

理化学研究所 ニュース

July.—1978

No. 52

太陽エネルギーの化学的変換

人類は衣食住とエネルギーのすべてを緑色植物の過去と現在の産物に依存していることは言うまでもない。にもかかわらず、その根元である太陽エネルギーへの関心は住居の陽当り（日照権）程度のものでしかない。産業革命に端を発した地球上の人口爆発は化石燃料（過去の太陽エネルギー蓄積体）を食いつぶし、いま有限の世界観と相まってキャタストローフの到来は確実視されつつある。従って人類が他のエネルギーを求めて原子力、核融合を指向しつつあるのは必然的過程である。しかし身近にありながら利用する知恵がないばかりに流れ去る巨大な太陽エネルギー（全地球上で受ける量： 3.7×10^{25} J/年）の極く一部の利用を目論む方向へ科学のベクトルを変えてもよい時点に到達している。ちなみに人類の全消費エネルギー（ 2.0×10^{21} J/年）は太陽エネルギーの約2万分の1である。現在の世界的研究課題の重要度は、(i)エネルギー、(ii)食糧、(iii)人口、(iv)環境と医療、(v)資源、の順にある。太陽エネルギー変換に関する課題は、化石燃料が経済ベースに乗らなくなる以前に、また産業ポテンシャルが衰退する以前に実現せねばならない。この道程は大変困難であると予想される。従って即刻この課題に取り組まなければならない。

太陽エネルギー変換の問題に立ちはだかる難点

は、太陽光のエネルギー密度が低く（ $3.3 \sim 4.2$ kWh/m²·day（日本）約2 cal/cm²·min）、エネルギー分布が広い（図1）ことである。

太陽光スペクトル（図1）は紫外光5%、可視光45%、赤外光50%で構成される。これらを熱に変換して利用する立場（サンシャイン計画）に対して、光量子のエネルギーをより良質な化学エネルギー（生物の生産物、H₂または高エネルギー物質）へ変換することは太陽エネルギー利用のもう一つのより重要な課題である。理研が研究計画として光量子変換を取り上げたゆえんにはここにある。

生物の発生と生存に適當である太陽光の強さとエネルギー分布は人類が知り得た光化学反応を行わせるのには極端に弱すぎる。例えば、生体を始めとする有機物質の骨格をなす炭素-炭素結合の生成と切断に要する最低のエネルギー（58.6 kcal/mol）に相当する光波長は488nmになる。これ以下の波長領域は太陽エネルギー分布中に少な過ぎるし、エネルギー強度は工業的化学反应を起こすには1,000倍も弱すぎる。

地球上でこの密度の低い太陽エネルギーを捕獲し、物質に変える唯一の物が光合成を行う緑色の植物である。光合成機構（本ニュースNo.38参照）を化学的に換言してみると、太陽エネルギー分布の極大に近い680~700nmの光を吸収し水の分解

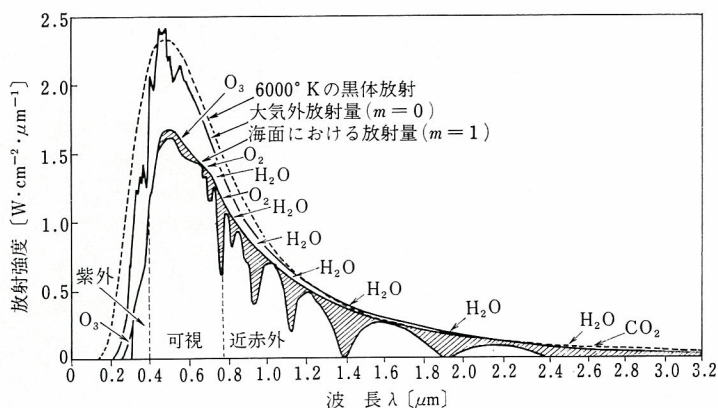


図1 水蒸気およびオゾンの吸収の効果を受けた日射の波長分布（斜線の部分が吸収された量である）

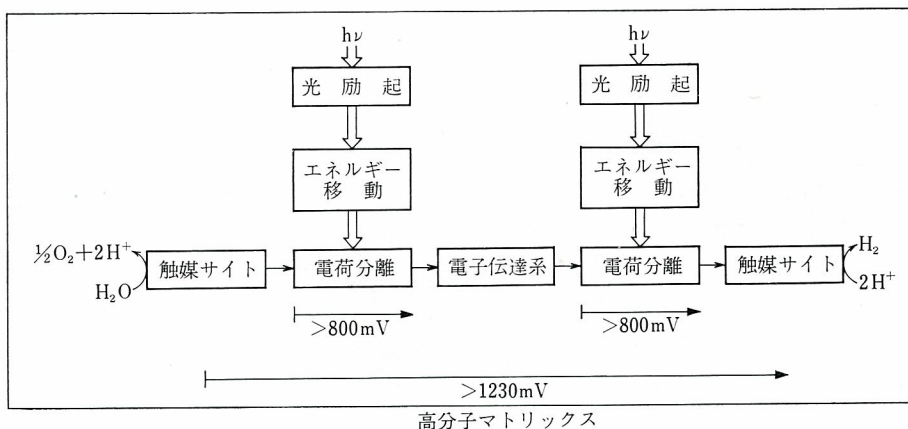


図2 光合成機構の化学的モデル

電圧1.23Vに相当するように、有機系の中で最大の光レドックス（酸化還元）電位（800~900mV）を発生する系を二段組み合わせるとみることができる。これを図2のスキームのようにモデル化した。

図2の各段階の分子設計を完成し、両触媒サイト間の電位差を1.23V以上になるように構築し、電子伝達系の分離と触媒サイト相互の隔離を高分子マトリックスで行えば、最も簡素な仕事である水の光分解によって、高エネルギー物質である水素（H₂）を取り出すことができる。

光励起—励起エネルギー移動—電荷分離に至る過程は、光合成機構の解明と光化学の励起過程の

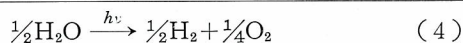
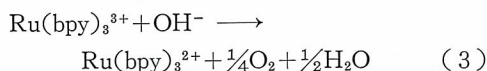
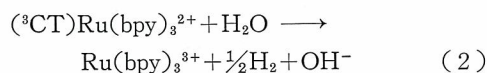
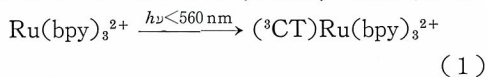
基礎研究によって解明されつつある。植物色素クロロフィル（単離すると不安定）に代わる、可視光を吸収する色素は多数あるとしても、エネルギー移動を効率よく行わせるには分子配列が重要な条件である。さらに電荷分離は、励起分子の異なるサイドに近接し、電子の授受が可能な距離にドナー(D)、アクセプター(A)分子を配列させる必要がある。色素、D、A三分子の選択と合成ならびにその立体配座の固定は未解決の課題である。たまたま色素とAが同一分子であり、Dとの間で可視光の照射により電子移動が起こる光レドックス系がある。よく知られている系は色素チオンとFe³⁺イオン系である。この水溶液中に白金電極

を図2の電子伝達系の代わりに入れると光照射によって電流を発生し光電池となる。最適条件では250mV太陽工学的エネルギー効率0.07%の光エネルギー変換を行う。

筆者らは種々検討の結果、色素トルサフラニン～EDTA(D)の系で844mVの光起電力の発生を認めた。これは光合成系の一段で発生する電位差(800～900mV)に匹敵するものである。この場合の光電流の光量子収率は吸収された光当たり0.2%であった。

一方電極にTiO₂半導体を用い、白金電極と組み合わせて水中で光照射すると、H₂の発生および光起電力の発生がみられ、本多一藤嶋効果として有名である。この反応スキームは図2の簡略化されたものとして理解される。今後半導体の開発とともに発展する分野であろう。

筆者らのいままでの経験によれば、有機系で光合成系をモデル化(図2)することは大変困難な問題が山積みしすぎているように思われる。例えば、色素分子の一定距離の立体的固定、酸化還元サイクルの人工的組立て、さらに触媒サイトの結合、等々。従っていま少し簡単な方法がないかと見回すと、金属イオンの酸化還元電位の幅が有機化合物より一般に大きいことに気付く。ここに一つの可能性のありそうな例として、ルテニウム(Ru)のビピリジル(bpy)錯体の酸化還元電位が $E^{\circ}[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 1.26\text{V}$ であり、また $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の励起状態の酸化還元電位が -0.81V で、正に一つの化合物で水の光分解が可能のようにみえる。Ru錯体の励起種(式1)が水を還元し(式2)、OH⁻から電子をとって酸素を発生し、(1)～(3)のサイクルが成立すると思われるが、水素の発生には至らなかった(Creutz, Sutin (1975))。



ところが bpy に長鎖アルキルを付した Ru 錯体

を用い、ガラス板上で、単分子セル膜をつくらせた状態で光照射すると水が分解したという報告(Whitten ら (1976)) が出て大変センセーションを呼んだ。その後追試により実験の不備が指摘され、結果を否定された。しかしながら Sutin らの均一溶液中の状態では不可であった反応をミセル配向させた状態で可能ならしめようとした Whitten の着想は大きな意味をもつものである。すなわち金属錯体のある集合条件が水分子の活性化に重要な因子となろう。

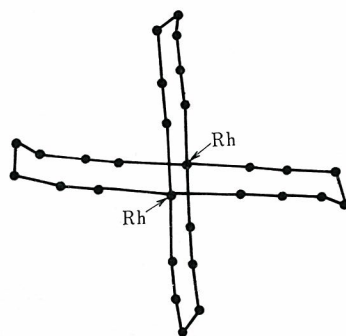
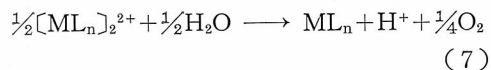
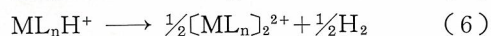
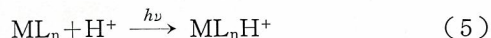


図3 風車型ロジウム錯体

Gray (1977) は図3のようなロジウム(Rh)の風車型錯体を作り、不可逆反応ながら水の光分解に成功している。Whitten の着想と相まって、中心金属の相互作用が暗示的である。またヒドリド錯体(ML_nH^+)を経由する光分解過程を作り出せば次の反応式のように、2光子で1分子の水分解を $34\text{kcal}/\text{N}h\nu (=841\text{nm})$ で行えることが予想されている(Balzani ら (1975))。



以上のことを背景に、筆者らは金属配位錯体、高分子金属錯体、有機金属錯体の二核錯体以上のクラスター状態の創成を目標にして研究を行っている。クラスター錯体は水の光分解の触媒サイトを与えるばかりではなく、CO₂、COの還元、化合物の光異性化に伴うエネルギー貯蔵など広くエネルギー問題の土台に貢献する課題である。またこれらの化学の分野はエネルギー変換の基礎過程、

光化学電池，化学エネルギー貯蔵の諸課題と並進して行われるものである。

当研究所の「太陽エネルギーの生物・化学的変換」の研究は，52年度の7回のシンポジウムと調査を経て，当面生物学的な面を主体として進展

し，植物をお手本にした化学的研究がそれと協力的に進展すると期待される。詳細は学会誌刊行センターによる同題目の成著を参照して頂ければ幸甚である。

高分子化学研究室

主任研究員 山田 瑛

放射線化学研究室

主任研究員 今村 昌

発 明 ・ 考 案 リ ス ト

昭和53年1月～昭和53年3月までに公開になったもの

公開番号	出願番号	発 明 ・ 考 案 の 名 称
53- 7199	51- 81720	プラズマ発生器
53- 11995	51- 85928	高温圧電性の優れた高分子圧電性フィルム及びその製造法（共願）
53- 13160	51- 87566	磁石の磁場中心の検出方法
53- 15491	51- 87883	新核酸分解酵素の製造法
53- 16579	51- 90752	電子線露光装置（共願）
53- 18048	51- 92513	スケール付着防止法（共願）
53- 18049	51- 92514	同 上 （共願）
53- 18509	51- 91679	メタクリル酸の製造法（共願）
53- 18787	51- 91680	微生物の培養方法
53- 20428	52- 84063	農園芸用殺菌剤（共願）
53- 23916	51- 97374	チオグリコンド類の製造法
53- 23917	51- 97375	カルボン酸グリコンド類の製造法
53- 23973	51- 97373	オルソエステル類の製造法
53- 25534	51-100818	制癌剤（共願）
53- 28088	51-102271	光起電力発生用溶液組成物
53- 30381	51-105286	ガス増幅計数管による低速電子の計数法
53- 32118	51-106492	ニカマイチュウの配偶行動制御剤
53- 32300	51-106491	加速器用ターゲットウインド
53- 34762	51-108387	ジテルベン系誘導体化合物及びその製造法
53- 34764	51-108385	同 上
53- 34768	51-108386	同 上
(実 用 新 案)		
52-137759	51- 45843	荷電粒子ビーム像の監視装置
53- 16932	51- 98328	バタフライ型超高真空バルブ
53- 21535	51-103667	顕微鏡の試料台
53- 21539	51-103668	物体の上下機構

開発テーマ

人工血管

はじめに

血液に異種物質が接触すると、凝血が起こることはよく知られています。近年、高分子材料を用いて人工弁、人工心臓、補助循環装置、人工血管などの人工臓器が作られています。どのようにして血せんを防止するかが重要な研究テーマになっています。

一般に、生体内に移植、埋入して利用する材料の血液適合性は、与えられた材料が長期間の使用に耐えるためにも次の事象が起こらないように注意しなければなりません。(i)凝血、(ii)血球細胞の破壊、(iii)血しょうたん白質の変性、(iv)諸酵素の変性、(v)抗免疫性、(vi)電解質の異常、(vii)周囲組織へのしゅよう性、(viii)毒性やアレルギー反応など。その上、材料は滅菌処理や生体内にあって物理化学的な変化の起こらないことが必要です。これら全ての条件を満たす材料の開発には生体の構造と機能を十分に理解しておかなければなりません。ここで、抗血せん性だけを取り上げても生体外 (in vitro) と生体内 (in vivo) での成績、臓器のデザイン、生体内に植え込む場所など、実験動物の種類によって結果は大きく変わってきます。

血液では異種物質の接触によって Hageman 因子が活性化され凝固が開始されます。

そして血せんには赤血球とフィブリンからなる赤色血せんおよび血小板とフィブリンからなる白色血せんがあります。特に、血液の滞留部には血せんが出来やすく、流管としての血管狭さくや流路の血流速度、乱流の生成、流路内面の粗さなどが血せん生成の要因にあげられています。その他、材料の物理化学的性質、例えば材料の疎水性、親水性、表面の自由エネルギー、表面の帯電性、流動電位や材料表面への種々な血しょうたん白質の吸着性などが凝血に関係して現象を複雑化

し、未だ充分な問題解決には程遠いように思われます。当所生体高分子物理研究室ではここ数年、抗血せん性の人工血管材料の開発研究を続けてきましたが、末しょう動脈および静脈の再建に適した物質として波形テフロンまたはダクロン繊維管にメタクリル酸メチル (MMA) や2-ヒドロキシエチルメタクリレート (2-HEMA) をグラフト共重合させたものや、特殊な延伸加工した多孔質テフロン管 (EPTFE) が従来の合成代用血管にみられない抗血せん性に優れていることが見出されたのでこれらの研究の一端を紹介します。

グラフトポリマーの抗血せん性

高エネルギー放射線を用いてポリエチレン、テフロン、ポリ塩化ビニルなど各種高分子材料に種々のビニル系モノマーをグラフト共重合させ性質を改善する試みは過去20年もの間盛んに行われ、多くの知見が得られています。ここでグラフトという意味は“接木”するということで、1本の高分子鎖にその高分子鎖の構成モノマーとは異なるモノマーからの高分子枝を接木することです。

グラフトポリマーの作製には幹ポリマーをモノマーの共存下で放射線を照射する同時照射法がよく用いられます。放射線源はコバルト60からのガンマ線や加速器からの電子線が主に用いられます。

テフロンは疎水性でほとんどの溶剤に溶解せず、また膨潤することもないので低線量の照射 ($10^4 \sim 10^6$ rad) では表面のみにグラフトされます。また主鎖切断に必要な線量は 10^6 rad 以上ですから現在のグラフト反応に必要な線量では主鎖切断の効果はほとんど無視できます。

波形テフロン (図1) またはダクロン管に MMA, または 2-HEMA をグラフトしたものを成犬の上大または下大静脈に移植した後の血せん生成

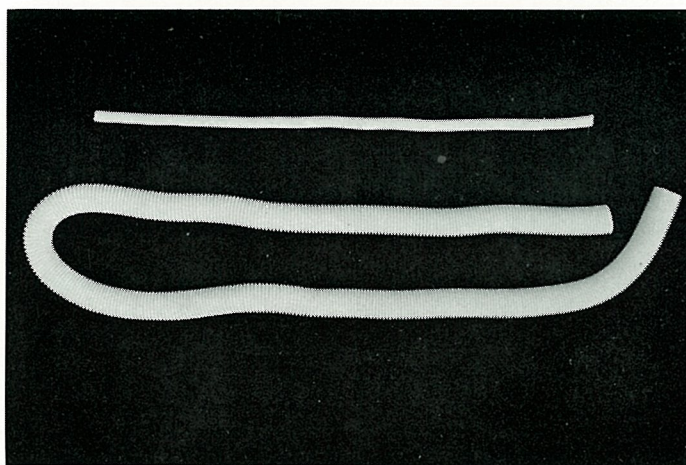


図1 波形テフロン繊維管

の可否、開存状態の結果を調べたところ、テフロン-MMAグラフトポリマーではグラフト率に関係なく移植後2週間までは内面に血せんの付着はまったく見られず、3週間目以後は内面が薄い偽内膜で覆われ、最長39ヶ月まで経過を観察しましたが、比較的早期に血せんのために内径の狭さをきたした2例を除いて、いずれも薄く平滑で半透明の偽内膜の新生を示していました。

ダクロン-2HEMAグラフトポリマーも優れた抗血せん性が認められました。2例に晚期血せんがみられましたが、これらはいずれもグラフト率が高く、グラフト率が10%以下では早期血せんはなく、移植後1ヶ月以後には薄く平滑な偽内膜の形成が認められました。

多孔質テフロンの抗血せん性

近年、テフロンを特殊な延伸加工した多孔質ポリマー管が開発され(図2)、これを静脈再建用の人工血管として成犬に移植したところ、内表面はフィブリン層の吸着が少なく長期間開存することが認められました。この材料表面の走査電顕像を図3に示しますが、テフロンの小結節が細い不規則な小繊維で連結され、それらがサザ波状に配列しています。この連結小繊維の長さ、サザ波の峰間隔を測って空孔径の大きさが求められます。この空孔径の大きさが $2\mu\text{m}$ 程度ではフィブリンの吸着は少なく空孔径の増加で吸着層は厚くなっていきます。

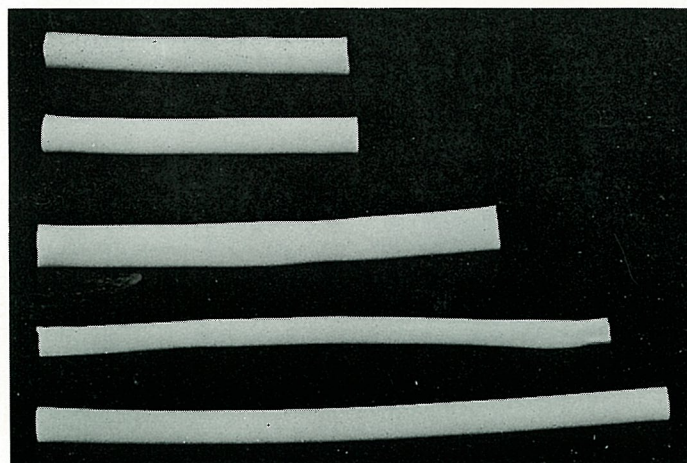


図2 多孔質テフロン管

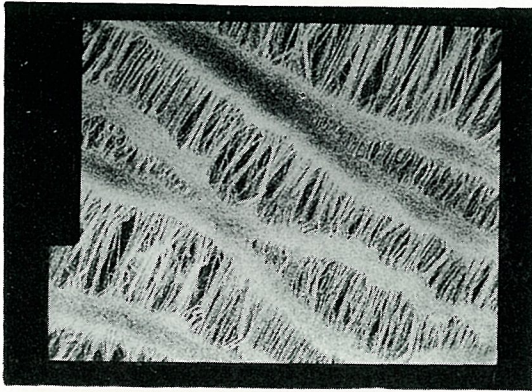


図3 多孔質テフロン管の走査電顕写真 (×1000倍)

この材料を生体内に移植する際には、あらかじめ水または生理食塩水中で十分に伸縮させて、空孔を水溶液で置換すると抗血栓性が向上します。これはポリマーの疎水性に加えて吸着した水溶液による親水性の付加が抗血栓性に重要な役割をはたすためです。

生体の心臓血管組織には臨界表面張力 $\gamma_{c(zis)}$ が29ダイン/cmである疎水性部分と水素結合性液体による修正臨界表面張力 γ_c が68.5ダイン/cmである親水性部分の二つの領域が存在します。これは細胞膜の脂質とたん白質の基本的な二重構造によく対応しています。多孔質テフロン乾燥状態における $\gamma_{c(zis)}$ は約20ダイン/cmですが、水を充て

ると $\gamma_{c(zis)}$ は25ダイン/cmまたはそれ以上に増加します。これは生体の心血管内皮のぬれ特性に近づいていることに対応しています。

次にテフロンフィルムの $\gamma_{c(zis)}$ は18ダイン/cmの値を示しますが、これにMMAや2-HEMAをグラフトすると、グラフト率の増加にともない $\gamma_{c(zis)}$ の値は増加し親水性になっていきます。グラフト率が10%以下では、いづれも $\gamma_{c(zis)}$ は20～30ダイン/cmの値を示し、生体組織の $\gamma_{c(zis)}$ (\approx 29ダイン/cm) の値に近いことがわかります。このようにこれら合成高分子表面を改質することによって生体的な機能を持たせることが出来るので優れた医用高分子材料の開発が可能になってきています。

生体高分子物理研究室
副主任研究員 高松俊昭

特公昭50-32554「抗血栓性人工造器官材料の製造法」

〃 53-15556「抗血栓性人工造器官材料の製造方法」

特開昭51-107689「抗血栓性人工造器官材料」

〃 51-125978 「 〃 」

(開発テーマの欄に対する問い合わせは開発調査室へお寄せください)。

◆「太陽エネルギー変換」シンポジウムのお知らせ

◇第10回 シンポジウム

一室素固定—

と き 9月11日(月) 14:00～17:00

ところ 理化学研究所第2会議室

演 者 干鯛真信(東大・工), 中村 晃(阪大・理),
土田英俊(早大・理工), 栗村芳實(茨城
大・理)

主 催 太陽エネルギー変換研究調査委員会

◇第11回 シンポジウム

—クロロフィルの光化学と光合成電荷分離—

—光合成系における電荷分離と磁場効果—

と き 9月18日(月) 10:30～17:15

ところ 理化学研究所第2会議室

演 者 A.A.Krasnovsky(ソ連), A.Faludi-Daniel
(ハンガリー), 長倉三郎(理研), 林 久
治(理研), A.J.Hoff(ライデン大), 西
信之(東大・物性研)

主 催 太陽エネルギー変換研究調査委員会



七味の香り

七味唐辛子——焼き鳥屋、ソバ屋などのテーブルで必ずお目にかかる代表的香辛料である。七味とは、唐辛子粉に、山椒粉、けしの実、麻の実、陳皮(みかんの皮)、胡麻、紫蘇の実(ときにナタネの実、あるいは青のり)計7種を配合するところによる。

さて、我が家では、信州善光寺名物と、京都名物と銘うった2種の七味唐辛子を使用しているが、これらはその香り、味共に大分異なっている。一口に言えば、信州のは7種の成分がバランスよく配合されていて、その香りはマイルドだが、味は大変辛い。それに対して、京都産は、山椒の香りが勝っていて、爽快な香気を発するが、辛味はそう強くはない。これら2者の香りと味の相違は、主に、各成分の混合比率が異なることによると思われる。このように、同一組成であっても、成分比によって、異なった香り、味に感じられることは、カレー粉やチリパウダーなど、他の香辛料でもよく知られている(市販のカレー粉の成分組成、混合比は企業秘密に属するものらしい)。

私達の研究テーマである「昆虫の性フェロモン」に関して、事情は似通っている。性フェロモンとは、昆虫が配偶者を近くに引き寄せたり、あるいは相手を「口説く」のに用いる化学物質(香り)である。

特にガ類は夜行性の種が多く、遠距離から形態や色彩によってアピールすることが難しい。そこで多くの種では、メスが種に特有の香り(フェロモン)を放ち、オスがそれに導かれてメスの許に達する。種に特有の香りであるから、同種のオスがそばに現われる寸法である。

さて、カイコガに始まり、他に数種のガ類の性フェロモンの構造が明らかにされていた1960年代末頃には、上記の特異性は、即、化合物が種類毎に異なることによると思われる。それぞれの種から、異なった化合物が1種ずつ見つかったからである。

しかし、その後、多くのガ類の性フェロモンの化学構造が同定されてくるにつれ、ガ類の性フェロモンは、僅かの例外を除いて、一定の範囲の構造(炭素数が12~18、直鎖の1級アルコールおよびその酢酸エステル、あるいは同様のアルデヒド)のものであることがわかってきた。また、1種類の化合物を同時に発生する複数の種が性フェロモンとして利用している場合や、複数の成分を性フェロモンに用いているガも続々と発見された。そして現在では、性フェロモンは、本来複数成分からなり、その種特異性には、組成と共に、各成分の混合比が極めて重要であるという説が有力になっている。それを裏付けるかのように、最近カイコガの性フェロモンにも第2の成分が存在することが明らかにされた。

生物試験室
技師 田付貞洋