



## 新規化学発光系の探索

首都大学東京名誉教授 山田正昭

溶液中での化学発光 (CL) 反応を利用する化学計測法 (CL計測法) の開発研究に着手したのはFIA研究会が設立される4年前の1980年であった。当時はFIAが我が国で注目され始めたところで、精度、迅速性の高いFIAを利用することでCL計測の研究が始められたのは幸いであった。CL計測法の宿命として、計測に利用できる適当なCL系が見いだせるかどうかという問題があり、CL計測法の拡大・発展には選択性の高い新規CL系の探索が肝要であった。

当初からCL反応に関する文献の調査を行い、これほと思われる論文の集録を続けていった(国会図書館でのコピーは1日がかかりで閉口した)。実行可能なものから化学計測への応用を試みていったが、その数は多くはなかった(しかし、論文からはCL反応に関する種々の知見を得ることができ、後の研究に大いに役立った)。そこで併せて別の戦略を練る必要に迫られ、非常に微弱ながら発光を伴う酸化反応が数多くあることに着目した。すなわち貧弱なCL反応である酸化反応のCL特性を計測に利用できるまで向上させることを考えついた。CL特性の向上はCL反応の環境を変えることで達成できるであろうことはこれまで得た知見から感触を得ていた。直ちに、ペリスタポンプとテフロン細管を用いて反応セルに一定量 (0.2 ml) の試薬溶液の注入、廃液の排出、システムの洗浄が行えるバッチシステムを自作し、酸化反応のスクリーニングを開始した。計測対象成分を決めてスクリーニングをすることもあったが、結果的にスクリーニングで得られたCL系を構成する成分が計測対象となることもあった。微弱CLは酸化され易い陽イオン、陰イオン、有機化合物の酸化反応から生じるが、試してみたい酸化反応の候補は幾つか手元にあった。又、その後の文献調査やスクリーニングを通じて新たな候補が次々と得られていった。スクリーニングでは各種試薬溶液をそれぞれできるだけ多種類、準備した。 $10^{-3} \sim 10^{-4}$  M 被酸化性物質、 $10^{-2}$  M 酸化剤、 $10^{-2}$  M NaOH、30%水溶性有機溶媒、 $10^{-3}$  M 分子集合体(ミセル、ベシクルなどの微視的不均一溶液)、 $10^{-3}$  M 蛍光性有機化合物、 $10^{-4}$  M 金属イオンなどをそれぞれ各 50 ml 程度用意した(これらの試薬溶液は廃棄せず、思いついたときにいつでも使用できるようにしておくことが重要)。ここで有機溶媒と分子集合体には反応場の効果、蛍光性有機化合物には

増感効果、金属イオンには触媒効果によるCL特性の向上をそれぞれ期待した。バッチ実験で得られるCL応答は反応セルに注入する各試薬溶液の組み合わせと順序に依存した。順序が変わると組み合わせが適正でも全く発光が得られないこともあった。又、試薬の注入間隔にも強く依存することもあった。初めは被酸化性物質を最初に酸化剤を最後(又はその逆)に注入して様子を見た(CL応答が基本的にどの試薬によるのかを見極めることが重要)。CL応答プロフィールを解析すると上記の効果の評価、すなわちCL特性の向上が反応速度か、あるいはCL量子収量の増加に基づくのかを知ることができる。又、最適な注入順序を基にしてFIAシステムが設計される。なお、スクリーニングでは酸化剤を特に加えなくても溶存  $O_2$  酸化で十分な発光が得られるCL系も数多く見いだされた。これは高選択性の発現及びFIAシステムの簡素化の観点から非常に望ましいことであった。

CL反応では活性酸素のような酸化性活性種が重要な役割を果たしていることが多いので、これらが生成する反応系はCL系となりうると考えた。そこで過酸化水の分解反応を検討し、種々の活性種が関与するCL系を見いだした。特に、イオン交換樹脂や塩基性金属酸化物のような不均一反応場で活性種を生成させることによりユニークなCL系が構築できた。例えば、強酸性陽イオン交換樹脂に固定化した金属錯体上での  $H_2O_2$  分解は非緩衝あるいは弱酸性下でも十分なルミノールCLを生じ、選択性の高い  $H_2O_2$  センサー素子の作製を可能にした。一方、活性酸素の特異的検出が行えるCL系の探索はCL機構の解明の観点からも重要と考えていたが、 $^1O_2$  と  $O_2^-$  については一応達成でき、安堵している。 $^1O_2$  はCLプローブ(応答比  $^1O_2$  100、 $O_2^-$  0.1、OH 0.1、 $H_2O_2$  0.0004)としてt-1-(2-メチルスルファニルピリニル)ピレンを、 $O_2^-$  は混合界面活性剤ベシクル溶液中でのルシゲニンCL(応答比  $O_2^-$  100、 $^1O_2$  0.01、OH 0.04、 $H_2O_2$  0.02)を利用したものである。後者の論文作成が最後の仕事となった。

学生時代に与えられた研究テーマが独創的であったためか、教職についてはひたすら新規(珍奇?)性を求め続けた34年間であった。研究成果は先人の努力と周囲の人々の協力に負うところ甚だ大であり、ここに感謝申し上げます。