

# 放電プラズマを用いた希薄有機溶液の酸化

広瀬洋一\*<sup>1</sup>、片平裕己\*<sup>2</sup>、佐藤幸生\*<sup>3</sup>、西本俊\*<sup>3</sup>

## Oxidation of Dilute Organic Solutions Using Discharge Plasma

by

Yoichi HIROSE\*<sup>1</sup>, Yuki KATAHIRA\*<sup>2</sup>, Yukio SATOU\*<sup>3</sup>, and Shun NISHIMOTO\*<sup>3</sup>

( Received on March 26, 2009 & accepted on May 25, 2009 )

### Abstract

The vapor of dilute organic solutions was oxidized using discharge plasma. The utilized organic solutions were ethanol and acetone. The concentration of dilute organic solutions ranged from 0.05 to 0.0005 mol/l. The pH of dilute organic solutions rapidly decreased from 7 to 4 after five minutes. The pH value was measured by digital pH meter and methyl red reagent. The several radicals in the discharge plasma were identified by a multi-channel spectrometer. The acetone molecules were decomposed, excited, and oxidized by high-energy electrons in the discharge plasma. The concept of the oxidation phenomena is proposed in detail.

**Keywords:** Dilute organic solution, Discharge plasma, Oxidation, pH value, Emission spectrum, Radical reaction

## 1 章 緒言

アミノ酸は、生命誕生の鍵を握っており、アミノ酸生成のメカニズムを知ることは、生命誕生の謎を解き明かす重要な研究である。アミノ酸生成の研究は、古くから行われており、特にロシア人科学者である A. I. オパーリン、アメリカ人科学者の S. L. ミラーの研究・実験が有名である<sup>1-3)</sup>。オパーリンの想像した生命誕生の流れは、原始地球の大気であると推定したメタン (CH<sub>4</sub>)、水素 (H<sub>2</sub>)、水蒸気 (H<sub>2</sub>O)、アンモニア (NH<sub>3</sub>) に紫外線や稲妻のエネルギーが与えられることによってアミノ酸が生成され、それが海に落下し、海の中で生命が誕生するというものである。このオパーリンの仮説を証明したのがミラーであり、彼は原始地球の環境を再現した大気に火花放電(自然界では稲妻のエネルギーに対応)を用いて反応させることにより、アミノ酸が生成することを確認した。

アミノ酸の生成には、有機物の存在とアンモニアのような窒素源が必要である。ミラーの実験も同様に、原始地球の大気の組成から火花放電を使って有機物を作り、その代表例として有機物はアルデヒド(例えばホルムアルデヒド)、カルボン酸(例えばギ酸、酢酸)などが報告されている。

そして、有機物の濃度は 0.01~0.0001 (mol/l) であると推定される。

ところで、我々のグループは、熱 (1000℃) や高周波高電圧プラズマ (周波数 20kHz、電圧 30kV) を用いて、有機物であるエタノール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) や窒素源であるアンモニアから、アミノ酸生成を行い、その実験条件、アミノ酸の評価、そして、生成メカニズムの検討を行ってきた<sup>4, 5)</sup>。生成したアミノ酸は、グリシン、L-アラニン、L-チロシンであった。しかし、生命が誕生したといわれる約 36 億年前の原始地球の大気には、有機物は高濃度では存在せず、希薄な濃度の有機物であったと推定されており<sup>6, 7)</sup>、先に述べたミラーの実験結果も生成した有機物濃度は希薄であることを支持している。先の我々の研究では確かにアミノ酸の生成に成功したが、ほぼ 100% の高濃度の有機溶液を用いているため、原始地球の環境を再現した実験にはなっていないと考えられる。

そこで、本研究では、希薄な有機物(ここではエタノールとアセトン (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)、濃度 0.0001~1mol/l) の蒸気に稲妻に似せた放電プラズマを印加し、プラズマ中で起こる化学反応と反応メカニズムを検討する目的で実験を行った。具体的には、有機物の蒸気の酸化を測定することである。その理由は、アミノ酸はカルボン酸(COOH 基)とアミノ基(NH<sub>2</sub>)で構成されており、アミノ酸生成にはカルボン酸の存在が必要であり、その意味で有機物の蒸気の酸化を確認することは重要な研究と位置づけられる。

次に、本研究の構成である実験、検討事項、結論までの流れを示す。

\* 1 電気電子工学科 教授

\* 2 工学部 電気電子工学科

\* 3 電子情報学部 エレクトロニクス学科

- ①実験装置の構成と実験条件。
- ②プラズマの放電時間と希薄有機溶液の pH 値の関係。
- ③放電開始 20 分後の希薄有機溶液の pH 値と希薄有機溶液の濃度の関係。
- ④プラズマ放電を発生させるための電極材料の検討。  
希薄有機溶液の蒸気に放電させると、有機物の分子が分解・励起されながら酸化していく。そこで、酸化メカニズムを知るために、
- ⑤プラズマの発光スペクトル (200~800nm の光) とプラズマ中に存在するラジカル (活性種) の測定から酸化メカニズムの検討を行い、モデル図を提案した。
- ⑥上の結果をまとめ、結論とした。

## 2章 実験方法

使用した有機溶液は、エタノール ( $C_2H_5OH$ 、分子量 46、濃度 99.8%)、アセトン ( $CH_3COCH_3$ 、分子量 58、濃度 99.0%) の 2 種類である。エタノール、アセトンを用いた理由は、原始地球の大気に存在していたかは分かっていないが、有機物としてよく知られており、入手容易で、安価なためである。これらの有機溶液を純水に入れ、0.0001~1 (mol/l) の濃度にして、目的の希薄溶液とした。

次に、本研究で用いた実験構成を図 1 に示す。プラズマ放電装置は、周波数 20kHz、電圧 30kV のテスラコイル (聖電工業、TSL-50) を用い、出力は、約 7.5W であった。この値は入力電力 75W の 10% と計算した。ガラス管内の気体の排気にはアスピレーターを用いた。石英ガラス管を用い、寸法は外径 33mm、長さ 200mm である。電極材料は種とし

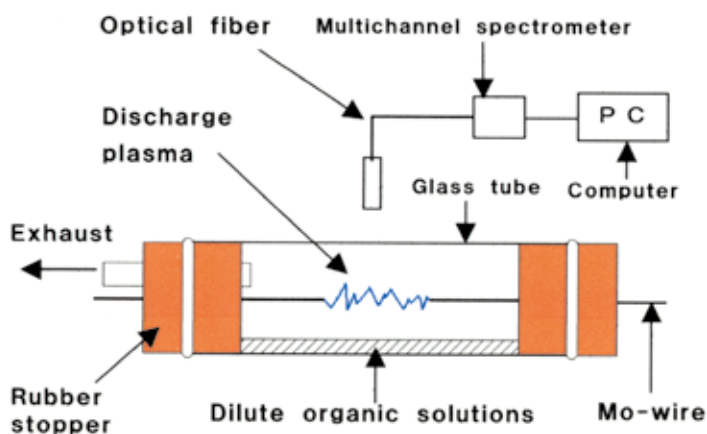


Fig.1 Schematic illustration of the experimental apparatus.

てモリブデン線 (Mo) を用い、電極材料の材質を検討するため、鉄 (Fe)、銅 (Cu) も使用した。

放電前後の希薄有機溶液の pH 値の測定には、デジタル pH メーター (東亜ディーケーケー、WM-22EP) を用いた。なお、pH 値が約 4.4 になると赤色、そして pH 値が約 6.2 になると黄色の発色を示すメチルレッドも同時に使用した。放電プラズマの発光スペクトルの測定には、測定波長領域 200nm~850nm、分解能 1nm、受光素子 CCD の分光器 (オーシャンオプティクス製、S2000) を用いた。

次に実験手順を示す。まず、有機溶液に純水を加え、濃度を下げて作った希薄有機溶液 20ml をガラス管内に入れる。次にアスピレーターでガラス管内を減圧させ、管内の空気を排気し、と同時にガラス管内は希薄有機溶液の蒸気で満たされる。この状態で、両電極間に高電圧を印加し、プラズマ放電を発生させ、希薄有機溶液の蒸気中の分子にエネルギーを与え、分解や励起を起こさせる。そして、プラズマ中での化学反応のメカニズム (ラジカル反応など) を検討するために、発光スペクトルの計測を行った。

## 3章 実験結果及び検討

### 3-1 希薄有機溶液の蒸気の放電

希薄有機溶液の蒸気に放電を行い、プラズマの様子を確認した。ここでは、アセトン 0.01 (mol/l) の蒸気に放電を行った写真を図 2 (a)、(b) に示す。同図 (a) は放電直後の反応時間 0 分、同図 (b) は反応 15 分後のプラズマの写真である。

図 2 の写真を見ると明らかなように、プラズマは発色を伴っている。放電直後である反応時間 0 分のプラズマは薄い青紫色 (violet) であったが、時間が経過するにつれてプラズマの色が変化していき、反応時間 15 分以上になると赤紫色 (pink) となった。この赤紫色のプラズマ放電は純水 ( $H_2O$ ) のみの放電と同じであることを、我々が行った関連実験で確認している。したがって、反応時間 15 分以上になるとガラス管内の蒸気は純水のみで、有機物はほとんど存在していないと思われる。すなわち、有機物の蒸気は、アスピレーターによりほぼ完全に排気されたと考えられる。

以上のことから、0.01 (mol/l) という希薄有機溶液にも関わらず、放電直後にはごく微量の蒸気としてガラス管内に存在していることが放電の色 (薄い青紫色) によって確認できる。なお、放電は電極先端からだけでなく、電極全体からも放電している。

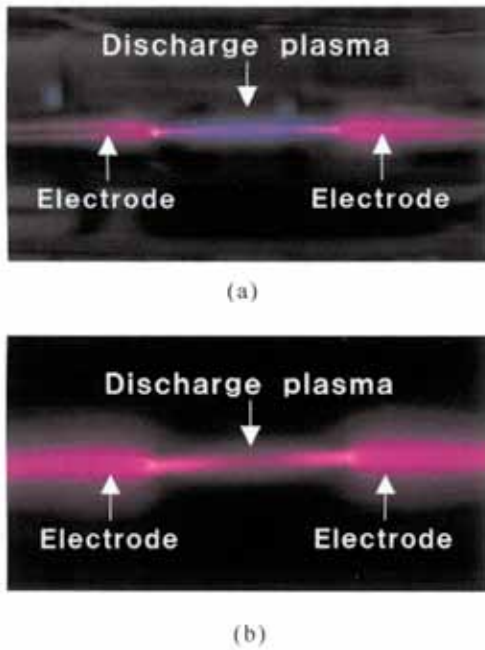


Fig.2 Pictures of discharge plasma of acetone vapor ( 0.01mol/l ).  
 (a) Reaction time : 0 min.  
 (b) Reaction time : 15 min.

### 3-2 反応時間に対する希薄有機溶液のpH値の関係

普通の希薄濃度と思われる  $1.7 \times 10^{-1}$  (mol/l) とかなり希薄な  $1.7 \times 10^{-3}$  (mol/l) の有機溶液の蒸気中でプラズマ放電を 20 分間行い、有機溶液の pH を測定した。図 3 (a) にエタノール、図 3 (b) にアセトンの結果をそれぞれ示す。

図 3 (a)、(b) から分かるように反応前は中性で pH は 7 を示しているが、特に、初めの 5 分間で pH 値は急激に減少し、約 4.5~5 になった。その後、20 分まで放電を続けたが、pH 値はほぼ一定の約 4~4.5 と若干の減少を示した。すなわち、約 5 分間の放電で希薄有機溶液はほぼ酸化されていることが分かる。当初、高い濃度（ここでは 0.1mol/l）の方が強く酸化されると推定していたが、興味深いことに実験結果は 100 倍も希薄な濃度（0.001mol/l）でも酸化の程度は同じであることが分かった。この有機溶液が酸化される原因については次の 4 章で説明する。

### 3-3 希薄有機溶液の濃度に対する希薄有機溶液のpH値の関係

3-2 で希薄有機水溶液の酸化実験を行った。希薄有機溶液の濃度が約 0.001 (mol/l) の水溶液に放電を行うと、pH 値が 4 まで減少した。これを受け

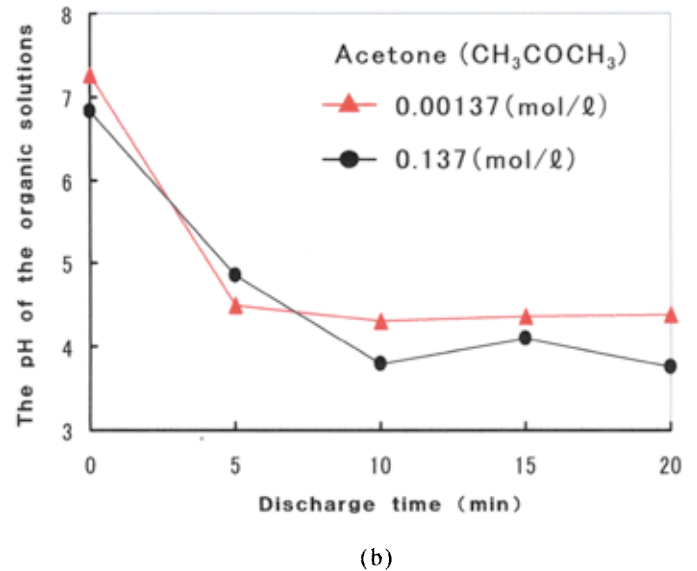
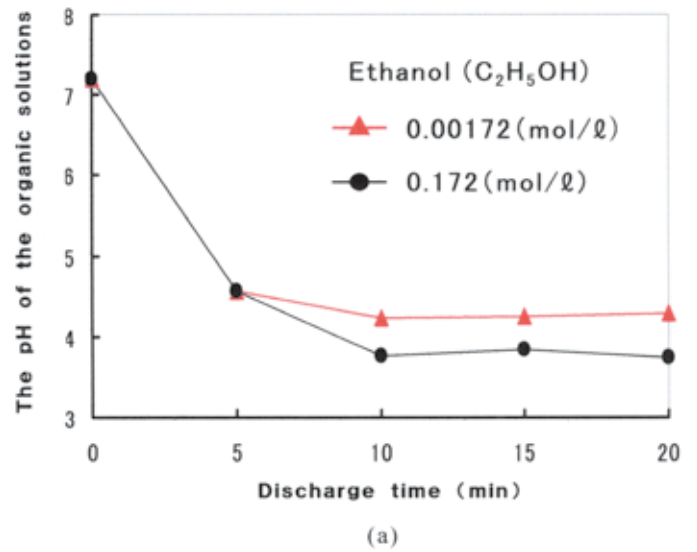
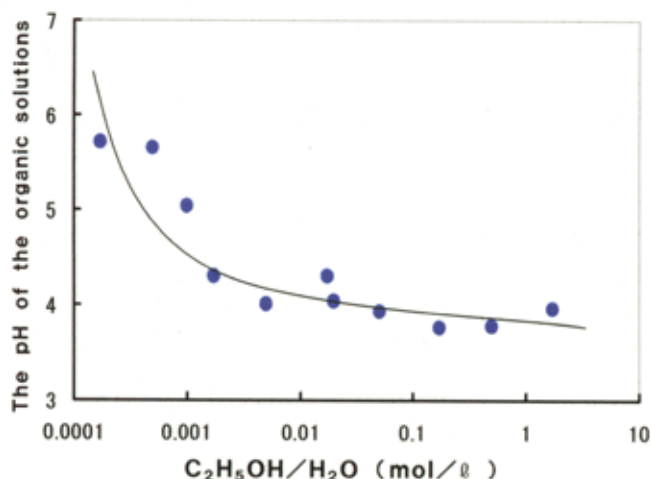


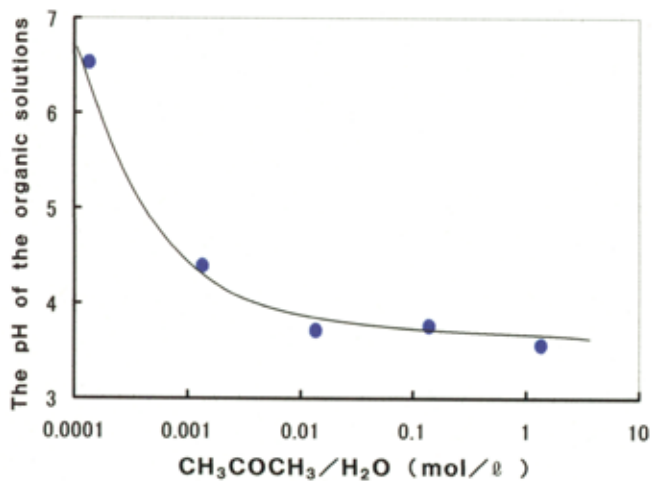
Fig.3 Relationship between discharge time and the pH value of the dilute organic solutions.  
 (a) Dilute ethanol solution  
 (b) Dilute acetone solution

て、エタノール溶液の濃度を 0.0001~1 (mol/l) まで濃度を  $10^4$  倍変化させ、その蒸気中に 20 分間の放電を行い、溶液の pH 値を測定した。図 4 (a) にエタノール、図 4 (b) にアセトンの濃度に対する希薄有機溶液の pH 値をそれぞれ示す。

図 4 (a)、(b) のそれぞれから分かるように、希薄にも関わらず溶液が酸化されることが確認できた。エタノールの場合は、濃度 0.01 (mol/l) では pH 値が 4.2 に、一方、さらに希薄な 0.001 (mol/l) でも pH 値は、4.7 まで減少した。また、アセトンの場合には結果もほぼ同様であり、濃度 0.01 (mol/l)



(a)



(b)

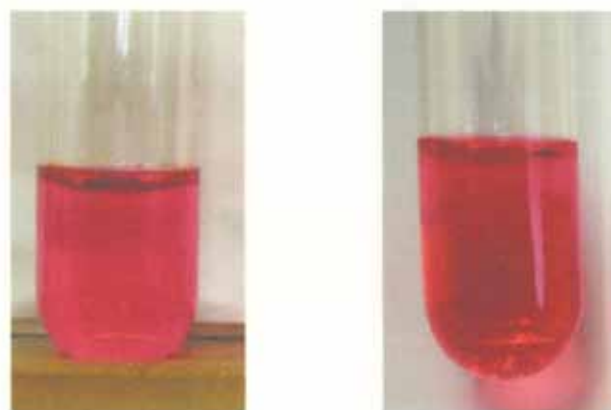
Fig.4 Relationship between concentration of organic solutions and pH value of dilute organic solutions after 20 minutes on applied plasma.

(a) Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

(b) Acetone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)

では pH 値が 3.9 に、さらに希薄な 0.001 (mol/l) では 4.6 まで減少した。しかしながら、0.0002 (mol/l) のような、非常に薄い濃度になると、pH 値は 5.8 ~ 6.5 を示し、あまり酸化されないことが分かった。

デジタル pH メーターで測定した結果、エタノール 0.0017 (mol/l) では pH 4.3、アセトン 0.0137 (mol/l) では pH 3.7 であったが、この正しさをチェックするためにメチルレッド試薬の発色から酸化の程度を測定した。図 5 (a) に、エタノール 0.0017 (mol/l)、同図 (b) に、アセトン 0.0137 (mol/l) の結果をそれぞれ示す。



(a)

(b)

Fig.5 The color of dilute organic solutions using methyl red reagent.

(a) Dilute ethanol solution

( 0.0017 mol/l )

(b) Dilute acetone solution

( 0.0137 mol/l )

エタノール、アセトンの両方とも赤色に発色し、希薄有機溶液の pH 値が 4.4 以下であることが分かった。したがって、pH メーター及びメチルレッド試薬の 2 つの測定は同じ結果を示したので、放電により希薄有機溶液は酸化されることが明らかとなった。

なお、プラズマ放電を行わず、常温で 20 分間希薄有機溶液を放置させた場合、pH は 7 から約 6.5 まで減少したが、これは空気中の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) が有機溶液に溶解込み酸性を示したもので、よく知られている現象である<sup>8)</sup>。したがって、前述の本実験であるプラズマを用いた有機溶液の酸化に CO<sub>2</sub> の影響はないと判断して良い。すなわち、放電を行うことが重要であると再認識された。

### 3-4 希薄有機溶液の酸化と電極材料の関係

この酸化現象が電極材料による原因でないことを証明するために、電極材料をモリブデン (Mo) から鉄線 (Fe、純度 99.5%) と銅線 (Cu、純度 99%) の 2 種類に替えて、エタノール濃度 0.0172 (mol/l) の水溶液の上で 20 分間の放電実験を行った。鉄電極の場合、pH 値は 7 から 4.5 に、また、銅電極の場合、pH 値は 7 から 5.6 にそれぞれ減少した。すなわち、電極材料が希薄有機水溶液を酸化しているのではなく、プラズマ放電による有機物の酸化が本質であると考えられる。なお、メチルレッドを用いた実験でも、オレンジ色に発色し、希薄有機水溶液が酸化されたことを支持している。

#### 4章 放電プラズマにおける発光スペクトルと酸化メカニズムの検討

次に、希薄有機溶液の酸化メカニズムを調べるために、分光器を用いて放電プラズマの発光スペクトルを観測した。ここでは、希薄有機溶液としてアセトン、濃度 0.0137 (mol/l) を用い、その蒸気の放電プラズマを測定した。図 6 に放電時間 0 分(放電直後)、5 分後、10 分後の発光スペクトルをそれぞれ示す。

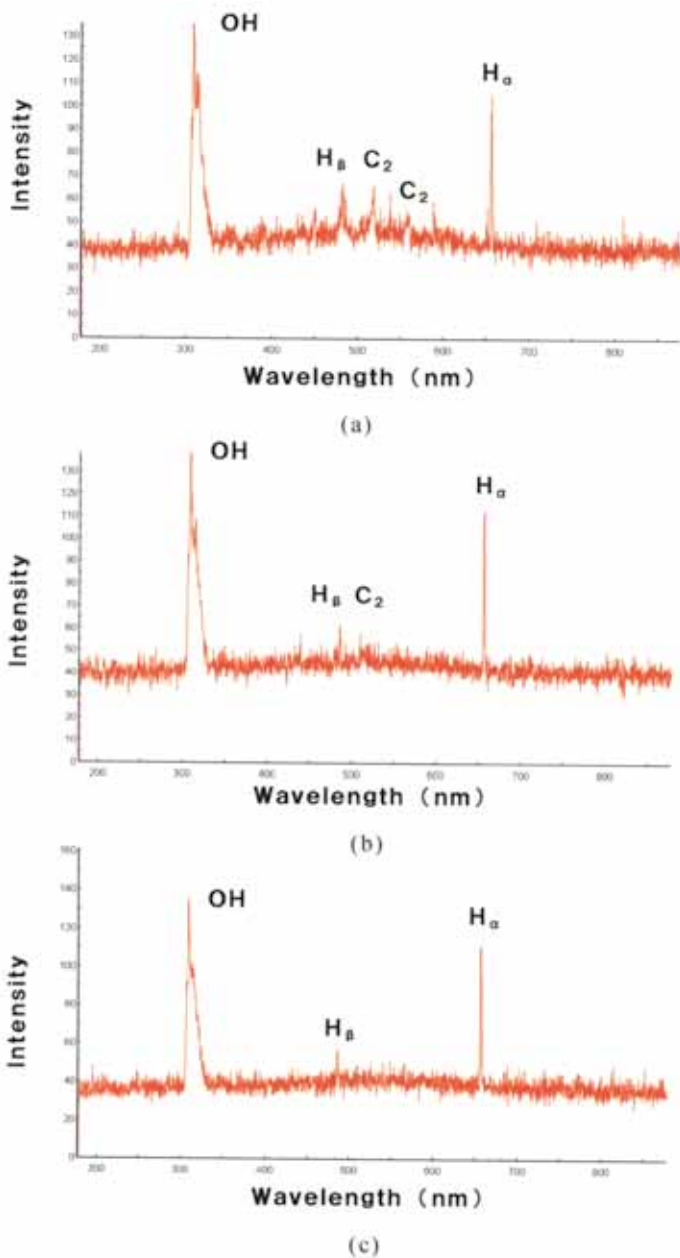


Fig.6 Emission spectrum of acetone vapor from dilute organic solutions ( 0.0137mol/l )  
 (a) reaction time : 0 min.  
 (b) reaction time : 5 min.  
 (c) reaction time : 10 min.

図からいくつかの鋭い大きなピークと小さなピークが確認できる。同図 (a) の放電直後では、水蒸気 (H<sub>2</sub>O) が分解したと考えられる水素ラジカル H<sub>α</sub> (656.3nm)、H<sub>β</sub>(486.1nm)と OH ラジカル(306.4nm)の強く鋭いピークが、そして、希薄溶液にも関わらずアセトンの蒸気の分解による炭素系ラジカル C<sub>2</sub> (516.5nm、563.6nm)の小さなピークが観察できる<sup>9)</sup>。放電が 5 分間経過すると、C<sub>2</sub> ラジカルはほとんど観察できないほど小さくなっている。一方、H と OH ラジカルのピークは相対的に増加しているように見える。すなわち、アセトンなどの有機物は放電開始 5 分間でほぼ蒸発が終わってしまうことが分かった。この 5 分間という時間は、3-2 で示した放電時間 5 分間で酸の生成が終わる事と一致しており、別の視点からの裏付けともなっている。さらに、放電後 10 分になると、水蒸気のみが発光スペクトル (H<sub>α</sub>、H<sub>β</sub>、OH ラジカル) になる。この時間ではアセトンは存在しないので、当然、酸の生成も無く、図 3 (b) に示すように pH 値は約 4 と一定になっている。

次に、プラズマ放電中でアセトン分子が酸化され酸(ここでは酢酸)になるラジカル反応を図 7 に示す。

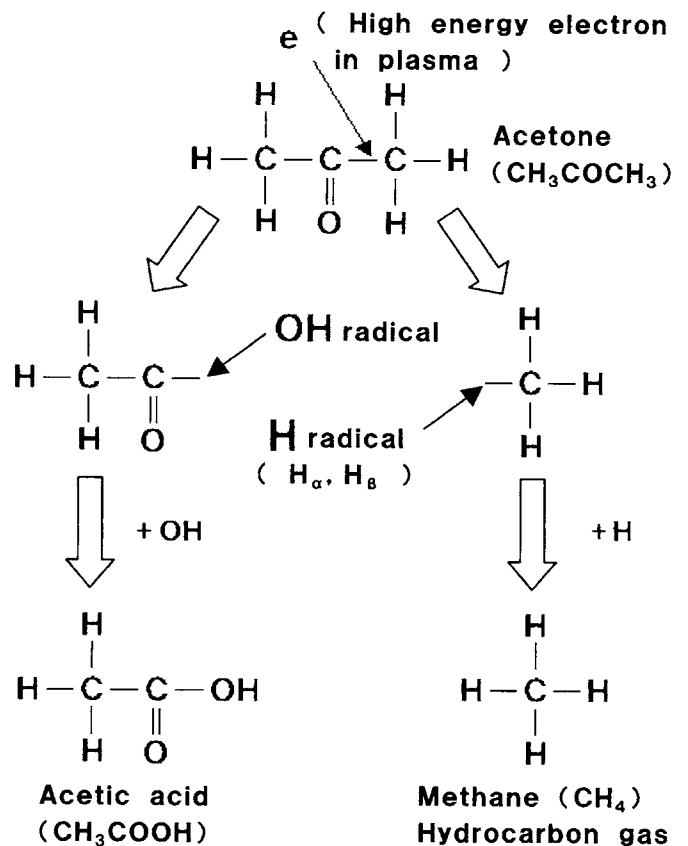


Fig.7 Oxidation process model of the vaporized acetone by electrons and free radicals.

まず、高電圧が印加された電極から飛び出した高エネルギーの電子がアセトンの C-C 結合を切り、“CH<sub>3</sub>CO” と “CH<sub>3</sub>” に分解する。ここで “C-C (348kJ/mol)” の結合が先に切れると考えた理由は、“C-H (414kJ/mol)” や “C=O (526kJ/mol、804kJ/mol)” の結合エネルギーより、“C-C” の結合エネルギーが小さいからである<sup>10-12)</sup>。また、Hラジカルと OHラジカルのスペクトルの強度が強いことから、明らかにガラス管内には、多くの水素ラジカル(H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>)や OHラジカルが存在している。このような雰囲気中で、アセトンが分解されて出来た “CH<sub>3</sub>” は水素ラジカル (H) と結合し、メタン (CH<sub>4</sub>) となる。一方、“CH<sub>3</sub>CO” は OHラジカルと結合して、酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) になったと考えられる。

以上のことを踏まえて、なぜ、中性の希薄有機水溶液が酸性に変化したのか、その全体像を我々が検討したモデルを用いて図8に説明する。簡単に述べると、希薄有機溶液上の空間に放電プラズマを形成すると酸が生成し、最終的に希薄溶液自体の pH 値

が減少し、酸性に変化するというモデルである。酸の生成を順を追って説明する。

- ①希薄有機溶液が存在する。これは36億年前の原始地球の海を想定しており、当時の地球大気には太陽からの宇宙線、強力な紫外線が降り注いでいたことから、このエネルギーによる化学変化でわずかながら有機物が生成されたと推定されている<sup>13)</sup>。この有機物の一部が雨と共に原始地球の海に溶け込んだと考えられる。すなわち、原始地球の海は希薄な有機物を含んだ状態であったと我々は推察している。
- ②有機物は一般的に蒸気圧が高いので、常温でも十分に蒸発する。また、水も水蒸気となって蒸発する。
- ③これらの蒸気が放電プラズマ(例えば、稲妻)中に入ったとすると、プラズマ中には高いエネルギーの電子が多くあるので、有機物や水の分子と衝突、反応して、ラジカル(活性種)を作り、さらに、化学反応を繰り返して、酸の分子(例えば、簡単な酸である酢酸)が生成される。この反応は有機物の酸化反応である。アセトンの場合はCH<sub>2</sub>が引き抜かれ、Oが加わる。

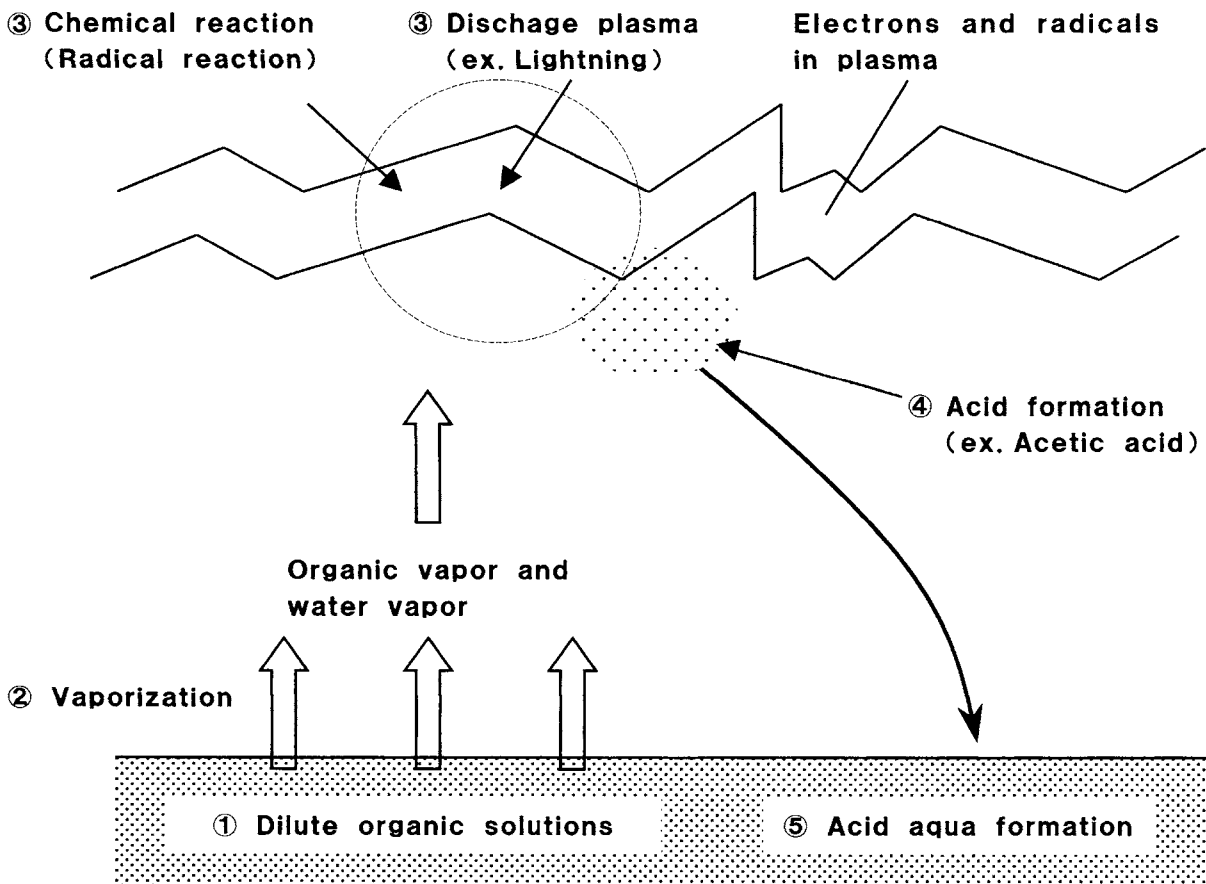


Fig.8 Acid formation model in plasma using dilute organic solutions.

④生成された酸はプラズマ近傍に出て、比重が空気よりも重いので徐々に落下する。また、雨に溶け込む形で落下する場合も原始地球上ではあったと考えられる。

⑤ついには、希薄有機溶液（ほとんどが水）に溶ける形となり、酸の水溶液が生成されたと考えている。このような希薄な有機物の水溶液には、ごく少量の有機物しか存在しないのだから、酸の生成など有り得ないと普通の常識では考えてしまうが、この実験事実、我々の予想を覆し、興味深い結果を与えている。ちなみに 0.001 (mol/l) の希薄度とは、18 リットルのポリタンクに水をいっぱいに入れ、そこにエタノール一滴を落としたようなイメージを持つと分かり易い。このようなごくごく薄い有機水溶液にも関わらず、プラズマ放電を加えると、pH 値が約 4.5 になるという実験結果に我々も少なからず驚いている。

## 5 章 結論

本研究は、2 種類の希薄な有機物水溶液（エタノール、アセトン、0.0001~1mol/l）の上部にプラズマ放電を行うと、希薄有機物水溶液の pH が中性の 7 から減少し、酸性に変化（酸化）することを見出したものである。同時に、発光スペクトルの測定からプラズマ中のラジカルとアセトンの酸化メカニズムの検討および有機物水溶液が酸性の水溶液に変化する全体像を示したものである。以下に、得られた結果をまとめる。

(1) プラズマ放電前、希薄有機物水溶液は中性で pH 値は 7 を示している。しかし、放電開始から 5 分間で pH 値は急激に減少し、約 4.5~5 になり、酸化されることが分かった。また、その後、放電を 20 分間続けたにもかかわらず、pH 値はほぼ一定であった。したがって、希薄有機物水溶液が酸化に要した時間は最初の約 5 分間であるといえる。なお、この酸化現象は、放電に用いた電極材料には依存していないことも確認している。

(2) エタノールの場合、濃度 1 (mol/l) では pH 値が約 4 を示すが、この濃度を  $10^{-2}$  倍、さらに、 $10^{-3}$  倍も希薄な水溶液を用いたにもかかわらず、pH 値は 4.2 と 4.7 にそれぞれ減少した。この結果は、通常感覚では非常に薄いと考えられる濃度の有機物水溶液でも十分に酸化されることを示している。また、アセトンの場合の結果もほぼ同様であった。なお、中性の有機物水溶液が酸性に変化したことは、pH メーターの値とメチルレッド試薬の発色でそれぞれ確認している。

(3) プラズマの発光スペクトルを測定し、希薄有機物水溶液の蒸気中に存在するラジカルの同定を行った。アセトンの希薄水溶液の蒸気中に存在していたラジカルは、水 ( $H_2O$ ) に起因する H ラジカル ( $H_a$ 、

$H_\beta$ )、OH ラジカル、そして、アセトン ( $CH_3COCH_3$ ) に起因する  $C_2$  ラジカルの 3 種である。

(4) これらのラジカル反応を用いた酸化メカニズムのモデルを提案した。酸化メカニズムは次のように説明される。まず、プラズマ中に存在する高エネルギーの電子がアセトン分子に衝突し、結合エネルギーが低い C-C 結合が切断され、 $CH_3CO$  ラジカルと  $CH_3$  ラジカルにそれぞれ分解される。そして、 $CH_3CO$  のラジカルと OH ラジカルが反応することで酢酸 ( $CH_3COOH$ ) というカルボン酸が生成されたものと考えた。また、 $CH_3$  ラジカルと H ラジカルが結合することでメタン ( $CH_4$ 、炭化水素系ガス) が生成する可能性を示した。

(5) 有機物水溶液が酸性の水溶液に変化する全体像を示した。その概略は、希薄有機溶液上の空間に放電プラズマを形成すると酸が生成し、生成された酸はプラズマ近傍に出て、比重が空気よりも重いので徐々に落下する。ついには、希薄有機溶液 (99% は水) に溶け、最終的に希薄溶液自体の pH 値が減少し、酸性に変化するというモデルである。

我々はこれまで濃度が高い有機物に熱、光、プラズマなどのエネルギーを与える実験を行ってきた。しかし、前述したように、原始地球の大気中には、有機物はほとんど存在していなかったであろう。その中で今回の実験で、18 リットルのポリタンクにたった一滴の有機物を落としたような希薄な溶液の酸化が確認できたということは、アミノ酸生成の研究が一步前に進んだといえるだろう。

最後に、詳細な実験条件は確定していないが、希薄なエタノール濃度 (0.0017mol/l) と希薄なアンモニア濃度 (0.113mol/l) の混合溶液の蒸気に放電を行ったところ、アミノ酸の生成をペーパークロマトグラフにより確認している。この実験の内容は次の紀要論文で報告したい。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、当研究室の卒研究生である若林翔太氏、岡本司氏には多くの協力を頂きました。ここに記して感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) A. I. オパーリン著、石本真訳：「生命の起原」、岩波書店 (1969)
- 2) S. L. ミラー、L. E. オーゲル 著、野田春彦訳：「生命の起源」4~7 章、15 章、培風館 (1975)
- 3) S. L. Miller : 「A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions」Science 117、p528 (1953)

- 4) 広瀬洋一、若林翔太、清水悠功、清水健志、盛口襄:東海大学工学部紀要 「加熱フィラメントを用いたアミノ酸の生成」 vol.48、p1~4 (2008) No.2
- 5) 清水健志、岡本司、佐藤幸生、広瀬洋一:東海大学工学部紀要 「放電プラズマを用いたアミノ酸の生成とその評価」 vol.48、p63~69 (2008) No.1
- 6) Kastin : 「Impacts and the oxidation of carbon in the Earth's early atmosphere」Origins of Life and Evolution of the Biosphere 20、 p199-231(1989)
- 7) 古川善博 : 「初期地球における局所還元環境とアミノ酸生成の可能性」 Viva Origino 35、 p98~100 (2007)
- 8) 化学大辞典編集委員会 : 「化学大辞典 6」 p697~698、共立出版 (1961)
- 9) R.Pearse and A.Gaydon : 「The Identification of Molecular Spectra 4th ed」 Wiley、New York (1976)
- 10) Linus.Pauling : 「The nature of the chemical bond、3rd ed」 chapter 3、Conell University Press (1960)
- 11) 浜島書店編集部 : 「ニューステージ 新訂 化学図表」 p74、p244、浜島書店 (2002)
- 12) 日本化学会編 : 「化学便覧 基礎編II」改訂4版、p301~302、丸善株式会社 (1993)
- 13) C.Sagan and B.N.Khara : 「Long-wavelength ultraviolet photoreproduction of amino acids on the primitive earth」 Nature 232、p577 (1971).