した色素増感太陽 電池の作製および評価

(東海大海洋) ○小松 真治・船水 瞳

Fabrication and Evaluation of Dye-sensitized Solar Cells Using Dye Solutions Extracted and Separated from Algae, etc. (*School of Marine Science and Technology, Tokai University*)
Masaharu Komatsu, Hitomi Funamizu

Photosynthetic pigments in Undaria or Spirulina were extracted with diethyl ether. For both extracts, fabricated dye-sensitized solar cells showed photovoltage resulting from immersing a TiO₂ electrode in the extract. The Undaria extract showed a stable and maximum photovoltage of 333 mV after 1 hour of light irradiation. The extracts were then separated by column chromatography. By using the separation solution instead of the extract, it was revealed which separation solution was effective in generating photovoltage.

Keywords: Dye-sensitized Solar Cells; Photosynthetic Pigments; Extraction; Separation; Algae

色素増感太陽電池(Dye-sensitized Solar Cell, DSSC)は、鉛などを使用することから、環境負荷や製造コストが課題である。このことから、天然由来の色素を用いた研究が行われているが、その多くが陸上植物の色素を使用したものである。陸上植物は、保有している色素の種類自体が少なく、成長速度も遅いことから、生産効率が悪いという問題がある。そこで本研究では、多様な色素を持つ藻類および海洋動物プランクトンに着目し、環境負荷およびコストの低減を図った DSSC の作製と評価を行った。カラムクロマトグラフィーを用いて、ワカメ、サクラエビ、ツノナシオキアミの3種からそれぞれ色素溶液を分取した。TiO2を焼結した ITO ガラスを色素溶液中で浸漬処理したものを負極、黒鉛を塗布した ITO ガラスを正極、0.1 M KI + 0.05 M I2を含む炭酸プロピレン溶液を電解液とし、DSSC を作製した。作製した DSSC について、光起電力を測定した。また、負極を海洋動物プランクトン由来とワカメ由来の複数の分取色素溶液中に浸漬処理した DSSC を作製し、同様に検討した。

ワカメ抽出液では、他の生物と比べて最も高い 333 mV の光起電力を示した。その分取液では、2番目のもので、429 nm と 662 nm にクロロフィルに特徴的な吸収を示し、同じワカメで他の分取液と比べて最大の 298 mV の光起電力を示した。この分取液中の色素がワカメ抽出液の起電力発現に有効であることを示している。一方、ツノナシオキアミ抽出液では、53.6 mV の光起電力を示した。これは同じ海洋動物プランクトンのサクラエビ抽出液よりも 3.2 倍高い値であった。その分取液では、3番目のもので、472 nm にカロテノイドに特徴的な吸収を示した。また、他の分取液の中でただ一つ光起電力を発生し、31.8 mV の光起電力を示した。この分取液中の色素がツノナシオキアミ抽出液の起電力発現に有効であることを示している。ツノナシオキアミの 3番目の分取液中、ワカメの 2番目の分取液中の順で浸漬操作を施して作製したDSSCでは、他の分取液の組み合わせの中で最大の 433 mV の光起電力を示した。

天然資源の解析と有効利用の検討

(大分大•理工¹•大分大•工²)○岩見 裕子¹•三宮 礼茄²•那谷 雅則¹•氏家 誠司¹ Analysis and investigation toward efficient usage of natural resources (¹Faculty of Science and Technology, Oita University, ²Graduate School of Engineering, Oita University) ○ Yuko IWAMI,¹ ○ Ayaka SANNOMIYA,² Masanori NATA,¹ Seiji UJIIE¹

Shititoui is an agricultural product used for Ryukyu-tatami mats, which have an excellent scorching resistance. It has been a natural resource known as a local specialty of Oita Prefecture. Recently, it is cultivated only on the Kunisaki Peninsula within Oita Prefecture. In order to specify its superior characteristics, the fiber orientation and plant silicate body in the plant structure were observed by polarizing microscopy and scanning electron microscopy.

Keywords: Shititoui; polarizing microscope; scanning electron microscope; plant silicate body

「七島藺」は耐摩耗性に優れている琉球畳表(大分青表など)に使用される農産物である。現在は大分県国東半島でのみ栽培されている地理的表示保護制度の登録産品として知られている天然資源である¹⁾。その優れた性質(強度、耐久性)についての調査を行うことで、利用方法の検討へつなげ、環境調和型の地域資源材料として活用することが期待される。

本報告では、耐久性をもたらす要素として、植物体構造の表面形状、繊維組織や植物ケイ酸体について調査した。比較対象としてイネやイグサを用い、走査型電子顕微鏡,走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光分析にて観察を行った。

七島藺の茎は維管束が垂直方向に走っており、これらには配向性が確認される。維管束は植物体の機械組織の一部であり、七島藺は維管束の太さや茎断面における配置がイネやイグサの場合とは異なる特徴があった。七島藺の表皮は細かい溝が垂直方向に複数走っており、茎断面の観察で凹凸構造の存在が確認された。その粗さ曲線には凹凸の周期が見られ、その周期から七島藺の表皮の溝は維管束に由来し、イグサの溝は隣接する空隙に由来すると考察した。

七島藺の茎にケイ素(Si)と酸素(O)が分布していることから、ケイ酸体として存在することが示唆される。イネは茎の表面には Si, O が非常に多く集積していたが、七島藺の場合にはそれらはまばらに存在していた。七島藺は表皮の内側に Si, O が確認され、維管束には比較的少なく、維管束の周りや細胞と空隙との境目に多く存在した。

七島藺の維管束の配置と繊維組織の配向性,表皮表面の滑らかさを確認した。また,維管束の太さ,皮の厚さ,凹凸構造について数値化し比較した。表面の滑らかさ,耐久性の高さはカーボンニュートラル材料である七島藺の新たな活用につながると考えられる。

1) 特定農林水産物等登録, 登録番号第22号, 2016.

チオフェン三量体を主骨格とした機能性ゲル用架橋剤の開発

(金工大院¹・金工大²) ○宮下 拓海¹・坂本 宗明²・大嶋 俊一²・鈴木 保任² Development of terthiophene based cross-linker for functional gels (¹Graduate School of Engineering, Kanazawa Institute of Technology, ²Kanazawa Institute of Technology) ○Takumi Miyashita¹, Mune-aki Sakamoto², Syunich Oshima², Yasutada Suzuki²

Gold remains a critical resource for the industrial sector, and efforts are underway to develop selective gold recovery methods to ensure a stable supply of gold resources in Japan. Terthiophene derivatives have been proposed as a potential extractant for Au(III) in solvent extraction due to their stable redox behavior, enabling selective coordination with Au(III) in the oxidized state while exhibiting negligible coordination in its natural state¹⁾. In this study, we focused on developing solid-phase incorporating terthiophene derivatives in polymer gels. 2,5-bis[5-(4-vinylphenyl)-3-hexylthiophene-2-yl]thiophene, a soluble terthiophene with styrene groups at both ends, which serve as polymer cross-linking points, serving as polymer cross-linking points, was prepared. Poly(*N*-isopropylacrylamide) cross-linked with 2,5-bis[5-(4-vinylphenyl)-3-hexylthiophen-2-yl]thiophene was subsequently synthesized, aiming to create functional polymer gels for selective gold recovery applications.

Keywords: Solid-Phase Extraction, Platinum Group Metals, Selective Extraction, Metal Recycling

金は工業の分野で高い需要が続くと予想され、日本国内における安定した金資源の継続的確保に向けたの金の選択的回収法の開発が進められている。これまでに、チオフェン三量体は可逆的な酸化還元を受け、酸化状態において Au(III)に対する選択的配位能を有し、中性状態においては Au(III)とほぼ配位しないことから、溶媒抽出における Au(III)の選択的抽出材としての利用可能性が示されているり。本研究では、チオフェン三量体をポリマーゲル中に導入した固相抽出材開発の一環として、3位置換チオフェン三量体の両末端にポリマーの架橋点となるスチレン基を導入した 2,5-bis[5-(4-vinylphenyl)-3-hexylthiophene-2-yl]thiophene; TTTSt を新奇に合成し、これを架橋剤とした N-isopropylacrylamide の合成および特性評価について報告する。

1) ヘテロ芳香族オリゴマを用いた貴金属イオンの選択的抽出,村松秀悟,坂本宗明,大嶋俊一,鈴木保任,第35日本イオン交換研究発表会・第40回溶媒抽出討論会,PS-18

ベンゾイル部位にフッ素を導入したピラゾロン誘導体の合成およびアルカリ金属抽出特性の評価

(金工大¹・金工大院²) ○今野 聖士¹・山村 凜²・大嶋 俊一¹・鈴木 保任¹・坂本 宗明¹

Synthesis and Evaluation of Pyrazolone Derivatives with Fluorine Substitution at the Benzoyl Moiety for Alkali Metal Extraction (¹Kanazawa Institute of Technology, ²Graduate School of Engineering, Kanazawa Institute of Technology) \bigcirc Seiji Imano¹, Rin Yamamura², Syunichi Oshima¹, Yasutada Suzuki¹, Mun-eaki Sakamoto¹

From the perspective of green chemistry, the practical implementation of a direct lithium extraction method that selectively recovers Li(I) from aqueous solutions containing alkali metal ions is highly desirable, driving active research into the development of suitable ligands. 4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone (BMPP) has been recognized as an effective ligand for the solvent extraction of various metal ions. In this study, as part of efforts to develop novel ligands that selectively coordinate with Li(I) and are applicable to direct lithium extraction, a series of pyrazolone derivatives were designed and synthesized by introducing halogen groups into the benzoyl moiety of BMPP. Among these, the extraction behavior of 1-fluoro-4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone (FMPP) was evaluated in detail. The extraction of alkali metal ions using FMPP revealed that the extraction efficiency for Li(I) exhibited behavior distinct from that of BMPP and BMPP derivatives containing other halogen groups. These findings suggest that the electronic effects of the halogen substituents introduced into the benzoyl moiety of BMPP are not fully understood, and the specific contributions of individual substituents to these effects remain unclear.

Keywords: Solvent Extraction Method; Selective Extraction; Direct Lithium Extraction

グリーンケミストリーの観点から,アルカリ金属イオンを含む水溶液から Li(I)のみを選択的に回収するリチウム直接抽出法の実用化が望まれており,それに適した配位子の開発が進められている。4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-prazolone(以下 BMPP)は,各種金属イオンの溶媒抽出に適しているが,特定金属イオンのみの抽出・回収には至っていないり。本研究では,Li(I)に対して選択的に配位し,リチウム直接抽出に適用可能な新奇配位子開発の一環として,BMPP のベンゾイル部位にフルオロ基を導入したピラゾロン誘導体(以下 FMPP)を設計・合成し,アルカリ金属イオン類に対する抽出挙動の評価を行った。FMPP を用いたアルカリ金属イオンの抽出を行なったところ,Li(I)の抽出率は BMPP 及び他のハロゲン元素を導入した BMPP とは異なる挙動を示し,BMPP のベンゾイル部位に導入したハロゲン元素の電子的効果が一様で無いことが示唆された。

1) 童 愛軍,赤間 美文,田中 誠之,1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロンを用いる 高純度塩化ナトリウム中のカルシウム,マグネシウムの溶媒抽出-原子吸光分析,日本海水学会誌,42(2), pp.59-62(1988).

Au(III)選択的吸着能を有するチオフェン誘導体修飾多孔質ケイ酸 塩の開発

(金工大院¹・金工大²)○山田 泰士¹・鈴木 保任²・大嶋 俊一²・坂本 宗明²
Development of thiophene derivative-modified porous silicate with Au(III) selective adsorption ability (¹Graduate School of Engineering, Kanazawa Institute of Technology, ²Kanazawa Institute of Technology) ○Taito Yamada,¹ Yasutada Suzuki,² Syunichi Oshima², Mune-aki Sakamoto²

Conventional solid-phase extraction materials often lack metal ion selectivity, requiring surface modifications with compounds capable of selectively forming complexes with specific metal ions. This study aimed to develop novel functional materials for selective complexation with precious metal ions. Heteroaromatic compounds (thiophenes), known for their stability under redox conditions and specific complexation ability with Au(III), were chemically modified onto the surface of porous silicates via amide bonds. Two compounds, differing in the spatial arrangement of sulfur atoms in the thiophene ring and nitrogen atoms derived from amino groups, were synthesized and evaluated as solid-phase extraction materials for adsorbing gold and platinum group metals from aqueous systems. The adsorbent prepared by introducing a carboxypropyl group onto the porous silicate surface followed by chemical modification with 2-(aminomethyl)thiophene exhibited outstanding Au(III) adsorption, achieving nearly complete recovery regardless of the equilibrium pH after extraction.

Keywords: Solid extraction, Heteroaromatic compound, Surface modified silica gel

一般的に、極希薄な水溶液から希少金属を回収する際には、固相吸着材が用いられることが多い。しかしながら、一般的な固相抽出材は金属選択性に乏しく、特定金属種と選択的に錯形成しうる化合物による表面修飾を施すことが多い。本研究では、酸化還元に対して安定かつ、Au(III)との特異的な錯形成能を有するヘテロ芳香族化合物(チオフェン類)を骨格とし、希少金属のみと選択的に錯形成可能な新奇機能性材料開発の一環として、多孔質ケイ酸塩表面にアミド結合を経たチオフェンの化学修飾に取り組んだ。チオフェン環中硫黄原子とアミノ基由来窒素原子の配置が異なる2種類の化合物を合成し、固相抽出材として水溶液系からの金および白金族金属吸着について評価した。うち、窒素原子と硫黄原子が炭素二原子を挟んで配置した化合物による固相吸着では、抽出後の平衡pHに依らずAu(III)がほぼ全量吸着される結果を得た。

$$-\overset{\downarrow}{\text{Si-OH}} -\overset{\downarrow}{\text{Si-O-Si}} -\overset{\downarrow}{\text{NH}_2} -\overset{\downarrow}{\text{N$$

有機金属構造体の環境負荷低減型合成手法の検討および粒径制御と 水蒸気吸脱着挙動の評価

(電機大院理工¹・電機大理工²) ○小曽根 崇¹,2・島野 柊¹

Study of particle size and water adsorption desorption properties for green and mass scale synthesized MOFs (¹*Graduate school of Tokyo Denki University*, ²*Tokyo Denki University*)

Takashi Kosone, ^{1,2} Shu Shimano, ¹

The mass-scale synthesis, temperature-dependent particle size and adsorption-desorption properties of Zr based metal-organic frameworks (MOF-801) have been studied. We characterized the particle size by X-ray powder diffraction patterns and SEM images. Adsorption-desorption properties for the mass-scale samples which processed plate shaped molding were investigated by homemade water vapor flow equipment with electronic balance.

Keywords: Metal-Organic Frameworks, Water vaper adsorption-desorption

カルボキシレート系配位子を用いた巨大細孔型の有機金属構造体 (MOF) は従来、DMF などの環境負荷・毒性の高い有機溶媒と高温条件 (130 $^{\circ}$ C程度が多い)によるソルボサーマル合成法がよくつかわれる $^{\circ}$ 。Yaghi らが開発した MOF-801 $^{\circ}$ は低湿度での水吸脱着可能な材料であり、原料安価かつ水、空気に対して耐性が高いため実用化が期待され研究が進められている。しかしながら、高温での DMF 蒸気は毒性が高くワンポットでの大量合成には不向きである。この MOF-801 について水溶媒での常温合成研究が報告されている $^{\circ}$ 。本発表では、水溶媒によるワンポットでの大量合成法および反応温度依存 (15 $^{\circ}$ 40 $^{\circ}$) による粒径制御の検討をおこなった。成型した各粒径サンプルについて

水蒸気フローによる水の吸脱着特性評価についても調査した。

【実験】MOF-801 について既報の文献 3 を参考に 4L のガラス瓶を用いて 1 日加熱・撹拌して合成した。反応温度は水銀温度計で測定した。各反応温度で得られた白色沈殿のサンプル (MOF-801-20 $^{\circ}$ 、MOF-801-30 $^{\circ}$ 、MOF-801-30 $^{\circ}$ 、 $^{\circ}$

MOF-801-40℃) を遠心分離、洗浄、活性化処

理を行い、それぞれ粉末 XRD 測定および SEM 観察を行なった。各サンプルを平板上に成型し、水蒸気フローと電子天秤を組み合わせた自作の吸脱着装置による重量変化を確認した。

【結果】MOF-801-20 \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} MOF-801-40 \mathbb{C} $\mathbb{C$



図1 各サンプルの SEM 画像

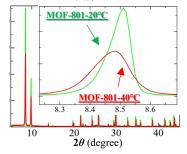


図 2 各サンプルの XRD ピークパターン(Inset: (111)面)

- 大量合成実験および水蒸気フローによる TG 測定結果も併せて発表する。 1) M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1704304
- 2) H. Kim, Evelyn. N. Wang, et al, Science, 356 (2017) 430
- 3) M. A. Hashjin, S. Sadeghzadeh, et al, scientific reports, 13 (2023) 16983

2 族金属イオンとアゾベンゼンジカルボン酸類を配位子とする MOF の調製と CO2 吸収性能の評価

(日本大学生産工学部¹) ○加賀谷 哲平¹・古川 茂樹¹

Preparation of MOFs with alkali earth metal ions and Azobenzene dicarboxylic acid ligands and evaluation of their CO₂ adsorption performance

(College of Industrial Engineering, Nihon University) Teppei Kagaya, Shigeki Furukawa,

We have focused on Metal Organic Frameworks (MOFs), which have attracted attention as adsorbents for selective adsorption of carbon dioxide in the atmosphere. MOFs are composed of metal ions and organic ligands, and the pore size and surface properties can be molecularly designed so that the structure of the MOF can be adjusted according to the desired change.

In this study, MOFs was prepared with Azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid (ADC) as an organic ligand and alkaline earth metal salts (M-ADC-MOF), and their crystal structures of CO₂ adsorption capacity were investigated. Mg-ADC-MOF was hydrothermally synthesized at a predetermined temperature under DMF and triethylamine mixing solvent, and then dried under reduced pressure at a predetermined temperature. Mg-ADC-MOF showed a fine crystalline structure when synthesized at a reaction temperature of 80°C, but its thermal stability was low. The structure changed to amorphous with increasing temperature, but the CO₂ adsorption capacity was found to increase. Furthermore. The CO₂ adsorption and desorption results for M-ADC-MOF are shown in Fig. 1. Among the alkaline earth metals, Mg-ADC-MOF showed the highest increase in CO₂ adsorption

Keywords: Azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid, Alkaline-earth metal ion, CO₂ adsorbents, MOFs.

我々は大気中の二酸化炭素を選択的に吸着する吸着材として注目されている金属有機構造体(Metal Organic Frameworks)に着目した. MOF は、金属イオンと有機配位子で構成され、孔径や表面の性質を分子設計できるため目的の変化に応じて MOF の構造を調節することができる.

本研究では、アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸 (ADC)を有機配位子とし、アルカリ土類金属塩を用いた MOF を合成 (M-ADC-MOF)し、結晶構造ならびに CO_2 吸着を検討した。DMF並びにトリエチルアミン存在下、所定温度で水熱合成し、その後所定温度で減圧乾燥し生成物を得た。Mg-ADC-MOF は反応温度 80° Cで合成すると良好な結晶構造を示したが、熱安定性は低かった。温度の上昇に伴い構造が非晶質に変化が、 CO_2 吸着量は向上することを見出した。M-ADC-MOF の CO_2 吸脱着結果を Fig. 1 に示した。アルカリ土類金属の中では Mg-ADC-MOF が最も CO_2 吸着量が増加した。

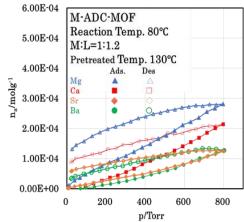


Fig. 1 CO₂ adsorption/desorption isotherms of M-ADC-MOFs under 0°C

超音波照射を用いて合成した多孔質球状中空シリカ-アルミナの壁 厚制御とアンモニアボラン加水分解活性

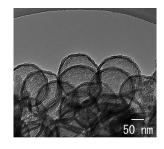
(日大 ¹・物材機構 ²) 〇外山 直樹 ¹、毎熊 建人 ¹、出口 健三 ²、大木 忍 ²、最上 祐貴 ²、丹所 正孝 ²、後藤 敦 ²、古川 茂樹 ¹

Control of shell thickness of mesoporos silica-alumina composite hollow spheres synthesized using and their activity for hydrolysis of ammonia borane (1*Nihon University*, 2*National Institute for Materials Science*) O Naoki Toyama¹, Kento Maiguma¹, Kenzo Deguchi², Shinobu Ohki², Yuuki Mogami², Masataka Tansho², Atsushi Goto², Shigeki Furukawa¹

Ammonia borane, which is one of the complex hydrides, is hydrolyzed to generate hydrogen by using catalysts. Solid acid has been reported as catalysts for this reaction¹⁾. In this study, the shell thickness of mesoporous silica-alumina hollow spheres was controlled by changing the amount of silica and alumina precursors, and investigated that the effect on the activity for hydrolysis of ammonia borane. Mesoporous silica-alumina hollow spheres were synthesized by a combination of ultrasonic irradiation and sol-gel reaction using polystyrene particles as a template. Transmission electron microscopy images of the samples showed that the shell thickness of the samples increased with increasing amount of silica and alumina precursors. Furthermore, the activity for hydrolysis of ammonia borane indicated that the reaction time to complete hydrogen generation decreased for the sample with thinner shell thickness.

Keywords: Hollow spheres; Shell thickness; Silica-alumina; Ammonia borane; Hydrolysis

アンモニアボランは、錯体水素化物の一つで触媒を用いることで加水分解して水素発生する.これまでに本反応に利用できる触媒として固体酸が報告されている ¹⁾.本研究では、シリカおよびアルミナ前駆体量を変化させて多孔質球状中空シリカーアルミナの壁厚制御を行い、アンモニアボラン加水分解活性の影響について評価した.多孔質球状中空シリカーアルミナは、ポリスチレン粒子をテンプレートとし、超音波照射とゾル-ゲル反応を組み合わせた方法で合成した. 試料の形態を透過型電子顕微鏡(TEM)で確認したところ、前駆体量の増大に伴い、壁厚が増大することがわかった(図1). さらに、アンモニアボラン加水分解活性の結果から、壁厚の薄い試料は水素発生が完了するまでの反応時間が減少することが明らかとなった.



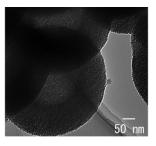


図 1 壁厚制御した多孔質球状中空シリカ-アルミナの TEM 写真

1) M. Chandra, Q. Xu, J. Power Sources 2006, 159, 855-860.

メソポーラス球状中空シリカ担持ニッケル触媒の調製条件が 4-ニトロフェノールの還元反応に与える影響

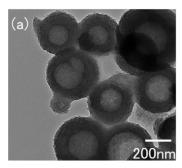
(日大)○木村 栄作、外山 直樹、古川 茂樹

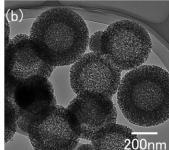
Synthesis of Ni catalysts supported on mesoporous silica hollow spheres and their activity for reduction of p-nitrophenol($Nihon\ University$) \bigcirc Eisaku Kimura, Naoki Toyama, Shigeki Furukawa

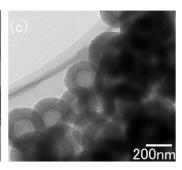
4-Nitrophenol can be reduced to 4-aminophenol by using metal catalysts. In previous study, nickel (Ni) metal supported on carbon or silica materials have been reported to exhibit high activity. In this study, Ni catalysts supported on mesoporous silica hollow spheres prepared at various pH value were used for the reduction of 4-nitrophenol. The Ni catalyst was supported on mesoporous silica hollow spheres by an impregnation method. The morphology of the catalysts was confirmed by transmission electron microscopy (TEM), and uniform hollow spheres were observed. The catalyst prepared at pH 7 showed the highest activity when used in the reduction of 4-nitrophenol.

Keywords: Hollow spheres; Mesoporous; Nickel; 4-nitrophenol

4-ニトロフェノールは、金属触媒を用いることで 4-アミノフェノールに還元することができる。これまでに、ニッケル (Ni) 金属を炭素やシリカ材料に固定化させた担持触媒が高活性を示すことが報告されている ¹⁾. 本研究では各 pH で調製したメソポーラス球状中空シリカ担持 Ni 触媒が 4-ニトロフェノールの還元反応に与える影響について調査した。Ni 触媒はメソポーラス球状中空シリカに含侵法で担持させた。触媒の形態を透過型電子顕微鏡(TEM)で確認したところ、均一な球状中空体が確認された(図 1). さらに、4-ニトロフェノールの還元反応に用いたところ、pH7 に調製した触媒が最も高活性を示すことが確認された。







pH/-(a)3(b)7(c)10

図1 各 pH で調製したメソポーラス球状中空シリカ担持 Ni 触媒の TEM 画像

1) P.P. Ghimire, L. Zhang, U.A. Kinga. J. Mater. Chem. A, 7 (2019) p. 9618-9628.

高酸化状態の鉄を含むバナジン酸カリウムガラスによる殺菌効果 について

(近畿大学¹・環境材料研究所²)○峯越 大輝¹・林田 航輝¹・西田 哲明²・岡 伸人¹ Bactericidal effect of potassium vanadate glasses containing iron of high oxidation state (¹Kindai University, ² Environment Materials Institute) ○ Hiroki Minegoshi,¹ Koki Hayashida,¹ Tetsuaki Nishida,² Nobuto Oka¹

The purpose of this study is to establish a method for synthesizing new oxide glasses containing iron of which oxidation state is higher than 3. This kind of iron-containing glass is expected to be a highly effective material for sterilization [1]. Iron-containing potassium vanadate glass (25K₂O·10Fe₂O₃·65V₂O₅) was synthesized by melting a mixture composed of KNO₃, Fe₂O₃, and V₂O₅ together with (NH₄)₂S₂O₈ added as an additional oxidant with a mass ratio amounting from 0 to 1/8. XDR results showed a halo pattern (Fig. 1) between 20 and 35 deg, indicating a successful formation of the glass. In case of glass samples

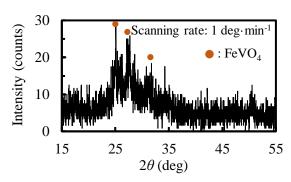


Fig. 1. XRD chart of 25K₂O·10Fe₂O₃·65V₂O₅ glass fabricated by adding (NH₄)₂S₂O₈ in the mass ratio of 1/10.

fabricated by adding a small amount of $(NH_4)_2S_2O_8$ in the mass ratio of 1/10 and 1/15, week peaks were observed which was ascribed to FeVO₄ (Fig. 1). ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum proved that 23% of Fe^{III} was successfully oxidized to Fe^{IV} when $(NH_4)_2S_2O_8$ was added in the mass ratio of 1/10 as an oxidant during the glass formation. Total Adenylate test revealed that this glass has a bactericidal rate over 80%. Details will be reported at the venue.

Keywords: vanadate glass; bactericidal activity

高酸化状態の鉄を含むガラスは高い殺菌効果を有することが期待される[1]。本研究では酸化数が 3 より大きい鉄を含む新しいガラスの合成法を確立することを目的とする。原料として KNO_3 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 をモル比 50:10:65 で混合し、さらにこれらの原料の総質量の $0\sim1/8$ の割合で酸化剤 $(NH_4)_2S_2O_8$ を添加した。この混合物を溶融・急冷することにより $25K_2O\cdot10Fe_2O_3\cdot65V_2O_5$ ガラスを作製した。Fig.~1 に X 線回折の結果を示す。 $20\sim35^\circ$ にハローパターンが確認され、ガラス形成が確認された。また質量比 1/10 および 1/15 の酸化剤 $(NH_4)_2S_2O_8$ を添加したガラス試料は $FeVO_4$ の弱いピークが観察された (Fig.~1)。 ^{57}Fe メスバウアー測定から、酸化剤 $(NH_4)_2S_2O_8$ を質量比 1/10 添加したガラス試料では Fe^{III} の 23%が Fe^{IV} へ酸化されることが確認された。このサンプルを用いた総アデニル酸検査 (ATP 試験) では 80%を超える殺菌率を有することが確認された。詳細は発表当日に報告する。

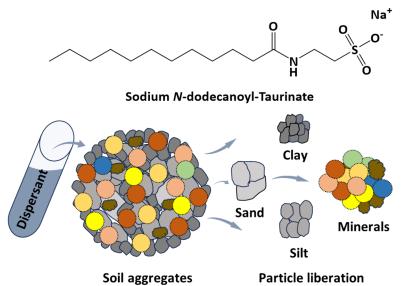
[1] L. Machala, V. Procházka, M. Miglierini, V. K. Sharma, Z. Marušák, H. C. Wille and R. Zbořil, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 21787-21790 (2015).

Dispersant-Enhanced Soil Washing for Radioactive Waste Volume Reduction: The Role of Sodium *N*-dodecanoyl-Taurinate

(¹Institute of Environmental Radioactivity, Fukushima University, ²Institute of Science and Engineering, Kanazawa University) ○Zinnat A. Begum,¹ Shafiqur Rahman,² Akio Ohta,² Hiroshi Hasegawa,² Ismail M.M. Rahman¹

Keywords: Surfactant; Dispersion; Volume Reduction; Radioactive Waste; Soil Washing

In soil environments, cesium-137 (¹³⁷Cs) predominantly binds to finer soil particles, particularly clay minerals. This attachment is strong and resists removal by conventional remediation methods. Therefore, separating soil particles with high ¹³⁷Cs content from those with minimal or no radioactivity offers a promising approach to reduce the volume of contaminated soil requiring treatment. This study investigates the use of the surfactant sodium *N*-dodecanoyl-taurinate (SDT), which has been used as a dispersant, to enhance the separation of fine, contaminated particles from larger soil aggregates, thereby reducing radioactive waste volume. The research also examines the retention behavior of ¹³⁷Cs across different soil size fractions before and after treatment with water and SDT. SDT facilitates particle liberation by detaching smaller particles adhered to larger ones. Experimental results demonstrate that using SDT in soil washing leads to an increase in ¹³⁷Cs content within the clay and silt fraction (0.45 to 53 μm) compared to washing with water alone. Notably, the SDT extract has a lower ¹³⁷Cs content than the water extract, suggesting its potential for reuse in the washing process.



1) Z.A. Begum, R.I. Ripon, S. Yoshioka, H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, *Environ. Res.* **2024**, *250*, 118467. 2) S. Rahman, I.M.M. Rahman, N. Shengbin, Y. Harada, S. Kasai, K. Nakakubo, Z.A. Begum, K.H. Wong, A.S. Mashio, A. Ohta, H. Hasegawa, *J. Hazard. Mater.* **2022**, *431*, 128562.

水熱条件下でのポリ塩化ビニルの脱塩素化反応における共溶媒の 効果

(法政大研究開発センター 1 ・法政大生命科 2 ・法政大経済 3) 〇細川 さとみ 1 ・Douglas Hungwe 1 ・杉山 賢次 2 ・山﨑 友紀 3

Effect of co-solvents on the dechlorination reaction of polyvinyl chloride under hydrothermal conditions (¹Reserch & Development Center, Hosei University, ²Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University, ³ Faculty of Economics, Hosei University) oSatomi Hosokawa, ¹ Hungwe Douglas, ¹ Kenji Sugiyama, ² Yuki Yamasaki ³

Polyvinyl chloride (PVC), which is widely used as a general-purpose resin, is environmentally problematic because of the release of undesired chlorine-containing compounds during incineration. Our research group has developed a highly efficient method to dechlorinate PVC under hydrothermal conditions by forced agitation using an electric furnace equipped with a rotating shaft. In this study, we investigated the effect of co-solvents on the hydrothermal dechlorination of PVC. The results showed that some ketones and benzyl alcohol effectively promoted the dechlorination reaction, while hexane showed no significant effect in this process.

Keywords: PVC; Dechlorination; Co-soluvent; Hydrothermal reaction

汎用樹脂として用いられているポリ塩化ビニル (PVC) は、耐候性や難燃性に優れる一方、焼却時に塩素化合物を放出するなどリサイクル上の問題を抱えている。当研究室ではこれまでに、NaOH やアミン類存在下、回転軸付き電気炉を用いた水熱反応により、効率的に PVC の脱クロロ化反応が進行することを明らかにしている ¹。

本研究では、水熱条件下での PVC の脱塩素化反応における、共溶媒の影響を検討した。共溶媒としてケトン類のシクロヘキサノンや 4-メチル-2-ペンタノン、またベンジルアルコール BnOH を用いたとき、脱塩素化反応率が大きく向上することを見出した。一方で、脂肪族炭化水素であるヘキサンの効果はなかった。本発表ではさらに、生成物の形状や性状について各種機器分析を行った結果についても報告する。

共溶媒 ¹	脱塩素化率 (%)			CD/# (D)/C 0 3)
	塩基なし ²	NaOH $(1 \text{ M})^2$	尿素 (10 mmol) ³	SP値 (PVC 9.3)
シクロヘキサノン	13	99	83	9.9
4-メチル-2-ペンタノン	12	94	48	9.7
BnOH	8	90	84	1.5
ヘキサン	4	11	46	7.3
H₂Oのみ	3	18	68	23.4

¹水:共溶媒 = 1:1, ²230 °C, 1 h, ³180 °C, 3 h

¹⁾ 山﨑友紀, 細川さとみ, ダグラス・ホンゴウィ: 廃棄物資源循環学会論文誌, 34 巻, pp. 30-43 (2023)

テオフィリンパラジウム触媒による銅フリー薗頭カップリング反応を 経由するワンポットインドール合成

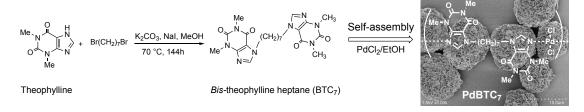
(神奈川大化学生命) ○貝掛 勝也・三浦 拓己・宮下 愛美・金 仁華

The one-pot synthesis of indoles via a copper-free Sonogashira coupling reaction using a theophylline-palladium catalyst (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University*) OKatsuya Kaikake, Takumi Miura, Manami Miyashita, Ren-Hua Jin

The feasibility of using bistheophylline palladium complex (PdBTC₇) as a catalyst for the Sonogashira coupling reaction was investigated. It was found that under green conditions-water, 40°C, and triethylamine-the reaction proceeded very well without the presence of copper. Additionally, it was revealed that treating continuously the coupling product obtained from *o*-iodoaniline and ethynylbenzene with hydrochloric acid allowed to produce phenylindoles.

Keywords: Theophylline; Copper-free Palladium catalyst; Sonogashira coupling reaction; green catalyst; indole

2分子のテオフィリンをヘプチル鎖により連結した配位子(BTC₇)を合成し、パラジウムと錯形成させたパラジウムビステオフィリン触媒(PdBTC₇)を合成した(Scheme 1)。



Scheme 1. The route from theophylline to PdBTC7.

この触媒は、水/エタノールを媒体とする鈴木-宮浦カップリング反応において、高い触媒活性と極めて優れたリサイクル性を示した。 $^{1,2)}$ 本研究では同様な触媒 PdBTC7を薗頭反応に展開し、その生成物からインドール閉環へのワンポット反応について検討した。種々の置換基を有するヨウ化アリル及びエチニル化合物を用いた反応が水/ 40 C/トリエチルアミンの条件下、銅フリーで高収率で進行した。このことを前提に、 0 -ヨードアニリン化合物に種々の置換基を有するエチニルをカップリング反応させたのち、その反応液に塩酸を加え、 80 Cで 24 時間反応させたところ、インドール化合物が効率的に生成した。

【参考文献】Suzuki-Miyaura coupling reaction using *bis*-theophylline-palladium catalyst has been reported. 1) K. Kaikake, N. Jou, G. Shitara, R.-H. Jin, *RSC Advances.*, **2021**, 11, 35311–35320. 2) K. Kaikake, K. Matsuo R.-H. Jin, *Catal. Commun.*, 181 **2023**, 106727.

ベンズアルデヒド誘導体とメルドラム酸との水中での Knoevenagel 縮合を経る連続的環化反応

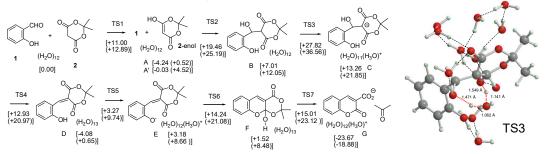
(奈良教育大学¹・奈良先端科学技術大学院大学²) ○山﨑 裕真¹・山崎 祥子¹・ 森本積²

Sequential Knoevenagel condensation/cyclization by the reaction of benzaldehyde derivatives and Meldrum's acid in water (¹Nara University of Education, ² Nara Institute of Science and Technology) OYuma Yamazaki, ¹ Shoko Yamazaki, ¹ Tsumoru Morimoto ²

The environment-friendly Knoevenagel condensation of benzaldehydes and Meldrum's acid and was reported performing the reaction in water. The reaction mechanism of salicylaldehyde and Meldrum's acid with (H₂O)₁₂ has been investigated using density functional theory (DFT) calculations. Reaction of 4-(diethylamino)salicylaldehyde and Meldrum's acid in water has been carried out, affording a fluorescent 2H-chromen-2-one derivative via Knoevenagel condensation/cyclization-deacetonization in this study. Various sequential reactions of benzaldehyde derivatives and Meldrum's acid involving Knoevenagel condensation have also been examined. The scope and limitations will be discussed.

Keywords: Reactions in water; Meldrum's acid; Knoevenagel condensation; Sequential reactions; Density functional theory (DFT) calculations

ベンズアルデヒドとメルドラム酸との Knoevenagel 縮合は、環境にやさしい方法として、水中加熱で進行する 1 。さらに、サリチルアルデヒド 1 とメルドラム酸 2 との縮合-環化反応は、水中加熱 2 、超音波促進反応などの報告がある。 1 と 2 との水中での縮合-環化反応経路を DFT 計算を用いて調べた。中性、水中での反応モデルとし $^1+2+(H_2O)_{12}$ を用いた。鍵中間体 3 が求められ、律速段階は 3 番目のプロトン引き抜き(TS3)であり、ベンズアルデヒドとマロノニトリルの水中 Knoevenagel 縮合と同様であった 3 。続く環化反応は容易に起こる。 4 -ジエチルアミノサリチルアルデヒドと 3 とで、有用な蛍光性クロメン誘導体を合成する水中反応の実用性、再現性を検討した。その他の水中での縮合を経る連続的反応を検討しているが、難溶性に加え、水の高い求核性のため加水分解などが起こり、制御がむずかしい。



Scheme 1. $\Delta E(\Delta G)$ values in kcal/mol by B3LYP/6-311+G(d,p) SCRF = (PCM, solvent = water) // B3LYP /6-31G* SCRF = (PCM, solvent = water). Total energies of B3LYP/6-31G* are -1872.3541333 a.u. [C] and -1872.34955317 a.u. [TS4].

- 1) Bigi, F., et al. Tetrahedron Lett. 2001, 42, 5203. 2) Maggi, R., et al. Green Chem. 2001, 3, 173.
- 3) Yamabe, S.; Yamazaki, S. J. Phys. Org. Chem. 2011, 24, 663.

高圧二酸化炭素条件下における Candida antarctica lipase-B を用いた環境にやさしい炭酸エステル交換反応の開発

(東京科学大学生命理工学院) ○外間 立温・林 一輝・松田 知子

Development of an environmentally friendly carbonate transesterification using *Candida* antarctica lipase-B under high-pressure carbon dioxide conditions (*School of Life Science and Technology, Institute of Science Tokyo*) \bigcirc Rion Hokama, Kazuki Hayashi, Tomoko Matsuda

Dibenzyl carbonate 1c is an important reagent for benzylation and polymerization, but its synthesis has not been extensively studied. Traditional methods involve expensive reagents and environmentally unfriendly solvents, and recent interest in sustainable production has led to the development of green chemistry approaches. This study focuses on enzyme-catalyzed synthesis, using immobilized *Candida antarctica* lipase B (CAL-B), Novozym®435, with CO₂-expanded hexane as a solvent for transesterification. As a results, we found that under high-pressure CO₂ conditions, the yield of dibenzyl carbonate 1c was higher compared to atmospheric pressure. Furthermore, this reaction can be potentially applied to produce various substituted chiral carbonates using racemic secondary alcohols as substrates.

Keywords: Biocatalyst; carbon dioxide; carbonate ester; transesterification

炭酸ジベンジル 1c は、ベンジル化試薬や重合用モノマーとして重要であるが、従来の合成法は高価な試薬や環境に優しくない溶媒を使用しており 1)、持続可能な合成方法が求められている。近年、グリーンケミストリーの理念に基づき、生体触媒を利用した環境に優しい有機反応の開発が注目されている。例えば、di-tert-butyl dicarbonate (Boc_2O) を用いたリパーゼ触媒によるアルコールの tert-ブトキシカルボニル化が報告されている 20。

本研究では、 $Candida\ antarctica\$ 由来のリパーゼ $B\ (CAL-B)\$ を固定化した $Novozym^{\otimes}$ 435 を用い、我々が見出した CO_2 膨張へキサンを溶媒とした炭酸エステル交換反応 $^{3)}$ を 1c の合成に応用した(Fig.)。その結果、高圧 CO_2 条件下では、二置換体である炭酸 ジベンジル 1c の収率が大気圧条件下の反応に比べて高かった。本反応は、不斉中心 を有するラセミ体の二級アルコールを基質とする炭酸ジベンジル誘導体の合成にも 応用可能であり、キラル化合物の持続的で環境に優しい合成法の確立が期待される。

Fig. Biocatalytic transesterification of diethyl carbonate in CO₂-expanded hexane

1) Yuxuan, H., et al., J. Saudi Chem. Soc, **21**, 583-586 (2017). 2) Kishi, N.; Kojima, H., ChemistrySelect, **4**, 9570-9572 (2019). 3) a) Hoang, H. N. et al., Tetrahedron, **73**, 2984-2989 (2017). b) Hoang, H. N., et al., ACS Sustainable Chem. Eng., **5**, 11051-11059 (2017).

ポリオール法を用いた酸化ガリウム光触媒への銀助触媒担持の検 討と二酸化炭素還元活性評価

(阪公大院工¹・名大院工²)○高城友紀恵¹・吉田朋子¹²・田辺哲朗¹²・米谷紀嗣¹ Study of loading silver cocatalyst on gallium oxide photocatalyst using the polyol method and evaluation of its carbon dioxide reduction activity (¹Osaka Metropolitan University, ²Nagoya University) ○Yukie Takashiro,¹ Tomoko Yoshida,¹² Tetsuo Tanabe,¹² Noritsugu Kometani¹

Ga₂O₃ photocatalysts effectively reduce CO₂ to produce H₂, O₂ and CO using water as an electron source. Furthermore, loading Ag nanoparticle as a cocatalyst enhances the production of industrially useful CO. Since the CO production enhancement is largely influenced by the size and shape of Ag nanoparticles, the size and shape controlled Ag nanoparticles loading is critically important. To this end, we have employed the polyol method which is more suitable than conventional loading methods such as photodeposition and impregnation. Ag nanoparticles were actually grown in heated diethylene glycol with polyvinylpyrrolidone (PVP) and HCl as capping agents and were successfully loaded on Ga₂O₃ in the process. Ag loading amount, synthesis time and PVP molecular weight were varied as parameters for structural control; as shown in Fig. 1, the highest activity was observed at an Ag loading amount of 1.0 wt%. In the presentation, the effects of other parameters will also be discussed.

Keywords: CO₂ reduction; photocatalyst; gallium oxide; Ag nanoparticles; polyol method

酸化ガリウム(Ga_2O_3)光触媒は、水を電子源として CO_2 を還元し、 H_2 、 O_2 、CO を生成する。また、 Ga_2O_3 に Ag 助触媒を担持することにより、工業的に有用な CO の生成が促進される。CO 生成活性向上は Ag ナノ粒子の粒子径と形状に大きく影響されるため、粒子径と形状を制御した Ag 担持が重要となる。一方、光析出法や含浸法などの従来の担持法は助触媒の構造制御が困難である。そこで本研究では、ナノ粒子の粒子径や形状を制御することができるポリオール法を Ga_2O_3 への Ag ナノ粒子担持に応用することを試みた。

実際に加熱したジエチレングリコール中でポリビニルピロリドン (PVP) と HCl をキャッピング剤として用いながら Ag ナノ粒子を成長させ、その過程で Ga_2O_3 上に担持することに成功した。構造制御のパラメーターとして、Ag 担持量、合成時間、PVP 分子量を変化させた。Fig.1 に示すように、Ag 担持量は 1.0 wt%で最も高い活性を示した。発表では、その他のパラメーターによる影響についても議論する。

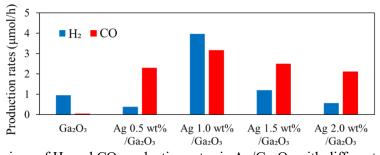


Fig.1 Comparison of H₂ and CO production rates in Ag/Ga₂O₃ with different among of Ag.

Effect of Silica Coating and Mixing with Colored Material on Photothermal Dry-Reforming of Methane over Ru-Based Catalysts

(Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University) ○Yiling Hu, Hamada·A.·El-Naggar, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida

Keywords: Photothermal Catalysis; Dry Reforming of Methane; Ruthenium Catalysts; Silica Coating; Colored Material

Dry reforming of methane (DRM) is a promising process for converting methane and carbon dioxide into synthesis gas (a mixture of hydrogen and carbon monoxide), a key feedstock in C1 chemistry. Solar heating can compensate for the thermal energy necessary for the endothermic DRM reaction via photothermal conversion. In this study, photothermal DRM reaction was investigated on ruthenium-based catalysts under visible and near-IR irradiation without external heating. Additionally, the effects of coating with SiO₂ and mixing colored material on the performance of the photothermal DRM reaction were examined.

First, we confirmed the SiO_2 coating (0.5 wt%) of the impregnated Ru/SiO_2 catalysts ($Ru/SiO_2@SiO_2$) improved the stability. However, the SiO_2 -coating resulted in a decrease in the light absorption proper for visible and near-IR light. During the photothermal catalytic activity tests, the $Ru/SiO_2@SiO_2$ catalyst showed a lower reaction temperature under irradiation. To improve the light absorption property, the mixing of LaB_6 with $Ru/SiO_2@SiO_2$ was investigated. By mixing 10 wt% LaB_6 , the temperature increased during the photothermal DRM reaction (Fig. 1), and the catalytic performance was also improved (Fig. 2). These results indicate that the mixing of LaB_6 is an effective strategy to improve the resulting temperature and catalytic activity under visible and near-light irradiation.

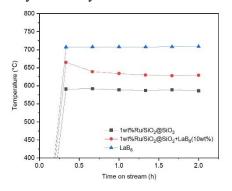


Fig. 1 Photoinduced temperature of the $1 wt\%Ru/SiO_2@SiO_2$ catalysts with and without LaB_6 in the photothermal DRM reaction test.

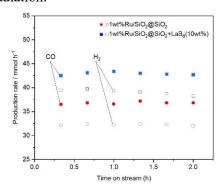


Fig. 2 Production rates of CO and H_2 on the $1 wt\%Ru/SiO_2@SiO_2+LaB_6(10wt\%)$ and $1 wt\%Ru/SiO_2@SiO_2$ catalysts in the photothermal DRM reaction test.

繰り返し使用可能な炭素繊維を再生する新しいリサイクルプロセスの基礎研究

(北九州高専) ○山本 和弥・永田 康久

Fundamental Research of New Recycling Process to Recycle Reusable Carbon Fiber (National Institute of Technology, Kitakyushu College)

Kazuya Yamamoto, Yasuhisa Nagata

CFRP, carbon fiber reinforced plastic composited with Carbon fiber (CF) is expected to improve fuel efficiency of automobiles by reducing the weight, but a huge amount of energy is required to manufacture CF. Recycling of CF from CFRP is essential from an environmental impact perspective. In this study, to try the complete decomposition of CFRP resin components and CF regeneration using oxidizing active species such as peroxosulfuric acid obtained from the electrolysis of concentrated sulfuric acid. The decomposition condition of CFRP resin components was investigated and recovered CF was characterized. The peroxosulfuric acid was obtained by electrolyzation in diaphragm electrolytic cell with diamond electrode. As experimental conditions, the heating temperature, heating time, the amount of electrolytic sulfuric acid solution, and the use of additives such as hydrogen peroxide were examined. The higher heating temperature, heating time, and the amount of electrolytic sulfuric acid solution, the more the decomposition of the resin component progressed. The amounts of peroxodisulfuric acid and peroxomonosulfuric acid contained in the electrolyzed sulfuric acid were determined by redox titration, and the efficiency of the resin decomposition of CFRP depending on the amount of these peroxosulfuric acid was evaluated. This paper is based on results obtained from a project, JPNP14004, commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Keywords: CFRP, Carbon fiber recycling, Electrolytic sulfuric acid

炭素繊維(CF)を複合化した炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、軽量化による自動車の燃費向上が期待されているが、CFの製造には膨大なエネルギーが必要であり CFRP から CF を回収しリサイクルすることは、環境への影響の観点から不可欠と考えられる。本研究では、硫酸の電気分解で得られたペルオキソ硫酸などの酸化活性種を用いて、CFRP 樹脂成分の完全分解と CF の回収を試み、CFRP 樹脂成分の分解条件の検討および、回収された CF の特性を確認した。ペルオキソ硫酸はダイヤモンド電極を用いた隔膜電解槽で電解することで得られた。CFRP 樹脂成分の分解条件として、加熱温度、加熱時間、電解硫酸溶液量、過酸化水素などの添加剤の使用を検討した。加熱温度が高く、加熱時間が長く、CFRP に対して電解硫酸溶液量が多いほど、CFRP の樹脂成分の分解が進行した。また、滴定により電解硫酸中に含まれるペルオキソ二硫酸、ペルオキソー硫酸量を定量し、その存在量が CFRP の樹脂分解効率に影響するかどうかを評価した。この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14004)の結果得られたものです。

炭素資源化に向けたバイオ触媒システムの開発

Keywords: Biocatalysis, Carbon resource

(理研 CSRS¹)○四坂 勇磨¹・草野 修平¹・萩原 伸也¹ Development of a Biocatalytic System for Carbon Utilization (¹Center for Sustainable Resource Science, RIKEN) ○Yuma Shisaka,¹ Shuhei Kusano,¹ Shinya Hagihara¹

To achieve a carbon-neutral society, technologies for capturing and removing carbon dioxide¹⁾, as well as converting it into organic compounds²⁾, are being actively developed. It is essential to reduce carbon dioxide emissions while simultaneously developing technologies that utilize carbon dioxide as a feedstock to produce valuable organic compounds, thereby actively consuming the carbon dioxide present in the atmosphere and exhaust gases. Plants and certain microorganisms possess a set of enzymes capable of carbon fixation under ambient conditions, playing a crucial role in global carbon cycling. Inspired by biological carbon fixation systems, we have embarked on the development of a novel biotechnology that utilizes natural enzymes to produce valuable organic compounds from carbon dioxide. Initially, we isolated carbon fixation-related enzymes from various organisms and confirmed their purification while maintaining their ability to fix carbon into natural substrate. Subsequently, we conducted carbon fixation reactions using these enzymes and analyzed their catalytic efficiency. In this presentation, we will report on the development status of biocatalytic systems for utilizing carbon dioxide as a feedstock and discuss future research prospects.

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、二酸化炭素の回収および除去技術 ¹⁾や、二酸化炭素を有機化合物に変換する技術 ²⁾の開発が積極的に進められている. 二酸化炭素排出量の削減を進めると同時に、二酸化炭素を原料として有用な有機化合物を作り出す技術を開発できれば、大気や排気ガス中に含まれる二酸化炭素の積極的な消費による環境問題の改善が期待できる. 植物や一部の微生物は、自然界の温和な環境で炭素固定を行うための一連の酵素群を保有しており、地球規模の炭素循環において重要な役割を果たしている. 我々は、生物が保有する炭素固定システムに着想を得て、天然酵素を活用して二酸化炭素から有用な有機化合物を産出する新たなバイオテクノロジーの開発に挑んだ. まず、多様な生物種由来の炭素固定関連酵素を単離し、天然基質への炭素固定化能を維持した状態で精製されたことを確認した. その後、これらの天然酵素を活用した炭素固定反応を実施し、触媒効率を分析した. 本発表では、二酸化炭素を原料とするバイオ触媒システムの開発状況と今後の研究展望について報告する.

1) M. Bui, et al., Energy Environ. Sci., 2018, 11, 1062. 2) a) A.C. Deacy, A.F.R. Kilpatrick, A. Regoutz, and C.K. Williams, Nat. Chem., 2020, 12, 372. b) D. Adhikari, A.W. Miller, M. Baik, and A.T. Nguyen, Chem. Sci., 2015, 6, 1293. c) M. H. Beyzavi, C.J. Stephenson, Y. Liu, O. Karagiaridi, J.T. Hupp, and O.K. Farha, Front. Energy Res., 2015, 2, 63.