徳 丸 克 己(化学)

古来から人間のもつさまざまな想いや願いは長い間変 らないものが多く、またそのいくつかは何かの形で具現 されまた具現されようとしている。天がける鳥のように 飛びたい願いは航空機を産み出し、不老長寿の願いは医 学の進歩を斉らし、軽くて丈夫で銹びない材質を求める 想いはプラスチックをつくり出し、われわれの子供のこ ろには童話の世界にしかなかった透きとおった着物は合 成繊維として入手できる。しかし、これらの願いの実現 も時として環境を破壊してしまうほどに行きすぎること がある。プラスチックをどのように廃棄するか、 超音速 航空機が酸素の欠乏とオゾン層の破壊をおこすかもしれ ないなど多くの問題があり、元来はポジティブな想いの 実現がネガティブな結果を招くおそれさえある。もちろ ん人間の想いにはスプーンを曲げたいという無邪気なも のもありまた強烈にネガティブなものまである。自分に とって邪魔者を消すためにわら人形をのろった昔の話か ら名札や表札をかすめ取る現代版まで様々である。

もろもろの学問の研究は元来知的好奇心によって准む ものであるが、その学問がある社会的環境のもとにある と, あるいは社会的要請と関連があると, ある目的意識 に関連して急速に発展することが多い。近代における化 学の発展はその時代に用いられていたエネルギー資源と 密接に関係があるという意見がある。すなわち石炭を燃 やしてエネルギーを得た時代には石炭に関する化学が発 展し、石油の時代とともに石油に関する化学が発展した わけである。では石油が不足したあとのエネルギー資源 は何であろうか? 世界の石油が少くなっても石炭はま だかなりあるので、 石炭の 化学がもう 一度石油の 液化 (石炭を水素化分解して 石油のような 炭化水素にするこ と)という形で粧いを新たにして賑うかも知れない。し かし、遅くとも次の世紀とともに徐々に実用化されるこ とが期待されているものは、天空からふりそそぐ太陽の エネルギーである。 太陽の 光を 積極的に 利用できたら という人々の想いもこれまた新しいものではない。 0 sole mio はわたしの太陽とでもいういとしい人への想 いをうたったナポリの 唄であるが、この エッセイ "0 sole nostro"はわれわれすべての人々のための太陽のエ ネルギーについて述べようとするものである。

太陽の光が天然の染料にあたるとその色が褪め、また

太陽の恵みの下で植物が生育することは古くから知られ ていた。しかし、学問として物質に光があたったときに どのような変化がおこるかを研究しはじめたのは古いこ とではなく、前世紀末から初世紀初頭にかけての時代で あり、活発な研究がおこなわれたのは太陽の国イタリア のボローニャにおいてである。 (ボローニャはフィレン ツェの北約 100 km, ヴェローナの南約 100 km に在る。) ここの研究者は各種の物質やその混合物を太陽光にさら してどのような化学変化がおこったかを調べ、光化学と いう分野にくわを入れたのであった。初期の時代には便 利な紫外線ランプも入手できないので、第一次大戦まで は光化学反応の研究は強い太陽のふりそそぐ土地でおこ なわれた傾向が強く, それは西欧の植民地政策とも関連 があるという。たしかにエジプトのカイロでは盛んな研 究が行われ、その頃の文献には Kairos Sonnelicht に何 日さらすなどという記載が見られる。

しかし、第二次大戦までの研究は種々の物質を光照射 してどのような物質が生成するかを記載するにとどまり 一つの学問体系を形づくるには遠かった。それは物質が 光を吸収して生ずる励起状態の性質もわかっておらず、 また多くの有機分子の反応を支配する因子を統一的に眺 める方法も確立していなかったからである。第二次大戦 後励起分子のおこなう物理的過程が解明されはじめまた 有機反応論という分野がつくり出されるようになり,他 方実験的にも紫外線ランプが入手し易くなりまた各種の 分離や分析のための機器が出現するにつれて, 光化学反 応の研究は 1950 年代後半から再び活発となって今日に 及んでいる。そのはじめの頃は記載的ないし合成化学的 見地の研究が多かったが、特筆すべきことは光化学反応 が化学工業でしかも世界にさきがけてわが国ではじめて 利用されるようになったことである。元来紫外線を発生 させるには多くの電力とその費用を要するため、紫外線 の利用は連鎖反応を開始させる以外には経済的にはひき あわないと言われていたので、日本におけるナイロン原 料製造のための実用化は光化学反応の顕著な成果として 国際的にもしばしば引用されている。光化学の研究は最 近ではある分子が光を吸収したときにどのような励起状 態が生成し、それがどのような速度でまたどのような径 路を経て生成物に至るかを解明し、光化学反応の基礎を

明らかにする学問が育ちつつある。このような学問は、 米国では分子光化学 (molecular photochemistry) と呼ばれ、筆者はこれを光化学反応論とよぶことが多い。このような境界領域的な色彩をもつ学問は残念ながら外国にくらべると日本では歴史が浅く、またその前衛となっている研究者はほとんどが筆者と同じく 1930 年以降の生まれの人々であることも興味深い。

このように光化学反応を励起状態の挙動としてある程度筋道を立てて考えていくことができると、天然の葉緑体でおこっている二酸化炭素と水から太陽の光のもとで炭水化物と酸素をつくる反応を解明しそれを人工的に行えないであろうかという光化学者の積年の想いはますますつのるわけである。すぐにはそこまで行かなくても、太陽光をもっと有効に利用できないであろうかという想いは近年まことに強いものがある。

地表に到達する 太陽光の波長は約 350 nm から 1000 nm 以上にまでわたるが、その中でもエネルギー分布の 高いのは 400~700 nm の範囲であり、 天然の植物体内 のクロロフィルは太陽光のうち 430 nm を中心とする青 い光と 680 nm を中心とする 赤い色を 吸収して 励起さ れ,複雑な組合せから成る一連の反応系の引き金を引く 役を演じている。ところが結合の開裂や生成を伴う光化 学反応には太陽光の波長領域よりももっと短い波長の紫 外線でおこるものが多い。それはある分子の結合を開裂 するためのエネルギーは太陽光の波長領域の光量子のエ ネルギーで見かけ上は十分であっても、その分子はもっ と高いエネルギーの光量子しか吸収しないのがふつうだ からである。そこで,太陽光を利用するには,短い波長 の光でしかおこらない反応をどうにかして太陽光によっ てもおこるようにする工夫が必要となる。もしも太陽光 に直接照らされるだけで多くの反応が進行したら、われ われ人類を含めて地上の生物は生きておれないことにな る。たとえばつねに強烈な紫外線を浴びると、皮膚に炎 症をおこしたり皮膚がんをおこしたりすることを想い出 して頂ければよい。

太陽光を巧みに利用するおもしろい例にすでに写真がある。臭化銀の結晶を太陽光にさらすと銀が析出し臭素が遊離する反応が写真の原理であることは周知の通りである。臭化銀のゼラチンエマルジョンのフィルム(レギュラーフィルム)は約500 nm より短い波長の光,すなわち紫外線と青い色にしか感じないので,このフィルムで写真をとるとわれわれが眼で見ているのとはかなり異なった感じのものとなる。臭化銀をエリスロシンという赤い色素で染めてエマルジョンとすると,黄や緑の光にも感じるようになるのでフィルムの感光範囲が600 nm

程度にまでひろがる。これがオーソクロマチックフィルムである。さらに臭化銀をシアニンという青い色素で染めると赤い光にも感じるので感光範囲が 700 nm にまでひろがり,これが通常使用されるパンクロマチックフィルムである。これらの場合は臭化銀が直接吸収しないような低いエネルギーの光を色素が吸収して励起され,それが臭化銀の反応をひきおこすもので,このような色素を増感剤,その作用によりおこる反応を増感反応という。

過酸化ベンゾイルとよぶ有機過酸化物は分解すると活 性なフリーラジカルを発生し, これがビニルモノマーの 重合を開始したり, また逆に高分子に作用してその劣化 や崩壊をおこしたり、さらに PCB やメルカプタンなど の環境汚染物質を破壊することができる。この過酸化物 を直接光照射して分解させるには、せいぜい 313 nm よ りも短い紫外線を照射しなくてはならない。したがっ て,これに太陽光を直接照射しても分解がおこらない。 ところが、これにアントラセンやペリレンのような芳香 族炭化水素を加えると,太陽光の波長領域の 400 nm 程 度の光によっても効率よく分解するようになる。これら の炭化水素は,過酸化物を直接照射してその分解をひき おこす光よりももっとエネルギーの小さい光量子を吸収 して励起され, この励起状態の分子が過酸化物分子に速 い速度(溶液中で互いに衝突するたびにおこる程度の速 度)で作用してその分解をおこすのである。このような 増感反応系は太陽光を有効に利用する可能性を示すもの で, 筆者らがこれを "sunlight-utilizable sensitization" と呼んでいるゆえんである。

太陽光の 有効利用の 願いは まことに久しい。 光化学 反応の 初期の 開拓者である ボローニャの チアミチアン (Ciamician) は第一次大戦前夜の 1912 年につぎのよう に述べている。"石炭によるわれわれの black and nervous civilization に太陽エネルギーの利用による quieter civilization がとってかわるならば、それは進 歩と人類の幸福に対して harmful なものとはならない であろう。"最近では残念ながら光化学というと光化学 スモッグから harmful なものを連想する人々が多く,大 気汚染にみられるように, 大気中の有害物質が太陽光と 酸素の作用で一層有害な物質に変化する。日本のように もともと面積が狭い上に生活に適する平坦な部分がきわ めて狭くそこに大勢の人々が暮しているところでは環境 の適切な維持はきわめて重要な課題である。化学の研究 者の間でも,われわれのような光化学の研究者以外にも 環境保全や"無公害"を標榜する人々が最近は多い。こ のような関心がともすれば汚くてくさい化学を実験室で

も工場でも環境にとって not harmful に社会の要請に こたえうる化学に変えるのに役立つことを期待したい。 この夏イタリアのシルミオーネで開かれた有機フリー ラジカルの国際会議とオランダのエンスケデで開かれた 光化学の国際会議に出席する機会を得た。席上ときどき 太陽エネルギーの利用が話題となったが、日本の多くの 人々の方が太陽エネルギーの利用について常識が豊かで ある印象を受けた。これはエネルギー資源が国内でも乏 しい上に海外からも入手しにくい国柄のせいかも知れな い。しかし光化学の基礎研究となると,海外ではそのた めの施設をもったところが少くないが,日本ではそのよ うなものはまったくないのは残念なことである。