

## 大気圧プラズマジェットを用いた水中でのジオールの酸化反応

日大生産工(院)○原 俊太郎, 日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 保科 貴亮, 日秋 俊彦

## 【緒言】

アルコールの酸化反応で得られるアルデヒドやケトン, カルボン酸等は芳香性を有するため, 様々な生活用品や食品および飲料の香り成分に含まれている。またカルボニル化合物を合成する反応は反応性が高く, 化学反応により合成樹脂等の新たな化学製品を得られることから有機化学上有用な重要な化合物である反応である。従来の方法では, アルコールの酸化反応に触媒として重金属酸化物 (PDC 等) の使用や酸化物の分離, 複雑な反応条件 (温度・溶媒) が問題視される。そのため近年, 容易な反応条件で有毒な重金属類を使用しない原子効率が高いグリーンプロセスへの転換が求められている。

これまで本研究室では, 気液界面にプラズマを照射することで形成される水由来のヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) の強い酸化力に着目し, 気液界面放電場でのアルコール酸化反応の検討を行ってきた<sup>1)</sup>。その結果, 第1級アルコール水溶液からは対応する酸化生成物であるアルデヒドが, 第2級アルコール水溶液からはケトンが高選択的に得られることが明らかとなっている。そこで本研究では大気圧プラズマジェット (APPJ) を用いたアルコールの酸化反応を分子構造中にヒドロキシ基を2つ有するジオールに拡張することを目指し, 炭素数4の二価アルコール, 1,3-ブタンジオール (1,3-BD) および 1,4-ブタンジオール (1,4-BD) を原料に酸化反応を試みた結果について報告する。

## 【実験】

実験で使用した装置は以下の回分式反応器を図1に示す。試料溶液の調製には脱気処理した超純水を用いた。石英管内に被放電ガスをマスフローコントローラー (KOFLOC 社製 MODEL3660) でガス流量  $0.25 \text{ L min}^{-1}$  に制御した Ar ガス (太陽日酸社製) を流通させ, 電極間に昇圧トランス (ロジー電子社製 LHV-10AC) を介して低周波高電圧 (一次印加電圧  $100 \text{ V}$  の場合, ピーク電圧  $10 \text{ kV}$ , 周波数  $10 \text{ kHz}$ ) を印加することでプラズマを発生させた。その後, 氷浴中に設置した Pyrex ガラス製の反応容器 (内径  $40 \text{ mm}$ , 容器容量  $70 \text{ cm}^3$ ) に照射することで酸化反応を行った。石英管のノズル先端から試料水の液面までの距離は  $10.0 \text{ mm}$  に固定した。反応終了後, 反応容器の後段に設置した冷却トラップ中の回収液を含めて試料重量を測定し, その後, GC-MS (SHIMADZU 社製 GCMS-QP2010) および GC-FID (SHIMADZU 社製 GC-2010) を用いて, 生成物の定性/定量を行った。転化率, 選択率は, 内部標準法 (内部標準物質: 酢酸エチル) を用いて算出した。

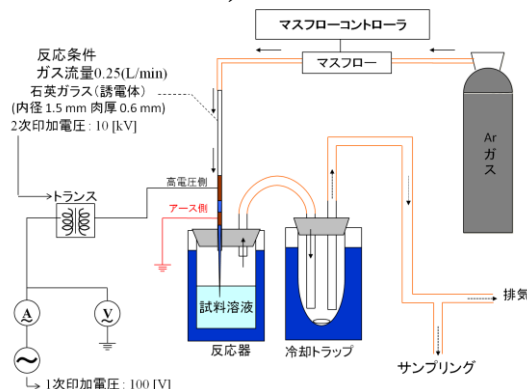


図1 回分式反応器の概略図

Oxidation reaction of diols in water using an atmospheric pressure plasma jet.

Shuntarou HARA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Takaaki Hoshina,  
and Toshihiko HIAKI

## 【結果および考察】

1,3-BD 水溶液にプラズマ照射した試料に対して GC-MS および GC-FID の分析を行った結果、マススペクトルのシミラリティー検索ならびに標準試料の保持時間の結果から、反応生成物として 4-ヒドロキシ-2-ブタノンが得られることが明らかとなった。図 2 に APPJ の照射時間と原料である 1,3-BD の転化率ならびに 4-ヒドロキシ-2-ブタノンの選択率との関係を示す。反応時間と共に原料の転化率は直線的に増加し、反応時間 90 min における 4-ヒドロキシ-2-ブタノンの収率は約 0.25% であった。また反応時間 90 min までの間、GC-MS のクロマトグラム以外の生成物は確認されないことから高選択的に反応が進行していることが明らかとなった。APPJ をエネルギー源として用いた一価アルコールの酸化反応では、第一級に比べ第二級アルコールの方が高い反応性をもつことが示唆されている<sup>1)</sup>。分子内に 2 つのアルコールを持つ 1,3-BD でも、一価アルコールと同じ序列で反応が進行することが示唆された。

次に 1,4-BD を原料として反応を行った結果、マススペクトルより、2-ヒドロキシテトラヒドロフラン (2-HTF) の生成が示唆された。図 3 に 2-HTF と推測された成分の内部標準物質に対する面積比の経時変化を示す。反応時間の増加と共に面積比は直線的に増加し、2-HTF と推測される成分は反応生成物であることが明らかとなった。非放電場での反応機構として、M. G. Musolino ら<sup>2)</sup> はパラジウム担持触媒上における液相の水素化を溶媒変化させることで検討しており、副生成物として 2-HTF が生成されることが報告されている。また C. E. McDonald ら<sup>3)</sup> は N-ヨードスクシニミドを介したシリル化を行うことで、ラジカル反応と共に環化反応が進行し、位置選択的な酸化による 2-HTF を生成している。このようにそれぞれ異なる 2-HTF 合成経路が報告しており、1,3-BD からの生成物が 2-HTF であることが示された。今

後、本系においても詳細な解析を行い、反応機構を明らかにしたいと考えている。放電を用いた化学反応場では反応系に対するエネルギー効率の評価が最も大きな課題である。よってそれらを明らかにすると共に、更なる向上はかることが反応場の利用において重要であると言える。

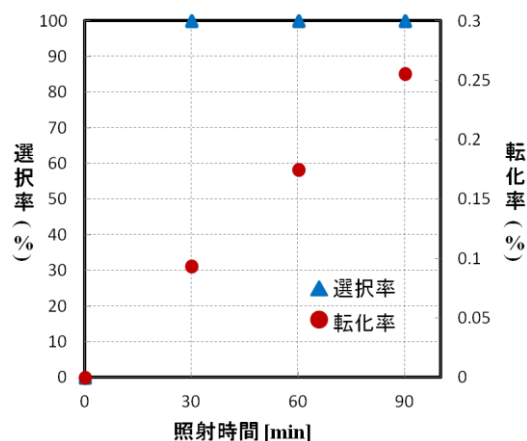


図 2 経時変化における 1,3-BD 転化率と 4-ヒドロキシ-2-ブタノン選択率

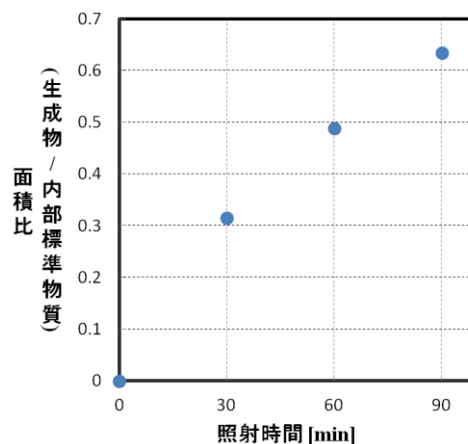


図 3 1,4-BD を原料とした際の APPJ 照射時間と生成物量の関係

## 【参考文献】

- 1) 佐藤貴之, 平成 22 年度日本大学修士論文
- 2) M.G. Musolino et al., Journal of Molecular Catalysis A, Chemical 195, 147 (2003)
- 3) Chriss E. McDonald et al., Tetrahedron Letters, 30, 4791, (1989)