

氏 名 (本 籍)	たか 高	さき 崎	みち 道	あき 昭	(東京都)
学 位 の 種 類	理	学	博	士	
学 位 記 番 号	博	甲	第	351	号
学 位 授 与 年 月 日	昭	和	61	年	3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当				
審 査 研 究 科	化学研究科				
学 位 論 文 題 目	Studies on Chemical Reaction in Aqueous Solution Induced by Plasma (プラズマにより誘起される水溶液内反応に関する研究)				
主 査	筑波大学教授	理学博士	原	田	馨
副 査	筑波大学教授	理学博士	柿	沢	寛
副 査	筑波大学教授	工学博士	古	川	尚 道
副 査	筑波大学助教授	理学博士	手	塚	敬 裕

論 文 の 要 旨

プラズマの化学反応への応用は種々行われているが、それらは殆んどすべての気相反応、気相一固相反応であり、液相に対するプラズマ化学反応の例は、接触グロー放電電解法(CGDE)が知られているのみである。

本研究は基質(主として有機化合物)を含む水溶液に種々のプラズマを吹きこめばどのような化学反応が起るかを明らかにするために行われたものであり、このようにプラズマにより誘起される水溶液内反応の可能性、適用範囲及びその反応機構を明らかにすることを目的とした。

これらの研究は次の三種の研究より構成されている。すなわち、

- 1) アルゴンアークプラズマにより誘起される水溶液内反応(1-4章)
- 2) 窒素アルゴン混合プラズマにより誘起される水溶液内反応(5, 6章)
- 3) 燃焼炎により誘起される水溶液内反応(7章)

である。これらの化学反応は化学として新しい型式の反応であると共に化学進化的に見れば宇宙線、太陽風などの高エネルギー粒子の原始水圏への衝突および落雷により誘起される水溶液内化学反応のモデルと考えることができる。これらの研究成果の要旨は次の通りである。

第1章 アルゴンアークプラズマにより誘起されるアミノ酸の反応

種々のアミノ酸の水溶液にアルゴンアークプラズマを吹き込んだ場合水溶液中で強力な又逐次的な酸化反応が進行することを見出し、その経時変化を調べ、反応中間体を検出した。このよう

な強力な又逐次的な酸化反応はプラズマにより水分子が分解することにより生成する水酸ラジカルによるものであると結論した。

第2章 アルゴンアークプラズマにより誘起される芳香環の水酸化反応

アルゴンアークプラズマによる酸化反応の活性種が水酸ラジカルによるものであれば、芳香環の水酸化に於て独特の配向性を示す筈である。芳香環を持つアミノ酸としてフェニルグリシン、フェニルアラニンを経験とし水溶液中で反応を行ったところヒドロキシフェニルグリシン及びチロシンが得られそのオルト、メタ、パラ配向性は水酸ラジカル発生試薬を用いた場合を殆んど同じであった。これらの結果は本反応系内で水酸ラジカルが反応活性種として酸化反応に関与していることを強く示唆している。

第3章 アルゴンアークプラズマにより誘起される脂肪族アミン及びアミノアルコール類の酸化反応

種々の脂肪族アミン及びアミノアルコールを経験として水溶液中で酸化反応を行った。これらの反応は1)メチル基のカルボキシル基への変換、2)酸化的炭素-炭素結合の切断、3)酸化的脱アミノ反応を含む非常に強力な逐次的酸化反応であることが、反応中間体を検出する経時変化を追うことにより明らかにされた。

第4章 イオウを含むアミノ酸のアルゴンアークプラズマ反応

S-メチル-(R)-システイン水溶液を経験とし、これにアルゴンアークプラズマを吹き込むと、イオウ原子が酸化されると共に基質自身も酸化され種々の化合物に変換される。基質のスルフォキシドへの酸化はジアステレオ区別反応であり、生成物の光学純度は11~28%であり、このようなラジカル反応においても立体選択的の反応が進行することが明らかになった。

第5章、6章 アルゴン窒素混合プラズマにより誘起される水溶液内反応

窒素、アルゴン混合プラズマを水中に噴出すると窒素と水との不均化反応により亜硝酸、硝酸と共に還元物であるアンモニアが生成することが確認された。これは熱力学的には殆んど不可能な反応である。又アミノ受容体として有機酸を含む水溶液に上記のプラズマを吹き込むと、アミノ化反応が進行し種々のアミノ酸が生成することが明らかになった。

第7章 燃焼炎により誘起される水溶液内反応

水素又は水素化合物の燃焼炎中には多くのラジカルが含まれていることが知られている。酸水素炎、都市ガス酸素炎、エチレン酸素炎などを有機化合物の水溶液に吹き込むと強力な又逐次的な酸化反応が進行することが明らかになった。アセチレン炎では酸化力が極めて弱くガスの種類によりその化学反応性が異なる。又芳香環への酸化反応は酸化の活性種が水酸ラジカルであることを示している。又ギ酸を用いることにより直接カルボキシル化反応が進行することが明らかにされた。

第8章 種々のプラズマによる鉄(II)イオンの酸化及び鉄(III)イオンの還元反応

種々のプラズマを鉄(II)の水溶液中に吹き込みその酸化還元反応について調べプラズマの種類により種々の酸化反応及び一部還元反応が進行することが確かめられた。

審 査 の 要 旨

本研究に於て用いられた種々のプラズマを基質水溶液に噴出することにより種々の化学反応を進行させることは全く新しい反応型式であり、これらは気相中でのプラズマ反応と異なり、比較的制御された化学反応であり、又反応試薬を加えないきれいな化学反応である。本研究はこのような今までにない反応型式を見出すことにより新しい化学分野を開拓する端緒を開いたものと云うことができる。一方本研究は原始地球上で進行したと考えられる化学反応のモデル実験と見なすことができ化学進化的研究にも貢献することが大であると判断される。

よって、著者は理学博士に学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。