接触グロー放電電解法の有機化合物への応用

原 田 馨*・野 本 正 代*

Application of Contact Glow Discharge Electrolysis to Organic Compounds.

Kaoru HARADA* and Masayo NOMOTO*

Contact glow discharge electrolysis (CGDE) is a type of chemical reaction carried out by means of an electric discharge between an aqueous solution containing various substrates and an electrode in contact with the solution. The primary products of the aqueous solution are hydroxyl and hydrogen radicals which react with the substrates to form substrate radicals. These radicals react with each other to form various secondary products. Dehydrogenation, oxidation, amination, carboxylation and degradation reactions of bioorganic compounds by using CGDE were carried out. The oxidation by CGDE is an extremely strong and clean oxidation process without using any oxidizing agent. The reactions by CGDE are relatively controlled reactions compared with the gas phase discharge reactions. This new type of chemical reaction by CGDE might be applicable to the reactions which could not be carried out in conventional ways.

1. はじめに

放電現象には種々の型があり、その化学への適用は基礎及び応用の両面で興味ある問題を含んでいる。放電化学においては気相反応における反応種の解明及び実用的な面に関心が向けられている^{1,2)}。

放電反応は化学進化の領域においても注目されている^{3,4)}。原始大気モデルとしての還元性混合ガスを用いた S. L. Miller による火花放電の実験により、種々のアミノ酸、有機酸などの生物有機化合物が容易に生成することが明らかになった⁵⁻⁷⁾。放電がこのような化学進化的な反応に利用された一つの理由は、放電現象が原始地球上における雷のモデルと考えられ、また原始地球で考えられる種々のエネルギー^{3,4)}（太陽からの紫外線、粒子線、熱エネルギー、衝撃波、雷など）のうち放電エネルギーが最も容易に実験室内で再現することができる有効なエネルギー源であるからである。

しかしながらこれらの化学進化的な化学反応を含めて、放電反応は一般に気相における化学反応であった。もし種々の基質を含む水溶液を一つの電極としてこれに放電

した場合にどのような化学反応が水溶液中で起こるだろうか？ これは雷が水圏に落ちた場合の水溶液中における化学反応のモデルとも考えることができる。化学進化的な観点から水または水溶液に対するテスラコイルによる高電圧の放電の報告⁸⁻¹⁰⁾があるが、本研究で用いた水溶液に対する放電型式は 400~600 V の電圧と 20~60 mA の直流電流を用いて定常的に放電を行ういわゆる接触グロー放電電解法 (Contact Glow Discharge Electrolysis, CGDE)^{11,12)}である。以後接触グロー放電電解法のことを単に放電と云うことにする。

2. 無機物を含む水溶液への放電

金属イオンを含む水溶液に放電することによる酸化反応は古くから行われている¹³⁾。比較的最近になり Hickling らは液体アンモニア^{14,15)} アンモニア水溶液¹⁶⁾、希硫酸¹⁷⁾に対して放電し、種々の生成物を確認している。すなわち液体アンモニアからはヒドラジンが、アンモニア水からはヒドラジン、ヒドロキシルアミン、過酸化水素、亜硝酸イオンが、また希硫酸の放電では過酸化水素が生成した。これらの放電反応において興味あることは生成物の量が一般の電解反応におけるファラデーの法則で期待される量よりはるかに多く得られることである。たとえば液体アンモニアの放電では反応初期において 2.5 当量/

* 筑波大学化学系 ()

* Department of Chemistry, Tsukuba University ()

F のヒドラジンが生成する。また希硫酸への放電による過酸化水素の生成は1.8~2.5当量/Fである。またこれに Fe^{2+} を加えた場合の放電による酸化で生成する3価の鉄(Fe^{3+})は7~8当量/Fとなる。さらに FeSO_4 の酸素飽和溶液に放電すると Fe^{3+} の生成は12.5当量/Fに増大した。これらの事実は放電反応が電解反応と全く異なる電気化学的反応であることを示している。水溶液に対する放電反応は電極反応のような電荷移動型の反応ではなく、主としてエネルギー移動型の電気化学反応であることを示している。水溶液に対する放電により生じた一個の高エネルギーの陽イオン(H_2O^+ , Ar^+)は電場により加速されて大きなエネルギーを獲得し(~100 eV程度),これが水分子に衝突することにより複数のラジカルを生成する(一次反応)。次いでこれらのラジカルが基質分子と反応して水素引き抜き反応を起すことにより基質の化学反応が進行する(二次反応)¹⁷⁾。水溶液の場合には生成した水酸ラジカル($\cdot\text{OH}$)と水素ラジカル($\cdot\text{H}$)のうち動き易い $\cdot\text{H}$ が基質又は水分子から水素を引き抜いて水素分子となり、残った $\cdot\text{OH}$ と基質ラジカルの反応による酸化反応が進行すると考えられる。

3. 有機化合物水溶液に対する放電

以上のように無機物に対する放電化学は種々の研究が報告されているが、有機化合物水溶液への放電反応の研究はほとんど報告されていない。僅かに Hickling が総説中でギ酸および酢酸の水溶液に放電するとギ酸からはシュウ酸が、また酢酸からはコハク酸およびマロン酸が得られたと報告している¹²⁾のと、またホルムアミドの二量化によるオキサミドの合成の報告があるのみである¹⁸⁾。後者の反応ではホルムアミドの希硫酸水溶液に対して放電することにより2.9~3.1当量/Fの電気効率でオキサミドが生成する。

我々は種々の有機化合物の基質を含む水溶液に対する放電反応がほとんど行われていないことに着目し、これらの化学反応の適用範囲を探りまたその反応機構を明らかにすることを試みた。この種の反応は水圏への落雷または水の存在下における放電により引き起こされる反応のモデルとも考えられ、化学進化的にも興味ある反応である。種々の有機化合物、特に生物有機化合物の放電化学について種々の知見を得たので代表的な化学反応例を紹介する。

4. 実験法および実験装置^{12,19)}

代表的な放電反応の装置を図1に示す。基質1~3 mmolを含む水溶液に対し、白金線を電極として450~

Fig. 1 Apparatus for CGDE^{12,19)}

600 Vの電圧下で30~60 mAの直流電流によりアルゴンガス雰囲気下で攪拌しながら放電を行う。放電により発生する熱は反応容器をドライアイス・メタノール液中に浸し10~20℃に冷却しながら放電反応を行う。

このような条件下で水溶液に対する放電は静かに定常的に起こる。放電反応による生成物は、アミノ酸分析計、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、等速電気泳動法、薄層クロマトグラフィーなどにより分離確認すると共に定量を行った。またIR, UVおよびNMRスペクトルにより同定すると共に、必要な場合には生成物を種々の誘導体に導き、また標準試料を合成して生成物の確認を行った。

5. 脱水素反応

水溶液に放電することにより生成した一次生成物は $\cdot\text{H}$ および OH ラジカルであるが、次いでこれらのラジカ

Fig. 2 Formation of pyrimidines by CGDE²⁰⁾.

Conditions: Substrate 5×10^{-4} mol/20 ml H_2O , 1,200~600 V, 45 mA, 20~25°C, ●: Dihydrouracil, ■: Thymine, ▲: Uracil, ▼: Orotic acid

ルによる基質の水素引き抜き反応が進行すると考えられる。それ故適当な基質を用いると放電による脱水素反応生成物を得ることができるはずである。ジヒドロウラシル (DHU), ジヒドロチミン (DHT), ジヒドロオロチン酸 (DHOA) の水溶液に放電すると脱水素反応が起こり, 核酸塩基であるピリミジン類 (ウラシル, チミン, オロチン酸) を得た²⁰⁾。脱水素反応の経時変化を図2に示す。反応生成物はクロマトグラフィーで分離した後, UVおよびIRスペクトルにより定性定量した。図2のように生成した核酸塩基の収率は約30分で最大(8~15%)になった。

6. β -および γ -アミノ酸の酸化

β -アラニン水溶液に放電すると収率よく(10~25%)グリシンが生成する。また γ -アミノ酪酸水溶液に放電すると β -アラニン(3~9%)およびグリシン(7~17%)が生成する結果を得た²¹⁾。この現象は見かけ上放電により γ -アミノ酪酸および β -アラニンからそれぞれメチレン基

が除かれたように見える。このような現象はグルタミン酸水溶液に放電するとアスパラギン酸(8%)が生成することでも確かめられた。グルタミン酸は α -アミノ酸であるが γ -カルボキシル基から見れば γ -アミノ酸でもある。この γ -アミノ酸に放電することにより1個メチレン基が少ないアスパラギン酸が生成すればこのような反応が一般的に進行すると考えることができる。 β -アラニン水溶液の放電反応の経時変化を詳細に検討することによりこの放電反応の中間体が確認された。グリシンのピークのあとに存在する小さなピークがその中間体のイソセリンである(図3)。すなわち β -アラニンは放電反応によ

Fig. 3 Oxidative degradation of β -alanine by CGDE²¹⁾.

Conditions: β -Ala 0.001 mol/20 ml H_2O , 1,500–600 V, 50 mA, 20°C, 40 min, A: Gly (13.4%), B: i -Ser (3.5%), C: β -Ala (58.9%)

リイソセリンに酸化され, このイソセリンが更に酸化されてグリシンに変換されたと考えられる²²⁾。 β -アラニンの放電反応の経時変化は図4のようである。イソセリンの存在量が小さいのは, このアミノ酸がこのような条件下で反応し易く直ちにグリシンへ酸化されるためであると考えられる。このような β -アラニンの放電反応の経過を明らかにするために, イソセリンを合成し, この水溶液に放電してその経時変化を調べた^{23, 24)}。その結果を図5に示す。反応後1時間でイソセリンの80%は消費されるが同時に約50%のグリシンが生成することが明らかになった。このことはイソセリンが容易に放電反応によりグリシンに変換されることを示している。それ故 β -アラニ

Fig. 4 Time course of oxidative degradation of β -alanine by CGDE²²⁾.

Conditions: Same as in Fig. 3, $\bullet$: β -Ala, $\blacktriangle$: i -Ser, $\blacksquare$: Gly

Fig. 5 Time course of oxidative degradation of isoserine by CGDE²³⁾.

Conditions: i -Ser 0.001 mol/20 ml H_2O , 500–600 V, 50–60 mA, 10–20°C, $\bullet$: i -Ser, $\blacktriangle$: Gly

ンの放電は図6に示すような反応経路でラジカルによる基質の水素引き抜き反応とそれにつく水酸ラジカルの付加により進行すると考えられる。 γ -アミノ酪酸の放電は β -アラニンから予想されるようなオキシ酸を生成する。反応生成物は γ -アミノ酪酸以外に γ -アミノ- β -ヒドロキシ酪酸, γ -アミノ- α -ヒドロキシ酪酸, β -アラニン, イソセリンおよびグリシンであった(図7)。このことは γ -アミノ酪酸の放電による酸化が図8のように規則的にまた段階的に進行していることを示している。

Fig. 8 Pathway of oxidative degradation of γ -aminobutyric acid by CGDE²²⁾ Fig. 6 Reaction pathway of oxidative degradation of β -alanine by CGDE²²⁾. Fig. 7 Oxidative degradation of γ -aminobutyric acid by CGDE²²⁾.

Conditions: $\gamma\text{-NH}_2\text{-BA}$ 0.001 mol/20 ml H_2O , 600–1,500 V, 50 mA, 20°C, 40 min. A: Gly (8.5%), B: $i\text{-Ser}$ (1.5%), C: $\gamma\text{-NH}_2\text{-}\alpha\text{-OH-BA}$ (4.4%), D: $\gamma\text{-NH}_2\text{-}\beta\text{-OH-BA}$ (3.6%), E: $\beta\text{-Ala}$ (6.8%), F: $\gamma\text{-NH}_2\text{-BA}$ (38%)

以上のように放電反応により一見メチレン基が離脱したように見える反応は、ラジカル的脱水素とそれにつづく水酸ラジカルの付加による酸化過程によって説明することができる。ラジカルによる水素の引き抜き反応は正に荷電した窒素原子から遠い炭素上で起こっていることがわかる。このように水溶液の放電反応は気相における放電反応と異なり、反応がある程度規制されて進行する一種のラジカル反応であることを示している。

更に種々のオキシアミノ酸に放電し^{23,24)}、この酸化的分解機構を検討した。これらの酸化的分解反応は何れもアミノ基から遠い炭素上の水素が引き抜かれ、次いで水酸ラジカルによりヒドロキシ化される反応が次々と起こり最終的に C-C 結合が開裂し炭素数の少ないアミノ酸に変換されることが明らかになった。水酸基の結合した炭素は酸化され易く容易にカルボン酸に酸化される。放電による酸化過程をしらべるために用いたオキシアミノ

酸にはイソセリン以外に γ -アミノ- α -ヒドロキシ酪酸、 γ -アミノ- β -ヒドロキシ酪酸、 β -アミノ- α -ヒドロキシ酪酸、セリン、ホモセリンなどがある^{23,24)}。

7. アミンの酸化

上述の水溶液放電反応においてメチレン基が酸化されることが明らかになった。それでは化学的に極めて安定なアルキル基がこの放電反応において酸化されるであろうか？ 反応生成物の確認が容易であるように、エチルアミンおよびプロピルアミンの酸性 (pH 2.8) および塩基性 (pH 12.1) 水溶液に放電してアミン類の酸化生成物を調べた²⁵⁾。それぞれのアミンからは対応するヒドロキシルアミンとアミノ酸が得られ、それらの収量は酸性条件下の方が高い。この反応もまた水素引き抜き反応と酸化により進行していることを示している。反応の経時変化は図 9 のようであり、アミンはまず酸化されてアミノアル

Fig. 9 Time course of oxidative degradation of ethylamine by CGDE²⁵⁾.

Conditions: a: pH 2.8; b: pH 12.1, EtNH_2 0.001 mol/20 ml H_2O , 500–600 V, 30 mA, 10–20°C, ●: EtNH_2 , ○: 1- NH_2 -2- EtOH (including NH_3), ■: Gly

コールとなり、次いでアルコール部分が酸化されてアミノ酸に変換される。酸性条件下におけるエチルアミンの

酸化では、グリシンの収率は約10%であるが、塩基性条件下では約1%に過ぎない。これは塩基性の条件下ではアミノ基が酸化されるからである。このようなアルキルアミンの直接酸化は一般の有機化学酸化反応では不可能な反応であり、放電反応の特殊な酸化作用を示している。

8. アミノアルコールの酸化²⁶⁾

β -および γ -アミノ酸の酸化反応の中間体としてオキシアミノ酸が生成し、またアミン類の酸化反応の中間体としてアミノアルコールが生成した。それ故アミノアルコールの放電による酸化反応により相当するアミノ酸にまで酸化される²⁶⁾。図10は2-アミノエタノールの放電による酸化の経時変化を示している。グリシンの収率は43%に達する。酸性条件下でのアミノアルコールの減衰が30%程度で止まっているのは副生するアンモニアが出発物質と共存し、これをアミノ酸分析計で分離できないためである。一方塩基性条件下ではアミノ基が酸化されるためグリシンの収率は1%程度である。

9. 直接アミノ化反応

酢酸、プロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、コハク酸無水物、コハク酸イミドなどの脂肪族カルボン酸またはその誘導体のアンモニア水溶液に放電を行うとこれらのカルボン酸を直接アミノ化することができる^{19, 27)}。

Fig. 10 Time course of oxidative degradation of 1-amino-2-ethanol by CGDE²⁶⁾.

Conditions: a, pH 2.5; b, pH 12.1 1-NH₂-2-EtOH 0.001 mol / 20 ml H₂O, 500–600 V, 30 mA, 20°C, ●: 1-NH₂-2-EtOH (including NH₃), ■: Gly

たとえばプロピオン酸のアミノ化反応生成物のアミノ酸分析の結果を図11に示す。主生成物はアラニン(6.9%), β -アラニン(5.3%), グリシン, セリンなどでありプロピオン酸の骨格を保持したアミノ酸の収率は13%以上になる。コハク酸, グルタル酸からもアスパラギン酸, グルタミン酸などが生成する。これらの反応は最適条件を探すことにより特殊なアミノ化反応に利用できる可能性がある。

Fig. 11 Direct amination of propionic acid by CGDE²⁷⁾.

Conditions: Propionic acid 0.005 mol / 25 ml H₂O, 450–600 V, 75 mA, 15°C, 3 hr, A, B, F: Unknown, C: Ser, D: Gly, E: Ala (6.9%), G: β -Ala (5.3%)

不飽和脂肪酸のアンモニア水溶液に放電するとアミノ化と同時にヒドロキシ化が起こり種々のオキシアミノ酸が生成する²⁸⁾。図12にアクリル酸のアンモニア水溶液に放電した結果を示す。主生成物はアラニン(2.6%), β -アラニン(1.8%), セリン(3.1%), イソセリン(2.1%)であった。マレイン酸のアンモニア水溶液に放電するとアスパラギン酸(4.4%)と共にエリスロ- β -ヒドロキシアスパラギン酸(3.2%), スレオ- β -ヒドロキシアスパラギン酸(2.8%)などのオキシアミノ酸が生成する。

同様に種々の脂肪族ニトリル²⁸⁾のアンモニア水溶液に放電し、これを加水分解することによりアミノ酸が生成

Fig. 12 Formation of amino acids from acrylic acid and ammonia by CGDE²⁸⁾.

Conditions: 0.005 mol acrylic acid/conc NH_3 aq 15 ml, 400–600 V, 50–60 mA, 10–15°C, 1 hr, A: Asp, B: Thr, C: Ser (3.1%), D: Glu, E: Gly, F: Ala (2.6%), G: α -NH₂-BA, H: β -Ala (1.8%)

するが、この場合には α - β 結合が切断し易く主生成物はグリシンであった。

10. 直接カルボキシル化反応

上に述べた直接アミノ化と同様に、脂肪族化合物のギ酸水溶液に放電することにより直接カルボキシル化することができる。たとえばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピロリジン、アラニン、 β -アラニン、 α -アミノ酪酸等の化合物をギ酸またはホルムアミド水溶液に溶解しこれに放電することにより直接カルボキシル化が起り種々のアミノ酸類を生成する^{19,29,30)}。図13はエチルアミンのギ酸によるカルボキシル化の1例を示す。主生成物はグリシン(1.3%)、アラニン(2.6%)および β -アラニン(4.3%)であった。また他のアミンからも同様に種々のアミノ酸が得られ、放電による直接カルボ

Fig. 13 Direct carboxylation of ethylamine by CGDE²⁹⁾.

Conditions: 0.0025 mol EtNH_2 /20% HCOOH 20 ml, 450–500 V, 50–60 mA, 10°C, 2 hr, E: Asp, F: Ser, G: Gly (1.3%), H: Ala (2.6%), K: β -Ala (4.3%)

キシル化が一般的に進行することが確認された。これらのカルボキシル化はいずれも最適条件下でのものではなく収率の点では改善の余地がある。

ギ酸またはホルムアミドの代わりにシアン化ナトリウムを用いて放電し、生成物を加水分解するとアミノ酸が生成する³¹⁾。たとえばエチルアミンとシアン化ナトリウムからの主生成物はグリシン(6.7%)、アラニン(3.9%)、 β -アラニン(0.3%)、セリン(0.3%)、アスパラギン酸(0.1%)であり、放電反応によりまずニトリル化が進行していることを示している。この場合も α - β 結合が開裂したグリシンが最高の収率を示しているが、これは生成したニトリルの α - β 結合が放電により切断され易いためであると考えられる。

脂肪族アミンとギ酸の酸性(pH 2.8)、および塩基性(pH 12.5)水溶液に放電することによりカルボキシル化を行い、このカルボキシル化反応の配向性を検討した³²⁾。この結果、アミンの窒素の荷電状態がカルボキシル化の配向性を支配していることが明らかになった(表1)。たとえばプロピルアミンのカルボキシル化においては酸性では α -アミノ酸(0.9%)よりも β -アミノ酸(9.8%)および γ -アミノ酸(8.1%)の生成量が多く、塩基性では逆に α -アミノ酸(1.1%)が β -アミノ酸(1.2%)および γ -アミノ酸(0.4%)と比較して増大する。放電によるカルボキシル化反応は放電により1次的に生成した $\cdot\text{H}$ または $\cdot\text{OH}$ によりギ酸からギ酸ラジカル $\cdot\text{COOH}$ が生成する。一方アミンはpH 2.8ではほぼ100%プロトン化しているので正に荷電した窒素原子の電子吸引性のため、窒素原子と結合した α -炭素原子の電子密度は希薄となり、親電的な性質を持つラジカルによる基質からの水素の引き抜き反応は荷電した窒素電子から遠い β または γ 位において進行する。このようにして生成した基質の β -および γ -ラジカルはギ酸ラジカルと反応して、 β -および γ -アミノ酸を生成する。すなわち β -アミノ酸の生成は水素引き抜きによる基質の β -および γ -ラジカルの生成し易さに支配されていると考えられる。一方塩基性条件下では窒素原子は荷電しておらず酸性におけるような強い配向性は無く、 α -, β -, γ -炭素からそれぞれ水素が引き抜かれ α -, β -, γ -アミノ酸を生成する。一方塩基性条件下ではアミノ基に正電荷が無いために水酸ラジカルによるアミノ基の酸化が急速に進行するのでアミノ基が消滅し生成するアミノ酸の収率は著しく低下している。

11. 単体炭素

図1の反応装置の白金陽極を炭素棒に代えた装置を用い、アンモニア水に対して放電した後、反応液を封管で加熱後、塩酸で加水分解すると少量のアミノ酸が生成する(図14)³³⁾。生成したグリシンは誘導体に導き種々のクロマトグラフィーで確認された。炭素電極の減少量が

Table 1 Orientation of carboxylation by CGDE³²⁾.

Starting material	pH	Product (%)		
		α	β	γ
CH ₃ NH ₂	2.8	Gly 0.7	—	—
	12.4	4.6	—	—
CH ₃ CH ₂ NH ₂	2.8	Ala 1.5	β -Ala 3.1	—
	12.4	3.1	0.6	—
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	2.8	α -NH ₂ -Bu 0.9	α -Me- β -Ala 9.8	γ -NH ₂ -Bu 8.1
	12.4	1.1	1.2	0.4
2.8	Pro 1.8	β -Pro 7.4	—
	12.4	2.1	0.4	—
2.8	Pipecolic acid 0.8	Nipecotic acid 2.9	Isonipecotic acid 4.3
	12.4	0.5	0	0

Substrate 0.005 mol / 1.5 N-HCOOH or HCOONa 20ml, 500~600 V, 45 mA, 10~20°C, 1 hr

Fig. 14 Formation of amino acid from elemental carbon by CGDE³³⁾.

a: Control experiment, b: CGDE, 600–1,200 V, 60 mA, 35 min, A: Urea (6.1×10^{-7} mol), B: Asp (1×10^{-9} mol), C: Thr (1×10^{-9} mol), D: Ser (8×10^{-10} mol), E: Glu (5×10^{-10} mol), F: Gly (4.5×10^{-8} mol), G: Ala (1×10^{-9} mol), H: Unknown, ∇ : Buffer change

ら、その0.2%がアミノ酸に変換されたことがわかる。この反応では生成したC₁ラジカルがアンモニアと反応してシアンラジカルまたはシアン化水素となりこのシアン化水素のオリゴマーが加水分解されてアミノ酸に変換されたと考えられる。

12. 炭酸水素アンモニウム、ギ酸アンモニウム³⁴⁾

炭酸水素アンモニウムおよびギ酸アンモニウムを含むアンモニア水溶液に放電した後、濃縮し酸加水分解するとアミノ酸が生成する。2時間の反応で前者からは0.001%、後者からは0.03%のグリシンが得られ、同じ条件下

で放電を行わずに処理したコントロール実験と比較してアミノ酸の生成量は明らかに有意であった。

13. アルコール、アルデヒド、カルボン酸^{35,36)}

以上の放電反応においては分析上の容易さなどのためにアミノ酸類を用いて種々の放電反応を調べた。しかしアミノ酸の放電反応では窒素を含まない含酸素化合物も生成する。このような放電反応生成物の全体的な経時変化についていくつかの化合物について調べられている。たとえばアラニンからはグリシン、セリン、アミノマロン酸などのアミノ酸が生成すると共にギ酸、シュウ酸、酢酸、グリコール酸、ピルビン酸、乳酸などの有機酸類が生成する³⁶⁾。これらの含酸素化合物の放電による酸化反応過程を更に明らかにするためにまずエチルアルコール水溶液の放電酸化を試みた。図15に示すように反応の進行に伴い反応液のpHが低下して遂に一定となる(pH 2.3)と共に滴定可能な酸性グループの量が急激に増大して一つの極大値に達した後減少する。この現象はエチルアルコールが酸化されてカルボン酸になることにより低いpHを与え、また生成したカルボン酸の量が極大に達した後更に酸化されて炭酸ガスになって反応系外に出るために滴定可能な酸性グループの量が時間と共に減少すると考えられる。アルコールの放電酸化の経時変化を等速電気泳動法で調べ反応液中に酢酸、グリコール

Fig. 15 Time course of acid formation from ethanol by CGDE³⁵⁾.

Conditions: 0.1 M EtOH 25 ml, ●: Acid concentration, ■: pH of the reaction mixture

Fig. 16 Time course of oxidation of ethanol by CGDE³⁵⁾.

Conditions: 0.1 M EtOH 20 ml, ●: Acetic acid, ▲: Formic acid, ■: Glycolic acid, ▼: Lactic acid, ○: Oxalic acid, △: Pyruvic acid, □: Glyoxylic acid

Fig. 17 Oxidation pathway of ethanol by CGDE³⁵⁾.

酸、グリオキサル、シュウ酸、ギ酸のほかにエチルアルコールがカルボキシル化されて生じた乳酸およびその酸化生成物であるピルビン酸が存在することが明らかになった(図16)³⁵⁾。それ故アルコールの放電酸化は図17のような径路で進行すると考えられる。同様に種々のカルボン酸類、アルデヒド類の放電酸化が進行することがこれらの酸化反応の経時変化から明らかになった。

14. 高分子に対する放電

高分子物質に対する放射線照射はその物性との関連で多くの研究がなされている。ここでは高分子水溶液に放電した場合に起こる化学的、物質的变化についての例を述べる。

アラニン水溶液をギ酸の存在下に放電するとアスパラギン酸が生成するが、ポリ-DL-アラニン(重合度120)水溶液をギ酸と共に放電した後透析し、これを加水分解した³⁷⁾。アミノ酸分析の結果ポリマーのアラニン残基がカルボキシル化されたアスパラギン酸残基と共に、水酸化されたセリン残基が生成していることがわかった。透析したポリマーの赤外吸収スペクトルは新たなカルボキシル基の吸収を示している。放電により修飾されたポリアミノ酸の組成は次のようであった(14%のギ酸中で放電1時間)、アスパラギン酸(8.2%)、スレオニン(0.6%)、セリン(4.0%)、グルタミン酸(2.1%)、グリシン(6.9%)、アラニン(77.3%)。このようにポリアミノ酸のアミノ酸残基の20%以上が他のアミノ酸に修飾されることが明らかになった。

この放電法は一つの新らしいポリマーの修飾法であると共に、また化学進化的な観点からも原始タンパク質生成の一つの可能性として興味ある反応である。

水溶液への放電は強力な酸化作用を伴うので高分子鎖は切断される。ポリアクリルアミド³⁸⁾とポリエチレングリコール水溶液³⁹⁾に放電を行いその分子量分布の変化を調べた。放電による分解では分子鎖の切断により全体の分子量分布が低分子領域に広がるのではなく、最初の分子量を持つ未分解高分子が長い反応時間にわたり系内に残存している現象が観察された。このような結果はオゾンによるポリマーの分解と異なり、放電分解における特異的な現象と考えられる。またポリエチレングリコールの放電分解生成物はオゾン分解生成物(ギ酸エステル、エチレングリコール、ジエチレングリコール)と異なり種々のカルボン酸やアルデヒドであった。

おわりに

以上のように有機化合物の水溶液に対する放電は、水圏への落雷により引き起こされる水溶液反応のモデルと考えることができる。それ故放電反応は一種のプラズマ化学であると共に水溶液におけるラジカル反応でもある。これらの反応は気相における放電化学に比較すればある程度制御された反応であり、合成にも利用できる可能性がある。放電反応はまず水の解離により生じた水素ラジカルと水酸ラジカルによりはじまり、基質からの水素の引き抜きにより生成した基質ラジカルの反応により進行する。特に放電による酸化反応は特徴的である。これは水素の引き抜きと水酸ラジカルの付加により段階的に進行する酸化剤を用いない極めて強力な酸化反応であり、放電を続ける限り酸化反応が進行する。それ故この放電は水処理⁴⁰⁾、殺菌にも利用できるだろう。放電反応は一つの新しい化学反応型式であり、本総説で述べた反応以外にも種々の分野における応用が可能と考えられる。

(昭和57年2月17日受理)

文 献

- 1) 早川保昌, 松本 修, “プラズマ化学とその応用”(1971), 掌華房
- 2) H. Suhr, “Techniques and Application of Plasma Chemistry”, (J.R. Hollahan, A.T. Bell ed.), p 57 (1974)
- 3) 原田 馨, 化学進化-生命の起源の化学的基礎, (1971), 共立出版
- 4) S.L. Miller, L.E. Orgel, “The Origins of Life on the Earth”, (1974), 野田春彦訳「生命の起源」, (1975), 培風館
- 5) S.L. Miller, *Science*, **117**, 528 (1953)
- 6) S.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2351 (1955)
- 7) D. Ring, Y. Wolman, N. Friedmann, S.L. Miller, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **69**, 765 (1972)
- 8) G.D. Steinman, H.A. Lillevik, *Arch. Biochem. Biophys.*, **105**, 303 (1964)
- 9) G. Steinman, *Science*, **154**, 1344 (1966)
- 10) 海老沢一, 三義英一, 白井恒雄, 柳沢三郎, 日化誌, **1979**, 1304
- 11) A. Hickling, M.D. Ingram, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 783
- 12) A. Hickling, “Modern Aspects of Electrochemistry”, (J.O'M. Bockris, B.E. Cornway ed.) No. 6, p 329 (1971)
- 13) A.R. Denaro, A. Hickling, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 265 (1958)
- 14) A. Hickling, G.R. Newns, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 368
- 15) A. Hickling, G.R. Newns, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5177, 5186
- 16) G.A. Mazzocchin, F. Magno, G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, **45**, 471 (1973)
- 17) A. Hickling, M.D. Ingram, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 65 (1964)
- 18) E.H. Brown, W.D. Wilhide, K.L. Elmore, *J. Org. Chem.*, **27**, 3698 (1962)
- 19) K. Harada, “The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry” (K. Dose, S.W. Fox, G. A. Deborin, T.E. Pavlouskaya ed.), p 183 (1974)
- 20) K. Harada, J. Terasawa, S. Suzuki, *Naturwiss.*, **65**, 259 (1978)
- 21) S. Suzuki, M. Tamura, J. Terasawa, K. Harada, *Bioorg. Chem.*, **7**, 111 (1978)
- 22) K. Harada, J. Terasawa, *Chem. Lett.*, **1980**, 441
- 23) K. Harada, J. Terasawa, *ibid.*, **1980**, 1545
- 24) K. Harada, J. Terasawa, H. Gunji, “Origin of Life”, (Y. Wolman ed.), p 173 (1981)
- 25) K. Harada, M.M. Nomoto, H. Gunji, *Tetrahedron, Lett.*, **22**, 769 (1981)
- 26) 鈴木 令, 郡司広美, 野本正代, 野本信也, 原田 馨 *Viva Origino*, **9**, 72 (1981)
- 27) K. Harada, T. Iwasaki, *Nature*, **250**, 426 (1974)
- 28) K. Harada, S. Suzuki, H. Ishida, *Experientia*, **34**, 17 (1978)
- 29) K. Harada, T. Iwasaki, *Chem. Lett.*, **1975**, 185
- 30) K. Harada, S. Suzuki, H. Ishida, M. Matsuyama, M. Tamura, “Origin of Life” (H. Noda ed.), p 141 (1978)
- 31) K. Harada, S. Suzuki, H. Ishida, *BioSystems*, **10**, 247 (1978)
- 32) J. Terasawa, K. Harada, *Chem. Lett.*, **1980**, 73
- 33) K. Harada, S. Suzuki, *Nature*, **266**, 275 (1977)
- 34) K. Harada, S. Suzuki, *Naturwiss.*, **64**, 484 (1977)
- 35) 鈴木 令, 野本信也, 原田 馨, 日本化学会第43春季年会講演予稿集Ⅱ p 673 (1981)
- 36) 山田 篤, 野本信也, 原田 馨, 日本化学会第45春季年会発表予定 (1982)
- 37) M.M. Nomoto, F. Sakai, K. Harada, *Polymer Bull.*, **5**, 451 (1981)
- 38) E. Kokufuta, S. Fujii, H. Ishibashi, H. Yokoi, K. Harada, I. Nakamura, *Polymer Bull.*, **3**, 173 (1980)
- 39) 国府田 悦男, 藤井 進, 紫崎高実, 原田 馨, 中村以正, 高分子学会予稿集, **30** (No5), 924 (1981)
- 40) W.L. Hudson, *Am. Inst. Chem. Eng.*, **75**, 80 (1979)