

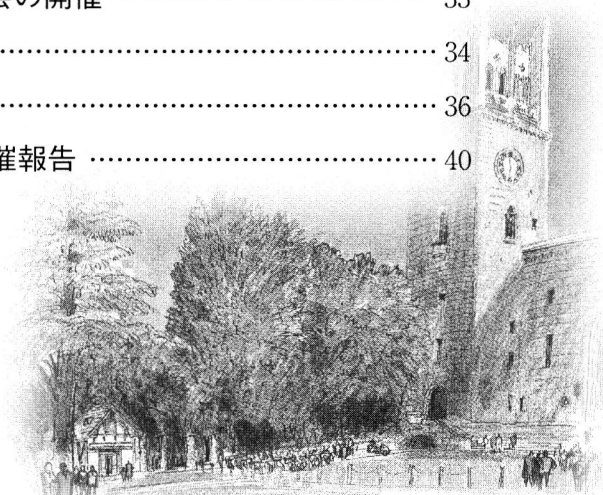
早稲田応用化学会報

Bulletin of The Society of Applied Chemistry
of Waseda University



No.66
March 2002

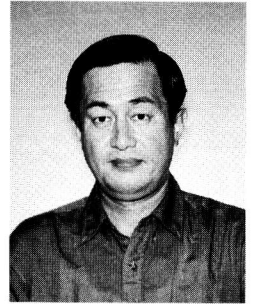
巻頭言	中国の産業近代化とわが国産業の空洞化……………	1
	洪谷 敬一	
総説	原子の波動性を利用した化学反応——原子トンネル反応……	2
	宮崎 哲郎	
トピックス	PCB問題 ～ 古くて新しい環境問題……………	6
	村上 昭彦	
随想	早稲田での生活を振り返る……………	9
	宇佐美 昭次	
研究室紹介	菊地・松方研究室……………	11
職場だより	コニカ（株）……………	15
実社会へ巣立つ後輩へ……………		19
	I 高野 敏明 II 瀬川 育雄	
会員のひろば……………		23
理工学部「創成入試（AO方式）」の紹介……………		30
応化教室近況……………		32
第15回 水野敏行記念学術研究発表会の開催……………		33
学生会……………		34
会員だより……………		36
早慶ソフトボール大会、「三日会」開催報告……………		40



巻頭言

中国の産業近代化とわが国産業の空洞化

渋谷 敬一



ここ1、2年、物価は下落傾向にあり、生活者の立場から見ると、同じ収入でもより良い生活が出来るので、短期的には大変に好都合である。

これは、貿易の自由化、規制緩和を通じて、中国に代表されるような労働力の安価な国からの農産物や各種工業製品が大量に輸入されているのが、大きく影響している。

一昔前までは、値段は安いけれど、品質はいまいちあるいは日本人の好みに合わないといったものも多く見られたが、日本向けに開発され安くて良い物が増えてきた。その卑近な例が、しいたけや長ネギであり、急激な輸入増加に日本の農家が悲鳴を上げて、緊急的に輸入制限をするに至った訳である。

ことは、農産物に限らず、工業製品の分野でも起きており、かつて、日本が数十年掛けて歩んで来た軽工業から重工業さらにはハイテク工業への近代化の道を、中国はほんの十年ほどの短い期間で追いついて来たように思われる。

わが国の各産業も、国際競争力の強化のために、中国市場のためだけでなく、日本を含めた国際市場向けに中国に工場を建てるといった動きが進んでいる。日本の進んだ製造技術と中国の安価で良質な労働力や低物価が融合して強い競争力を形成した。その結果、わが国の多くの工場は、急速に競争力を失いつつある。産業の空洞化が、日本でも起き始めている。

貿易の国際収支も、これまでは長いこと黒字が続いていたが、昨年は9月、10月と2カ月連続で単月赤字となった（平成13年11月末現在）。今後も、この傾向が続くとすれば、ゆゆしき事態である。

昔、中学生の時代（もう、40年以上前）に、日本は無資源国なのだから加工貿易によって生きていかなければならないと、学校の授業で習った言葉がしみじみと思い出される。古い言葉ではあるが、これは現在も、また、将来においても日本にとって重要な原則のような言葉であると思っている。

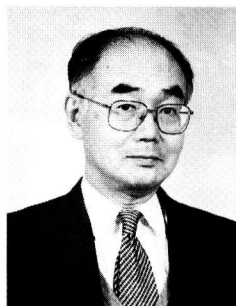
ところで、私は卒業以来石油産業に身を置き、2年前から、潤滑油やグリースを製造する工場に勤務している。燃料油部門と異なり、潤滑油・グリースの世界は、大手と中小の企業が乱立していて厳しい競争をしているが、最近、超破格値の輸入品と思われる製品が国内市場で流通した。わが工場でも、同じ製品を作っているが、工場出荷価格よりも安いことにショックを受けた。

誰でも作れる汎用品は、人件費の圧倒的な差を考えると、今後競争していくのは難しいと思われる。しかし、幸いにして日本には知恵ときめ細かさという良さが残っている。人に真似されないあるいは真似されにくい製品に特化してでも、生き残って行きたい。

在学生の皆さんには、日本の未来が明るいものと成るよう、大いに遊び、大いに学んで、社会に貢献されることを期待しています。

総 説

原子の波動性を利用した化学反応 ——原子トンネル反応——



宮 崎 哲 郎

1. トンネル効果とは

古典力学では粒子と波動は全く別のものである。しかし、量子力学では全ての物体は粒子性と波動性を持っており、特に分子、原子、電子等の小さな物体では波動としての性質が顕著に現れる。粒子が運動エネルギー (E) を持って或る障壁に衝突した場合、 E が障壁のエネルギー (W) よりも小さい時、粒子は決して障壁の反対側に行くことは出来ない。例えば、我々が壁に囲まれた部屋に閉じ込められた時、壁を壊さない限り外に出ることは出来ない。しかし、量子力学では粒子が波動性を持つため、エネルギー (E) が W より小さくても或る確率で壁を通り抜けることが出来る。これをトンネル効果と言い量子力学の大きな特色である。ドラえもんは部屋に閉じ込められても外に出ることがあるが、彼は量子力学を理解し、トンネル効果を使って「どこでもドア」を実現しているのかも知れない。

電子の質量は小さく波動性が大きいのでトンネル効果は容易に観測され、様々な系で研究が展開されている。しかし、原子や分子は質量が大きく波動性が小さいので、トンネル効果はこれまであまり重要視されていなかった。ここでは、原子のトンネル効果によって化学反応が起こる現象を筆者等の研究を中心にして解説する。詳しい内容は最近の論文に述べてある^{1,2}。

名古屋大学工学研究科 物質化学専攻 教授。1995-99年日本原子力研究所の研究プロジェクト「原子トンネル反応」のリーダー（兼任）。「原子トンネル反応」の研究により、日本放射線化学会賞（1991年）、日本化学会学術賞（1998年）を受賞。

（昭和37年応用化学科卒・新制12回）

2. トンネル反応の実証：水素原子-水素分子トンネル反応

従来の考えによれば、化学反応は図1に示すように反応物が周囲からエネルギーを貰い、活性化エネルギーの障壁を越えて起こる。温度を下げると反応物のエネルギーは小さくなり、反応は遅くなる。極低温（4 K； -269 K付近）では反応時間は 10^{500} 年となり、実際には反応が起こらない。化学反応は原子の組み換えである。原子の波動性に基づくトンネル効果を利用すれば、4 Kでも反応は起こり得る（図1の点線）。

トンネル反応の最も単純・明解な実証例はMiyazaki等が観測した極低温固体水素中の水素原子-水素分子トンネル反応である。この反応は最も簡単な2分子反応であり、反応速度論の基礎になっている。Eyringがこの反応について絶対反応速度論を構築した際、トンネル効果の可能性を考えていたが、当時は実験の根拠もなく、彼はこれを無視して理論を展開した。Miyazakiはトンネル反応の規範として以下の3点を挙げた。第1に、トンネル反応は反応障壁を透過して起こるので、反応の活性化エネルギー

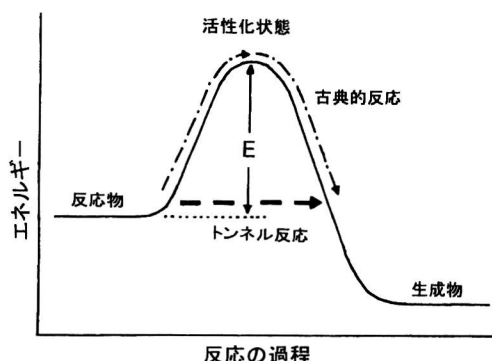


図1. 化学反応のエネルギー状態（高校の教科書より）

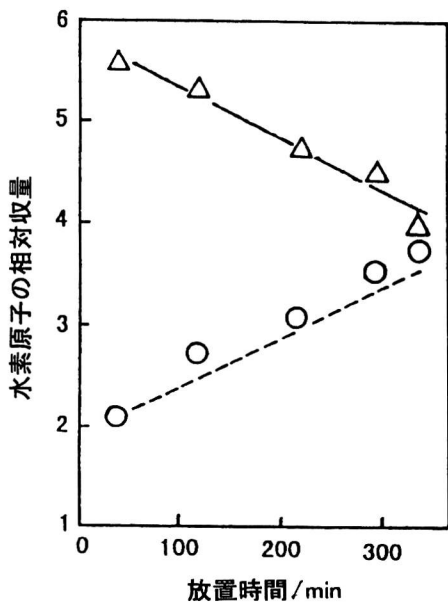


図2. γ 線照射した固体 D_2 -HD (15.6%) を極低温に放置した時の水素原子収量の時間変化。

(○) 4.2 KのH原子；(△) 4.2 KのD原子；(---) 1.9 KのH原子；(—) 1.9 KのD原子。

ギーが零になる。固体水素 (D_2 -HD 混合系) を 4 K で γ 線照射し、生成した D と H 原子の量と放置時間との関係を図 2 に示す。4 K で D 原子の量 (Δ) の減少と H 原子の量 (○) の増加が相補的に起こり、反応(1)が 4 K でも起こっていることがわかる。



1.9 K に放置した場合 (実線と点線) でも反応(1)は 4 K と同じ速度で起こる。即ち、見掛けの活性化エネルギーは零となる。反応(1)の反応障壁の高さは 10 kcal mol^{-1} であるので、触媒等が全く存在しない状態でも見掛けの活性化エネルギーは零になる。第 2 に、トンネル反応では著しい同位体効果が観測される。反応障壁を越えて起こる古典的反応では同位体効果は小さく、最大 6 以下である。一方、トンネル反応では H と D 原子の質量の差が波動性に著しい差を生じるため、反応における同位体効果が大きくなる。表 1 に示すように、 $D + H_2 \rightarrow HD + H$ と $H + D_2 \rightarrow HD + D$ との反応における同位体効果は 3×10^4 以上となり、古典的反応の場合の値(6)よりも遙かに大きい。実験値は、トンネル反応を仮定して計算した理論値 (10^{55}) に近い。第 3 に、水素原子-水素分子反応は最も単純な反応系であるので、信頼出来る反応のポテンシャ

表 1. 速度定数に対する同位体効果

	$k(D+H_2)/k(H+D_2)$
4 K 実験値 (宮崎)	$\geq 3 \times 10^4$
4 K 計算値 (トンネル反応) (宮崎)	10^{55}
370 K 実験値 (古典的反応) (Le Roy)	6

ルエネルギー曲面が得られている。その結果、実験値と理論計算値との比較が出来る。Miyazaki 等は 3 種類の反応について速度定数を 4 K で測定した (表 2)。これらの値は、反応が障壁を越えて起こるとして予想される値 ($\sim 10^{-450} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) よりも遙かに大きい。さらにトンネル反応の速度定数を簡単な理論計算から求めると、これは実測値とほぼ一致する。以上のことから Miyazaki 等はこれらがトンネル反応であると発表した。発表後、直ちに日本 (Sato, Takayanagi) とアメリカ (Truhlar 等) の理論家がさらに厳密な計算を行った。これらの値は表 2 に示すように実測値と一致する。以上の 3 点からトンネル反応が明確に実証された。

最近、Miyazaki と Kumada は国際的にも初めてトンネル反応の制御因子の解明を試みた²。紙面の制約から詳しい内容は省略するが、極低温トンネル反応は、結晶格子の乱れ、不純物の存在、格子振動による散乱等の僅かな相互作用によって著しい影響を受けることが判明した。その相互作用の大きさは 数 cal mol^{-1} であり、従来の古典的反応を触媒等によって制御する際の値 (数 kcal mol^{-1}) の $1/100 \sim 1/1000$ 程度である。これは化学反応を制御する立場から見ると驚くべきことである。

水素原子-水素分子系におけるトンネル反応の実証は、Eyring 以来の反応速度論上の歴史的課題に明確な回答を与えたことになる。次節でも述べるようにトンネル反応は特殊な反応ではなく、原子の波動性と言う自然の根源的性質によるものなので、今後研究が進めば様々な反応系で重要になると思われる。またアレニウス以来の活性化エネルギーを越えて反応が起こると言う古典的モデルに対して、トンネル反応は新しいモデルの提起である。これは、或る意味では化学反応における触媒の発見に匹敵するとも言

表2. 4 Kトンネル反応の速度定数 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

反応	実験値 (Miyazaki等)	トンネル反応理論値		古典的反応推定値
		(Sato, Takayanagi)	(Truhlar等)	
$\text{H}_2 + \text{D}$ $\rightarrow \text{H} + \text{HD}$	0.3 7	1.2	18	6×10^{-426}
$\text{H}_2 + \text{H}$ $\rightarrow \text{H} + \text{H}_2$	26 21	0.46	13	2×10^{-464}
$\text{HD} + \text{D}$ $\rightarrow \text{H} + \text{D}_2$	0.0019 0.0023	0.0027	0.039	1×10^{-454}

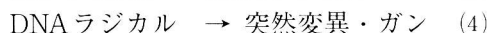
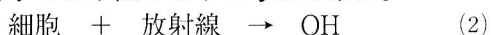
える。図1は高校の教科書から引用したものであるが、化学反応の概念として点線で示したトンネル反応の過程も含めて教えるべきであろう。

3. 化学・物理学における原子トンネル反応(現象)の展開

化学におけるトンネル反応については、様々な研究が展開されて来た。Miyazaki等は、77 Kにおいて2種類のアルカン混合系でH原子によるトンネル水素引き抜き反応が極めて選択的に起こることを発見した¹。Tomiokaはフェニルカルベンラジカルが低温固相でのみトンネル反応によりC-H結合へ挿入することを見出した³。MiyazakiとAratono, Tachikawaは、核融合燃料のトリチウムがトンネル反応をすることを報告している¹。Hiraokaは極低温宇宙で星間分子がトンネル反応によって生成するモデルを提唱した⁴。物理学においても原子トンネル現象が物性論的な視点で検討されている。例えばMiuraは、ヘリウム結晶中の転位がヘリウム原子の集団のトンネル効果によって移動することを発見した⁵。Kadonoは、固体中でミュオニウム(中間子と電子の結合体で、H原子の同位体と言える。質量がH原子の1/9と軽い)がトンネル効果により拡散することを明らかにした⁶。原子のトンネル反応(現象)は化学や物理学において様々な新しい発見をもたらしつつある。

4. 生物学における原子トンネル反応の展開

原子トンネル反応は生物学においても重要である。MiyazakiとWatanabe等が共同研究したビタミンCのトンネル反応による突然変異やガンの抑制作用について紹介する。哺乳動物細胞に放射線を照射するとDNAの突然変異やガンが誘発される。その機構として、従来の放射線生物学では下記のように考えて来た。



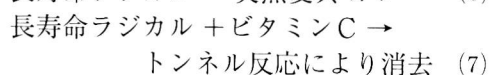
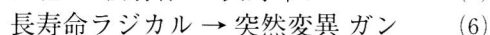
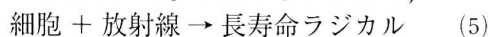
細胞の80-90%は H_2O であり、 H_2O の放射線分解で生じたOHラジカル(活性酸素)がDNAと直接反応し、DNAの突然変異やガンが引き起こされる。OHは拡散し易く反応性も高いので、寿命は 10^{-6} 秒以下と短い。そのため細胞中でOHの反応を直接観測した例はない。従って、上記の機構には明確な証拠が不足している。

我々は生体内でのトンネル反応を研究するために3段階からなる研究を構築した。第1段階は、細胞内でラジカル反応を直接観測する。第2段階で、この反応と生物効果との関連性を調べる。第3段階で、反応における同位体効果を検討し、トンネル反応を明らかにする。ハムスターの細胞を室温で照射すると、数時間以上の寿命を持つ長寿命の高分子ラジカルが生成することを高感度ESR測定法により初めて観測した。照射後、細胞にビタミンCを添加すると反応により長寿命ラジカルを3%にまで減少させる。一方、細胞を放射線照射した後、ビタミンCを添加すると突然変異は2%、ガンは25%まで抑制される。照射後には短寿命のOHは存在せず、反応活性種としては長寿命ラジカルのみが存在する。このことから長寿命ラジカルが突然変異やガンを誘発し、ビタミンCを添加するとこのラジカルは消去されるため、突然変異やガンが抑制される。ESRスペクトルの解析やラジカル収量の検討から、長寿命ラジカルは蛋白質ラジカルであることがわかった。細胞のモデル系として10%の高濃度蛋白質アルブミン水溶液を放射線照射すると、この場合も細胞と同様に長寿命蛋白質ラジカルが生成する。この系において、通常の軽水素化ビタミンCと重水素化ビタミンCを用いて、長寿命蛋白質ラジカルとビタミンCとの反応における同位体効果を調べた。

表3. ビタミンCと長寿命蛋白質ラジカルとの反応における同位体効果

反応	k (h-vit.C)/k (d-vit.C)
実測値	$\geq 20-50$
古典的反応 (理論値)	≤ 6
トンネル反応 (理論値)	20-70

表3に示すように大きな同位体効果 ($\geq 20-50$) が得られた。これは反応障壁を越えて起こる古典的反応の場合の同位体効果 (≤ 6) より大きく、トンネル反応を考えた時の理論値 (20-70) に近い。従って、ビタミンCはトンネル反応によって長寿命ラジカルを消去しているものと思われる。以上をまとめると、



放射線によって生成した長寿命蛋白質ラジカルからDNAへ損傷シグナルが伝達され、その結果突然変異やガンが誘発される。照射後、ビタミンCを添加するとトンネル反応によって長寿命ラジカルを消去し、突然変異やガンを抑制する。長寿命蛋白質ラジカルによるガンの誘発機構は新しいモデルであり、これが確立すれば放射線障害やガンの治療にも新しい視点を与えるであろう。簡単に言うと、放射線を浴びたらレモンを食べると良いかも知れない。但し、重水素化したレモンでは効果がなさそうである。

最近、NagaokaはビタミンEとラジカルとの反応がトンネル反応であると報告している⁷。また、Paneth等によると或る酵素反応はトンネル反応である⁸。一般に生体内反応の多くはH (H⁺) の移行反応である。水素は波動性が大きいので、これらの反応においてトンネル効果の関与は無視出来ない。通常の水 (H₂O) は我々にとって無害であるが、重水 (D₂O) は有

害と言われている。実際、重水中では細胞は増殖出来ない。生体内反応自身にトンネル反応が関与しており、重水により大きな同位体効果が現れるためと思われる。このように原子トンネル反応は生物学にも関連している。

5. 原子トンネル反応 (現象) と自然科学

電子の波動性は大きいので、そのトンネル効果は様々な系で展開されて来た。エサキダイオード、ジョセフソン効果、トンネル顕微鏡、電子移動反応等、基礎的研究だけでなく、電子産業へ華々しく展開されている。一方、原子のトンネル効果はこれまで無視されていたが、最近では上述したように明確な証拠も蓄積されて来た。特にトンネル反応の発見は化学への新しい展開が期待される。表4に原子トンネル反応 (現象) と関連分野をまとめてある。原子トンネル反応 (現象) は原子の波動性に基づくものであり、物理学、化学、生物学に広く関連している。まさに、自然科学の新しいパラダイムになる可能性を秘めている。この課題は日本が国際的にもリードしている基礎的分野であり、若い人がこの新しい課題に挑戦されることを切望する。

表4. トンネル反応

トンネル反応 (現象)	関連分野
転位のトンネル移動	低温物理学
トンネル量子拡散	物性物理学
水素のトンネル反応	反応速度論
高選択的トンネル反応	有機合成化学
ビタミンCのトンネル反応によるガン抑制	生物学, 医学
トリチウムのトンネル反応	核融合
トンネル反応による星間分子生成	宇宙化学, 天文学

引用文献

1. 宮崎哲郎 “水素のトンネル反応”, 市村編「水素の物性・反応の機能性化と応用」アイピーシー社発行, 183頁, 2001年
2. T. Miyazaki et al., Radiat. Phys. Chem., 60, 381 (2001).
3. H. Tomioka, Res. Chem. Intermed., 20, 605 (1994).
4. K. Hiraoka et al., Radiat. Phys. Chem., 60, 389 (2001).
5. Y. Miura et al., Proc. Third Int. Conf. Low Temp. Chem. (edited by Miyazaki), p75, July 1999, Nagoya, Japan
6. R. Kadono, Appl. Magn. Reson., 13, 37 (1997).
7. S. Nagaoka et al., J. Phys. Chem. B, 104, 856 (2000).
8. P. Paneth et al., Proc. Third Int. Conf. Low Temp. Chem. (edited by Miyazaki), p211, July 1999, Nagoya, Japan

トピックス

PCB問題 ～ 古くて新しい環境問題



村上昭彦

1. PCB問題の背景

1968年に起きた「カネミ油症事件」は、天ぷら油に加熱媒体のPCB（ポリ塩化ビフェニル）が混入したのが原因である、と年輩者は記憶しているが、若い人達は「事件」そのものを知らない。カネミ油症の原因物質がPCB中の不純物のポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFsと略記）が主で、これにPCBの中の共平面構造を有するコプラナーPCBが寄与している事実をもっと知られていない。新聞などで「猛毒PCB」と報道されるために、全てのPCBが猛毒であると思っている人も少なくない。

PCBは「電気絶縁性が高い燃えない油」として、20世紀の電気文明の発達への高い利用価値が見出され、1929年に商業生産が始まった。工業生産されたPCBは、数十種類の混合物である。その優れた化学的特性から、閉鎖系（コンデンサー、トランスの絶縁油、熱媒体など）ばかりでなく、開放系（潤滑油、可塑剤、など）でも広く用いられた。現在まで、世界で100万トン以上、日本では約5万4千トンが生産・使用されたと推定されているが、米軍基地内における使用量や廃棄量は不明である。

人間への健康被害や世界中で多くの野生生物の体内からPCBが検出されたために、PCBに対する危惧が世界的に高まり、日本では1972年に製造と輸入の禁止、廃PCB含有油やPCB容器廃棄物などの保管が義務付けられた。しか

し、約20年後の調査で、保管中の紛失が約7%もあり、保管義務以前の投棄なども考えると、環境に放出されたPCB量はもっと多い。

近年、毒性の強いダイオキシン（ポリ塩化ジベンゾダイオキシン、PCDDsと略記）問題や環境ホルモンとの関連で、保管中のPCBおよびPCB廃棄物の処理が急がれている。

PCBは209種類の異性体があるが、14種類のコプラナーPCB中の12種類がダイオキシン類とされている。ちなみにダイオキシン類とは、75種類のPCDDs中の7種類、135種類のPCDFs中の10種類、および12種類のコプラナーPCBとする事が「ダイオキシン類対策特別措置法」で定義されている。多くのダイオキシン類の量を評価するために、最も毒性が強い2, 3, 7, 8-四塩化ダイオキシンの毒性を1として定めた毒性等価係数（TEF）を乗じて換算し、ダイオキシン量（毒性等価量、TEQ）としている。なおTEFは、従来用いてきた国際毒性等価係数に変えて、1997年にWHOが提案した3種のTEFの中から、ヒト／哺乳動物に対する値をWHO-TEFとして用いることになった。PCDFs中の最大TEFは0.5、コプラナーPCB中の最大TEFは0.1である。

図1. は、環境試料中の全PCB濃度と含まれるコプラナーPCB（TEQ）の関係であり、全PCBの2万分の1～5万分の1がコプラナーPCB（TEQ）のダイオキシン量と推計される。PCBの保管中の紛失量から推算したダイオキシン換算排出量は、2～5 kg-TEQ／年となり、焼却炉などからのダイオキシン年間排出量約3 kg-TEQ／年に匹敵するので、保管中の

東京農工大学・名誉教授
(昭和36年応用化学科卒・新制11回)