有機物をゲスト分子とするハイドレートへのDBD照射による生成物調査

Investigation of Products by DBD Irradiation on Hydrates with Organic Molecules as Guest Molecules

愛媛大工 [1]　○(M2)田坂 勇人 [1]，向笠 忍 [1]，(B4)亀岡 大輝 [1]，野村 信福 [1]

Ehime Univ. [1], ○Yuto Tasaka[1], Shinobu Mukasa[1], Daiki Kameoka[1], Shinfuku Nomura[1]

E-mail: mukasa.shinobu.me@ehime-u.ac.jp

クラスレートハイドレート（以下，ハイドレート）は，水分子が水素結合によって規則的に形成したゲージとよばれる籠状構造の内部に，ゲスト分子とよばれる他種の分子が原則として 1 ゲージに 1 分子入り込んだものである. 我々はハイドレートの規則的な結晶構造と高い分子密度を利用して，液中や気中とは異なる特異な化学反応場が得られるのではないかと考えた．一方，非平衡プラズマを形成する誘電体バリア放電（DBD）はエネルギーの熱への変換が少ないため，低温で安定するハイドレートを維持しながら化学反応を起こすのに好都合となる．これまで 5 種の有機物質をゲスト分子として生成物の定性分析を行ってきた[1]．今回は，生成量が比較的安定するトルエンとテトラヒドロフラン（THF）を使用して，主に DBD の周波数を変えたときの生成物の生成量を調査した．また，過去の研究でトルエンハイドレートに照射すると，溶融液に照射した場合に比べてフェノールの生成量が増加したが，このことについて確認を行った.

水とゲスト分子を物質量比 17:1 に混合した液体と，ヘルプガスとしてメタンを 5MPa 導入し，約 24 時間冷却・撹拌しながらハイドレートの形成を行った．形成したハイドレート 2.0 g をガラス容器に投入し，容器上部から銅棒電極を挿入し，容器外側底部に銅板の接地電極を敷いて DBD を発生させた．印加電圧を，高さ−5 kV，幅 17 μs の矩形波とし，周波数を 0.3〜8.4 kHz とした．放電時間を 5 min とし，放電中の容器内にアルゴンを 1 L/min 流した．また，ハイドレートの溶融を防ぐために，実験中はドライアイスを入れたメタノールに容器を浸して冷却した．比較として，ハイドレートの溶融液にも同様の DBD 照射実験を行った．生成物の分析は，あらかじめ生成物の検量線を求め，極性カラムによる GC-MS を使用した.

トルエンハイドレートについて，生成物は主にベンジルアルコール，フェノール，クレゾールであるがいずれも 0.3〜3 kHz までは周波数の増加に対して単調増加したものの, 3kHz 以降の生成量はほぼ一定となった. 次に, トルエン－水溶融液については, ハイドレートのときと同様に 3 kHz まで単調増加となり，ベンジルアルコールとクレゾールは 3 kHz 以降緩やかに増加し，7.5 kHz 以降は減少に転じた．一方，フェノールは 3 kHz から減少に転じていた．3 kHz 以上でハイドレートにおける生成量が一定となるのは, ハイドレートの DBD 照射面のごく薄い領域のみで反応が起き反応が飽和した可能性が考えられる．また，液体の場合で 7.5 kHz 以降に減少するのは DBD 照射時の熱によるトルエンの蒸発が原因であると考えられる．このことより，フェノールの生成は, ハイドレートの場合は一定で液体の場合に減少する 3 kHz 以降で差が生じることがわかった.

（参考文献）[1] 第 68 回応物学会春季学術講演会 講演予稿集 (2021), 18p-Z18-15.