

大気圧プラズマジェット放電場に形成される水由来の活性種を用いたアルコールの酸化反応

日大生産工(院) ○佐藤 貴之, 日大生産工 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

【緒言】

大気圧プラズマは低温高エネルギーの反応場を構築できる特徴を有している。そのため、非従来型の反応プロセスへの応用が期待されている。その代表的な例の一つが放電場に形成される水由来の OH ラジカルを用いたプロセスである。Joshi らは水にプラズマを照射することで、OH ラジカルや酸素ラジカルのような酸化力の高い活性種が形成されると報告している¹⁾。

一方、有機合成上、アルコール類から対応するアルデヒドやケトンを合成する反応は有用な反応であり、これまでクロム酸を用いた反応やジメチルスルホキシドをオキサリルジクロリドで活性化した上で反応に用いる方法などが提案されてきた。しかし、これらの手法は酸化剤として重金属類を使用する点や副生成物の生成によりアトムエコノミーが低下する点に課題を有している。

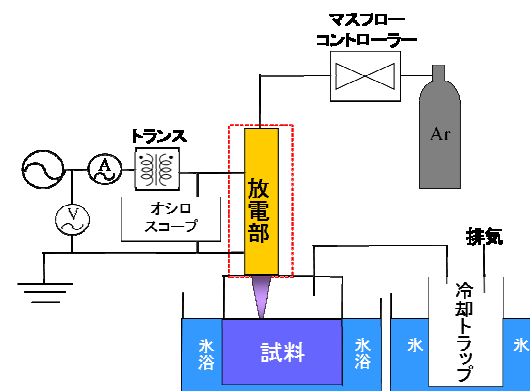
そこで我々は放電場において水相に水由来の活性種 (OH ラジカルや酸素ラジカルなど) が形成されることに注目し、水溶液中でのアルコールの酸化反応を考えた。

本報告では、電極がプラズマや原料と接触しない特徴を有し、非熱平衡プラズマに属する大気圧プラズマジェットを用い、触媒無添加の条件下、C₄アルコール類の酸化反応を検討した結果について報告する。

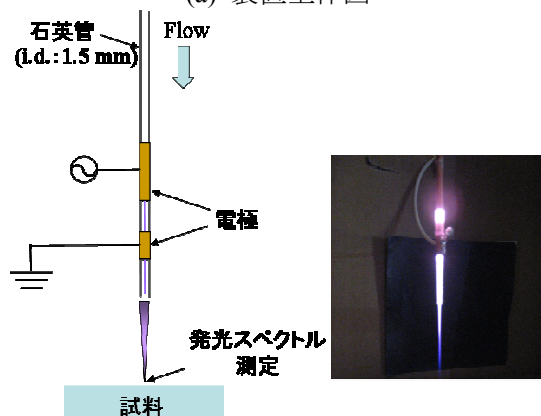
【実験】

図1に実験装置を示す。図中の(a)は装置全体図、(b)は放電部の詳細ならびに放電時のプラズマジェットの写真である。実験には石英製放電管 (内径 1.5 mm, 肉厚 0.6 mm) の外壁に銅電極を設置した放電部、反応容器 (内径 40 mm, 容器容積 70 cm³) および冷却トラップで構成された反応装置を用いた。被放電ガスとしてマスフローコントローラー (KOFLOC 社製 MODEL3660) で流量制御した Ar ガス (250 cm³ min⁻¹) を流通させ、作動電極に昇圧トランス (ロジー電子社製 LHV-10AC) を介して低周波高電圧 (ピーク

電圧 10 kV, 周波数 10 kHz) を印加することで放電を開始した。反応原料として 1-ブタノール, 2-ブタノールおよび *tert*-ブチルアルコールを用い、各原料を脱気処理した超純水に溶解して試料溶液を調製した。反応は氷浴中に行い、プラズマジェットを照射することで反応を開始した。本実験では反応時間は 10～60 min, 印加電圧は 6～10 kV, 試料濃度を 0.01～10 mol dm⁻³ で変化させ反応を行った。活性種はプラズマジェットと試料の界面の発光スペクトル (浜松フォトニクス社製 PMA-11) を用いて推定した。生成物の定性・定量には GC-MS, GC-FID を用いた。



(a) 装置全体図



(b) 放電部

図1 実験装置図

Oxidation of Alcohol by Active Species Formed from Water in Atmospheric Pressure Plasma Jet Discharge Field
Takayuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAK

【結果と考察】

1. 発光スペクトルによる活性種の推定

図2にプラズマジェットと試料の界面の発光スペクトルを示す。約309 nm付近に強い発光が見られ、これは前原の報告よりOHラジカルと推測される²⁾。また、700～900 nmに複数の発光が見られ、NISTのデータベースからArの励起種であることが明らかとなった。以上のことから本系ではAr励起種が試料溶液に照射されることで水分子が解離を起こしOHラジカルが形成したと推測される。

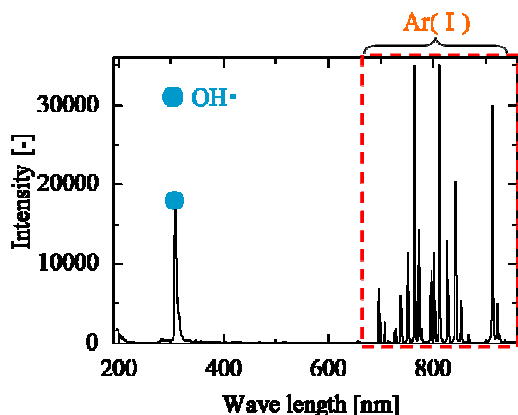
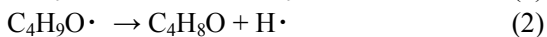
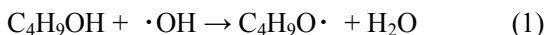


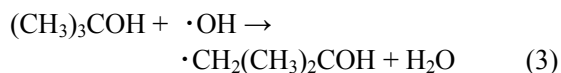
図2 気液界面の発光スペクトル

2. 放電場を用いたアルコールの酸化反応

第一級アルコールである1-ブタノールおよび第二級アルコールである2-ブタノールを原料に反応を行ったところ、それぞれ主成分としてブチルアルデヒドおよび2-ブタノンの生成が確認された。AsmusらはOHラジカルによるアルコール性OH基の脱水素反応について報告しており³⁾、本系においても反応溶液へのプラズマジェットの照射により水由来のOHラジカルが形成し、OH基との脱水素反応が進行したと考えられる(式(1), (2))。



一方、第三級アルコールであるtert-ブタノールを原料とした場合、アセトンおよび二量体である2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール⁴⁾の生成が確認された。Romanらは第三級アルコールとOHラジカル⁴⁾の反応において、アルコール性OH基に対する脱水素(式(2))よりもC-H結合に対する脱水素(式(3))の方が優位に進行すると報告している⁴⁾。本系においても同様の反応が進行し、二量化した生成物が得られたと示唆される。



次に1-ブタノールの反応をモデルに経時変化を検討した。図3に主生成物であるブチルアルデヒドの生成量と選択率を示す。ブチルアルデヒドの生成量は反応時間と共に増加する傾向を示した。また、全ての反応時間においてブチルアルデヒド以外の生成物は確認されなかったことから、極めて高選択的に反応が進行していることが明らかとなった。

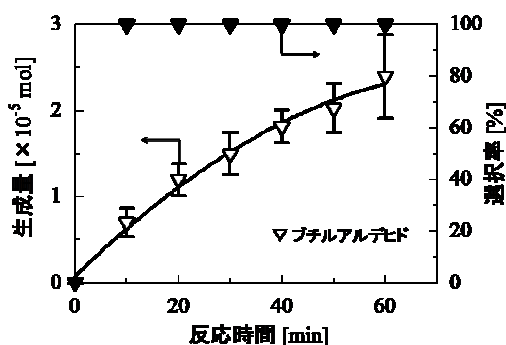


図3 ブチルアルデヒドの生成量および選択率の経時変化

一連の結果より各種アルコール水溶液に大気圧プラズマジェットを照射することで、水由来のOHラジカルによる脱水素が進行し、第一級ならびに第二級アルコール類からは、それぞれ対応するアルデヒドならびにケトン⁵⁾を合成できることが明らかとなった。また、第三級アルコールを原料とした場合には、脱水素ならびに脱アルキルが進行したケトンとカップリング反応によるジオールを合成できることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney, *Journal of Hazardous Materials*, 41, 3-30 (1995)
- 2) T. Maehara, I. Miyamoto *et al.*, *Plasma Process. Plasma Chem.*, 28, 467-482 (1995)
- 3) Asmus, K.-D.; Möckel, H.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.*, 77, 1218-1221 (1973)
- 4) Roman Flyunt, Achim Leitzke, Gertraud Mark, Eino Mvula, Erika Reisz, Roland Schick, and Clemens von Sonntag *J. Phys. Chem. B*, 107, 7242-7253 (2003)