

理化学研究所 ニュース

May 1980

No. 63

太陽光エネルギーの化学的変換について

はじめに

日常生活のレベルを維持し向上させるために、生活に工夫を加えることもなく、収入の増加を計ることもしないで、徒になけなしの貯金を食いつぶすというのは決してほめられることではない。直接の比喻は必ずしも正しいとは限らないが、貯金ともいえる石油を食いつぶしている現在のエネルギー・状況も決して健全な姿でないことは確かである。

さらに、第一次石油ショック以来、石油を武器としたアラブ産油国が世界的にエネルギー不安をかきたて、非産油国における代替エネルギーの研究開発を促進させることになった。理化学研究所においても、太陽光エネルギー変換に関する研究がすでに昭和53年度から始められている。この研究は、太陽エネルギーの約半分に相当する熱に変換されない比較的短波長の太陽光、すなわち可視光のエネルギーを、生物および化学的方法によって水素または合成化学の原料となる有機化合物に変換、貯蔵しようとするものである。ここでは、化学的方法による変換を中心に、その考え方と計画のあらましを述べてみたい。

太陽エネルギー利用を考えるにあたって

太陽エネルギーの変換の試みに対しては、太陽

光の希薄さ、季節、時間、天候などによる変化、気象や生態系に与える影響などの点からいろいろな批判のあるのも無理からぬことである。これらの批判に基づくアセスメントは研究者として常に心に留めおくべきことであるが、まずどの程度の“収入”を増やせばよいかを考えてみよう。

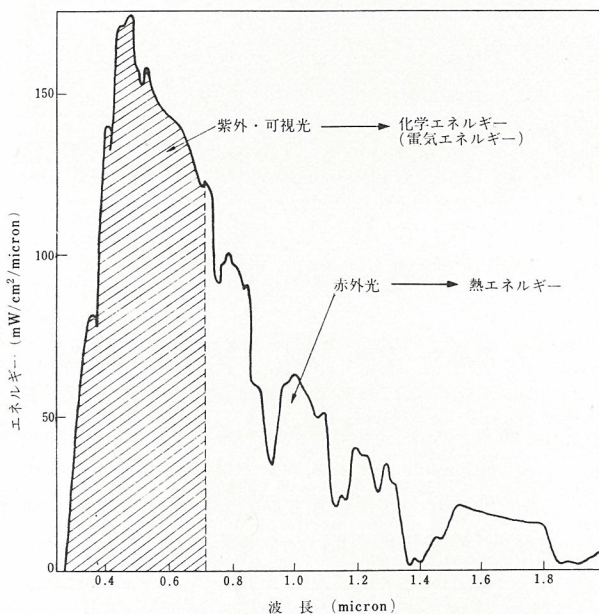
太陽から地球に送り込まれるエネルギーの量は太陽常数と呼ばれ、現在の標準値は $1.940 \text{ L (langly : cal/cm}^2 \text{分)}$ 、すなわち、 1 平方cm 当り毎分2カロリーに足らずである。ただしこの量は太陽と地球の間に何もないうちのものであって、実際には大気圏での反射と吸収、地球表面の反射のためその50%以上が失われる。実際に地球表面 1 平方cm に到達する量は平均して1年間ざっと100 kcal余りと推算される。kcalという単位で表わすと、これと等しい量が地球表面からの蒸発熱と放射・放熱によって失われ、地球のエネルギーバランスが成立している。

地球上で太陽光エネルギーを変換、貯蔵しているのは植物であるが、この固定エネルギー量は1年間に 1 平方cm 当り0.1 kcalぐらいにしかならない。全世界のエネルギー消費量はさらにこの約1/10程度と見積られるから、われわれが“貯金”をつかい込むかわりに“収入”を少しふやす努力をしても、それが特定の場所に局在しない限り、地球

のエネルギーバランスに対する影響は無視しうる程度にしかならない。

二つのアプローチ

太陽が真上にあるときの地表における太陽光のエネルギースペクトルは第1図のようになり、低エネルギーの赤外部の光は、熱に変換されうる。



第1図 太陽光のエネルギースペクトル
(N.N. Lichtin, 太陽エネルギーの
生物・化学的利用, 柴田, 今村,
池上編, p. 208, 図1より)

残りの半分, よりエネルギーの高い可視光, がわれわれの利用しようとする対象である。ところがこの波長の光のエネルギーでは, 着色した化合物以外のものに直接化学変化を起すことはできない(光化学第1法則)。もしこんなことが起れば, 地球上の生物は死の恐怖に直面することになる。光化学の長い間の研究によって, 化学反応の引きがねになる分子や原子の電子励起は, 多くの化合物について, エネルギーのもっと高い紫外光によって起ることがわかっている。

ところが, 植物は緑色のクロロフィルによって(したがって赤い光を吸収して)水を分解し, 炭酸ガスとの反応で常温, 常圧で炭水化物を合成している。低エネルギーの光(量子)で, 人間がい

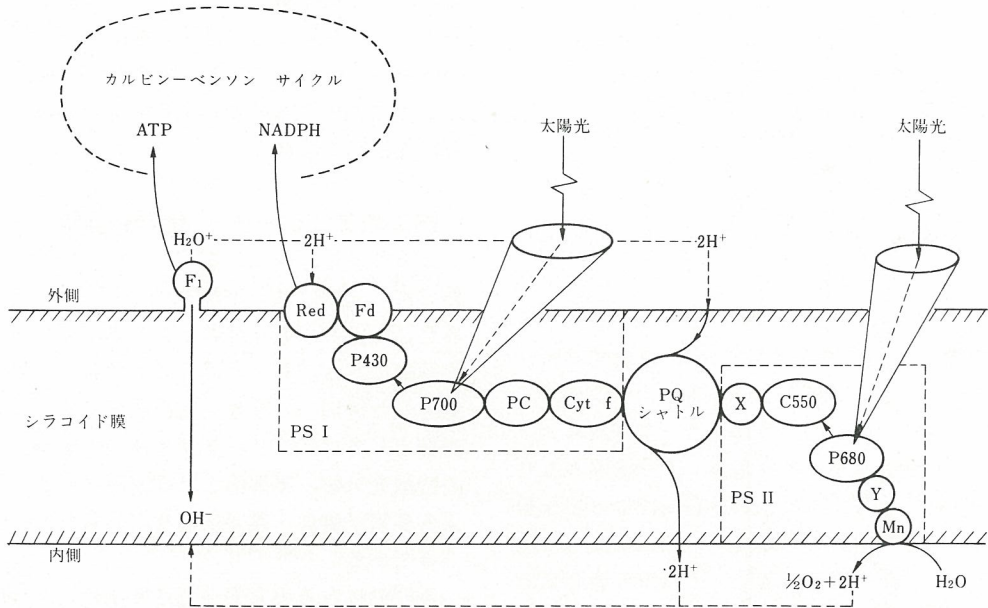
まだに合成しえない炭水化物をつくりうる能力がどうして植物にそなわっているのだろうか。クロロフィルの作用は, そのままでは青い光にしか感じない写真フィルムをpanchromaticにする増感剤に似ているところもあるが, 機構ははるかに精緻であり, 驚くほど巧妙である。

太陽エネルギーの化学的変換を実現させるためのアプローチの第一は植物が行っている光合成のカラクリを明らかにし, その原理を用いて人工的な反応系の“部品”をつくることである。アプローチの第二は蓄積されている光化学の知識を駆使して新しい反応系の“部品”をつくることである。いずれにしても, 各分野の研究者が考え出した“部品”を用いて最も効率のよい“反応系”を組立てる作業が最後に残される。

光合成から学ぶこと

まず, 光合成から学ぶべきことは何だろうか。光合成の最初の反応は, 葉緑体中にあるシラコイド膜内に含まれる二つの光化学系(PSIとPSII)によって開始される。PSIとPSIIはそれぞれ2分子のクロロフィルから構成される反応中心P700とP680をもち, シラコイド膜の外側と内側にそれぞれ配置されている。太陽光エネルギーはPSIとPSIIがそれぞれもつアンテナ色素集団の助けをかりて反応中心に運ばれ, PSIではNADP⁺の還元が, PSIIでは水分の酸化が起って酸素が発生する。この二つの反応系は種々の化合物によって“連結”されており, 電子を失ったPSIへはPSIIから電子が補給される仕組みになっている。言ってみれば, 二つの光電極をもつ電池のようなものである。第2図はこの電子伝達系を概念的に示したものである。

この自然の光化学系は二つの重要な機構をわれわれに教えている。第一は, 低エネルギーの光(量子)を効率よく集中的に二つの反応中心に伝達し, 二つの系の協力によって高エネルギーの化合物をつくっていることである。第二は, 方向が逆の二つの電子移動反応を膜の両側で起し, 逆反応(電荷の再結合)の起ることを防止していることである。自然の巧みに驚くほかはない。



第2図 光化学系 I, II の配列 (柴田和雄, 第1図と同じ本 p. 10, 図3より抜すい)

人工光合成系へのアプローチ

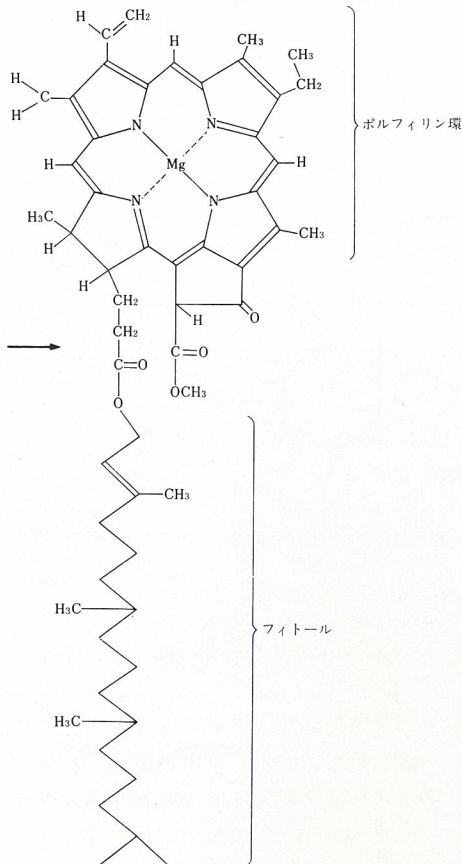
太陽光エネルギーの化学的変換の第一のアプローチである人工光合成系の可能性と計画から考えてみることにしよう。これにはまず、照射射下で光合成細菌を培養することによって発生する水素を採取したり、ヒドロゲナーゼという白金黒触媒に似た働きをする酵素と組合せてPS Iの電子を横取りして水素を発生させるという生物依存型が挙げられる。クロロフィルを電極にして電気エネルギーを得る方法も、先に述べた光化学系の構造からみて有望なものである。ただし、生体から遊離した酵素やクロロフィルなどは極めて不安定なことが多く、実用に供するためには高分子、膜、ミセル、液晶などを用いて“固定”することが必要である。クロロフィル分子などは、抽出したままでは非常に不安定ですぐ壊れてしまうが、ある構造規則性をもつ状態にしておくとなんぶん安定になることがある。複雑な構造をもつ生体分子が絶妙な働きをする理由をこのことから垣間見ることができる。

インターミッション

ちょっとわき道に逸れるが、化学者が自然から

学ぶ一例をあげよう。クロロフィル a は第3図のような構造をしている。この色素は、ピロール分子4個からなるポルフィリン環をもち、フィトールと呼ばれる炭化水素の長い尻尾をもっている。この疎水性の尻尾はおそらくシラコイド膜の脂質の中に埋め込まれ、エネルギーを受けとる働きをするポルフィリン環をある距離をおいて固定する役目を果しているのであろう。さらに面白いことには、フィトールと環のつなぎ目(→印)が重結合でできている。すなわち、この部分で環は動くことができるようになっている。一方反応中心クロロフィルは、2つの分子が水分子をはさんで会合しており、これによって吸収しうる光の波長が700 nmまで拡大する。

光エネルギーがクロロフィルの集団によって伝達されることや、エネルギーを受け取った反応中心クロロフィルが、半導体のように電子を一方向的にやりとりすることなどは、構造的にもったクロロフィル分子の配列によるものであろう。生体機能は、その時どきの状態に応じて、エネルギーや電子の伝達に最も都合の良い配列をとりうることに基因するからだと思われる。同じようなことは他の生体分子についても言えるのではなからうか。



第3図 クロロフィルaの分子構造

このような系について光化学は残念ながらほとんど知識をもっていない。化学におけるこれからの重要な問題の一つでもあり、ここから合成化学の新しい分野がひらける可能性がある。

つぎに、生物に依存しない人工光合成系、すなわち生物からの借りものを用いないで原理的に同じようなものをつくることは可能だろうか。現在、われわれのもっている多くの知識と経験でその系の“部品”をつくり出すことはすでに一部達成されており、この“部品”がすべて揃うのもそう遠い将来のことではない。むずかしいのは、これらの“部品”を組立て、市場価値のあるものにするのである。1 l が何万円もする水素では博物館的価値があるだけである。現在太陽光エネルギー研究を構成している4サブ・グループは、各研究

室における基礎研究——これをPhase Iの研究と呼ぼう——を基にして目的基礎研究——Phase IIの研究——を行っている。将来このグループが協力して人工光合成系の組立てをするPhase IIIの研究に入ることになる。

第二のアプローチ—化学的変換—

鳥や魚よりも速く、遠くへ、空中や水中を往くために、人間は鳥や魚が持たない新しい技術を生みだした。このような考え方が第二のアプローチの基礎にある。第一と第二のアプローチの間に截然とした区別のできない場合もあるが、代表的な課題としては、フリーラジカルの生成を経ない水の接触光分解、半導体または金属コロイド粒子による多電子酸化・還元反応などが取りあげられるべきである。

専門的になるので要点だけに止めるが、前者については、気体の水素の反応で水蒸気が生成する反応 ($\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 58 \text{ kcal/mol}$, 発熱)の逆反応を、反応性が大きく、したがって反応の進行を妨げるフリーラジカル(OH, H)を途中で生成させることのないように進行させることである。これに対する方策の一つは、光触媒となる2核または多核錯体の探索である。

理研ではいまのところ行われていないが、半導体電極を用いる光化学電池は、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する現在最も有望な装置の1つである。この半導体の粒子や金属コロイドのあるものは、照射射によって少くとも2電子的反応を起しうると考えられる。もしそうだとすると、低エネルギーの光(量子)(可視光)によって、水の分解のみならず、 CO_2 や N_2 と水から有機化合物の合成や窒素固定ができることになる。

エピローグ

頭のかたくなりかけた者の独断と偏見はこのくらいにして、もっとやわらかい頭をもつ研究者の独断と偏見、そしてそこから出現する、“常識”かんたん あゆみを覆すような着想と成果に期待しよう。邯鄲の歩では前途にあるたくさんの難問を解決することはできない。

放射線化学研究室
主任研究員 今村 昌

開発テーマ

微量成分の分析法について

1. はじめに

有機微量分析室では、各種成分の微量定量分析も重要な分析業務のひとつになっており、これまでも多数の成分分析を行ってきました。

ここでは受託研究などによって、当分析室で実施しているガスクロマトグラフ分析による新しい成分分析法を紹介します。

2. ブロムシアン法による微量シアンイオンの定量

水溶液中のシアンイオンの定量法は、ピリジン-ピラゾロン法、チオシアン酸水銀Ⅲ法、イオン電極法など多数の分析法が知られています。

当分析室では、炭素、水素、窒素、酸素などの元素分析上の分析誤差を解明するために、これらの分析法の適要を試みましたが、検出感度、分析精度、選択性、分析操作法の煩雑さなどの点から、実用分析法として採用することは困難でありました。

G. Nota らは1973年に、シアンイオンをブロムシアンに導びき、ガスクロマトグラフィー（ECD）で検出定量する分析法を報告していますが、この分析法の検出感度および選択性に着目し、実用分析のための詳細な検討を加えました。その結果、この分析法は水溶液中のシアンイオンの微量または超微量分析法として有用であることがわかりました。以下その分析法の概要を紹介します。

2・1 原理および分析法

シアンイオンを含む水溶液に臭素を加えると、式(1)に示すように定量的に臭化シアンを生成します。



生成した臭化シアン溶液を、電子捕獲検出器（ ^{63}Ni ）を付けたガスクロマトグラフに注入し、臭化シアンのピークを検出してシアンイオンの濃度を測定します。

検液 0.5~2.0ml を 10ml の目盛付共栓試験管にはかりとり、りん酸 0.5 ml および臭素 1 滴を加えて振りまぜて 10 分間放置します。ついで 5% フェノール水溶液 0.2 ml を加えて過剰の臭素を除去し、エチルエーテル 5 ml 加えて振りまぜて 15 分間放置し、エチルエーテル層 0.5~1 μl をガスクロマトグラフに注入して、臭化シアンを Porapak QS で分離検出します。得られたクロマトグラムピーク高さ、またはピーク面積から臭化シアンの濃度を検量線法で求めて、シアン濃度を算出します。

2・2 共存イオンの影響

この分析法は試料水溶液中に共存する陰イオンおよび陽イオンの妨害はほとんど認められませんでした。例えば Cl^- , I^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ などは、10ppm 添加してもシアンイオンの平均回収率は 100.4% でした。

2・3 定量結果

シアン化ナトリウム水溶液をシアンイオンとして $2.1 \times 10^{-5} \sim 7.1 \times 10^{-5} \text{ mg/ml}$ に調製し、シアン濃度を測定した結果を表 1 に示します。

表 1 シアンイオンの定量結果

摘要 No.	理論シアン濃度		実測シアン濃度		回収率 %
	$\text{CN}^- \text{ mg/ml}$	$\text{CN}^- \text{ ppm}$	$\text{CN}^- \text{ mg/ml}$	$\text{CN}^- \text{ ppm}$	
1	7.1×10^{-5}	0.108	7.5×10^{-5}	0.114	105.6
2	5.7×10^{-5}	0.087	5.8×10^{-5}	0.088	101.8
3	2.8×10^{-5}	0.043	2.7×10^{-5}	0.041	96.4
4	2.1×10^{-5}	0.032	2.15×10^{-5}	0.033	102.4
5	2.1×10^{-5}	0.032	2.0×10^{-5}	0.030	95.2

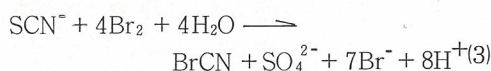
2・4 定量限界および検出限界

この分析法の定量限界の下限は 0.01ppm、検出限界は 0.002ppm であります。

3. チオシアンエステル法による微量チオシアンイオンの定量

チオシアンイオンの定量法も従来から種々の分析法が知られています。

ブロムシアン法では式(1)に示したように、シアンイオンが臭素と反応して臭化シアンを生成しますが、同様に CNO^- および SCN^- も式(2), (3)が示すように臭化シアンを生成します。したがって水溶液中のチオシアンイオンもシアンイオンとして検出されることとなります。



一方、シアンイオンとチオシアンイオンは毒性が極端に異なり、シアンイオンは猛毒ですが、 $\text{R}\cdot\text{SCN}$ または $\text{R}\cdot\text{SNC}$ は芥子油成分として知られています。このためチオシアンイオンとシアンイオンの選択的定量法を検討する目的でチオシアンイオンの分析法を検討しましたのでその分析法の概要を紹介します。

3・1 原理および分析法

チオシアンイオンを含む水溶液に、ヨウ化メチルを加えて還流すると、定量的にメチルチオシアン酸エステルを生成します。また、水溶液中にシアンイオンが共存すると、式(5)が示すようにアセトニトリルを生成します。



生成したメチルチオシアン酸エステルを蛍光々度検出器（リンおよびイオウの選択的検出器）を付けたガスクロマトグラフに注入し、394 nm の吸光度をクロマトグラムとして検出定量します。

チオシアンイオンを含む検液 0.5~2.0 ml を 20 ml のナスフラスコにはかりとり、ヨウ化メチル 0.1 ml を加えてジムロート冷却器をとりつけて5分間振りまぜ、70~75°C 温浴中で1時間還流する。室温に放冷後、エチルエーテル 3 ml 加えてふりまぜて5分間放置し、エーテル層 0.5~1 μl をガスクロマトグラフに注入して Porapak QS または Silicone DC-550 を用いて分離検出します。得られたクロマトグラムのピーク高さは、チオシアン酸メチルの [濃度]² に比例するから、検量線法に

よってチオシアンイオンの濃度を算出します。

アセトニトリルは蛍光々度検出器（394nm）では全く検出されないで、チオシアンイオンの選択的定量が可能であります。

3・2 定量妨害成分について

この分析法は、蛍光々度検出器（FPD）を用いるために、394 nm で吸光度を示さない成分が共存しても検出されないで、アセトニトリルは定量を妨害しません。

また、式(4)の反応は定量的にチオシアン酸メチルを生成し、他のイオウ化合物の生成は認められず、前述の反応条件では式(6)に示す転位もおこらないから、チオシアン酸メチルの定量を妨害するイオウ化合物はありませんでした。



3・3 定量結果

チオシアン酸カリウム水溶液を用いて検液を調製し、メチルチオシアン法でチオシアンイオンを定量した結果を表2に示します。

表2 チオシアンイオンの定量結果

摘要 No.	理論SCN 濃度 ng/ml	実測CH ₃ SCN 濃度 ng/ml	CH ₃ SCNより 算出したSCN ⁻ 濃度 ng/ml	回収率 %
1	283	341	271	96
2	226	285	226	100
3	170	230	183	108
4	340	442	351	103
5	453	570	453	100
6	567	699	555	98

3・4 検出感度

この分析法の検出感度は、1 mVフルスケールの50%（0.5 mV）ふれるのに要するチオシアン酸メチルの濃度は、0.7 ng/ μl であり、検出限界の下限は0.1 ng/ μl であります。

4. おわりに

ガスクロマトグラフ分析法で、シアンイオンおよびチオシアンイオンの定量法を検討するに当たって、生成した臭素化合物が本当に臭化シアンなのか？、またチオシアンイオンを臭素化した場合も臭化シアンを生成し、臭化チオシアンは生成しないか？という疑問がありました。ガスクロマト

グラフ質量分析法（化学イオン化）の測定結果から、シアンイオンおよびチオシアンイオンを臭素化した場合は、いずれも明確な $M^+ = 106$, $(M+1)^+ = 107$, $(M+2)^+ = 108$ などの分子イオンおよび準分子イオンが確認されましたが、 $BrSCN = 138$ は検出されませんでした。また、チオシアン酸メチルの場合は、 $M^+ = 73$, $(M-1)^+ = 72$, $(M+1)^+ = 74$, $M^+ + CH_3$, $M^+ + C_2H_5$, $M^+ +$

$C_3H_5^+$, $M^+ + M^+$ などが認められました。

シアンイオンおよびチオシアンイオンの分析法は、もともと有機元素分析の分析誤差を解明する手段として検討したものでありますが、一般的な陰イオンの分析法としても有効であります。

有機微量分析室

室長 本間 春雄

昭和55年度 理研シンポジウム開催予定

昭和55年5月現在

整理番号	テーマ（仮題）	主催研究室	共催	開催予定日
1.	レーザー科学	レーザー科学研究グループ		8月下旬
2.	非接触計測と画像処理	情報科学研究室 光学計測研究室		9月
3.	加速器とその応用	サイクロトロン研究室	京大核研 阪大核物理研究センター	9月
4.	理研—早大合同シンポジウム	固体化学研究室	未定	夏～秋
5.	位置検出器とその応用	放射線研究室		10月
6.	物理研究者からみたエネルギー問題	海洋計測第2研究室		10月
7.	トリチウム分離技術	同位元素研究室	日本原子力学会 同位元素協会	11月
8.	飛翔体による研究 (気球, ロケット, 衛星等)	宇宙線研究室, 放射線研究室, 地球化学研究室 プラズマ物理研究室, 海洋物理研究室		11月
9.	微生物機能の新利用技術	化学工学研究室	化学工学協会	11月
10.	スウォームの挙動と気体エレクトロニクス	プラズマ物理研究室	文部省総合研究(A)班	11月
11.	表面科学	ビーム解析室		11月
12.	形状の測定, 解析とその応用 (第2回)	粉粒体工学研究室	化学工学協会, 粉体工学会他	11月下旬
13.	不均一接触反応における選択性	触媒研究室		12月1日
14.	ピコ秒現象シンポジウム	レーザー科学研究グループ		12月
15.	摩擦シンポジウム	摩擦工学研究室	日本潤滑学会	12月
16.	プラズマ—壁相互作用の研究 (時間, 空間, 分解できる計測法)	核融合研究室		12月
17.	重イオン原子衝突	リアニック研究室 放射線研究室	文部省科研費「原子衝突」 研究班	12月10日
18.	陽電子消滅による物性研究の 現状と将来	磁性研究室		56年 1月

19.	第12回シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」	半導体工学研究室	応物学会応用電子物性分科会、学振荷電ビーム委員会	2月 4, 5, 6日
20.	新しい光学計測	光学計測研究室		2月6日
21.	数式処理システム	情報科学研究室		2月上旬
22.	高強度鋼板の諸特性	変形工学研究室	薄鋼板成形技術研究会	2月
23.	生体工学に関するシンポジウム	生体高分子物理研究室		2月
24.	第7回電子回路技術シンポジウム	工 作 部		3月

問い合わせ先：普及部 図書・発表課 編集係，電話 0484-62-1111 内線 2392, 2393



ドイツ三段

囲碁は、いま空前のブームだそうだ。世界的なブームとも言えるだろう。例えば^{★トトシ}一昨年の話になるが、西ドイツの東北地方にある小さな学園市ブランシュバイクで、その地方の囲碁大会が開かれたが、参加者30数名とお伝えすれば、容易に納得されよう。

その時の話である。「お前さんは日本人のようだが、碁は出来るのかね？」と髭をはやした背の高い男（彼が大会組織委員長であることがあとで判明したが）、そ奴が偉そうな態度で拙に尋ねた。日本人であることを疑われたこと、ドイツ人に囲碁の面白さが分かってたまるかという気持が錯綜して、「当り前よ。こちからは正身正銘の日本人でえ。しかも棋院の三段とくらあ、べら棒め。」と思わず啖呵を切ってしまった。結果は36人中4位であった。

日本の段・級位制度と正確に対応づけることはできないが、あちらではゴルフと同様ハンディ制を採用している。プロ棋士がハンディ0で、アマ

チュア10段がハンディ2、以下段位が下がるごとに4, 6, 8……とハンディが増えていく。先月国際アマチュア囲碁選手権に参加したマッテルン氏は、西ドイツで一番強く、ハンディ8（日本的に言えば7段）と聴いている。若し彼と戦えば、拙はハンディ16（3段）なのでハンディ差8、つまり8子置く勘定となる。それでは奇数ハンディは何を意味するか。思うに同じ段・級位でも少し強い人は3.5段とか、弱い人は2.5段とか解釈できよう。

連中と鷄鷲を争って、定石やヨセの知識が全くと言って良いぐらい無いこと、何時間も何時間もねちっこく考える、中押し勝ちや負けが無い等が強く印象に残った。多分チェスの精神で碁を打っているのであろう。技能の優劣よりも心理作戦の争いという感じがした。しかし、素人は、捕虜交換するほど相手の石を取ることに無上の喜びを感じるものだ。

他人に聴いた話だが、ウィーンで碁会所を発見した結果、奥さんを放擲して3日間碁会所に通いつめたという日本人旅行者が居たそうだ。彼はあちらの景色を鑑賞できなかったが、終生の友人を得たとも言う。碁盤や、教材が少ないヨーロッパでは、日本人を見ると手談の相手が来たと目の色を変える人が増えて来たのも確かである。

化学工 学 研 究 室
研 究 員 遠 藤 勲