

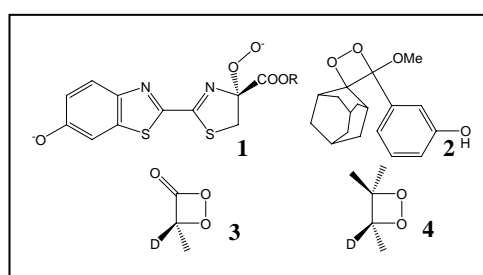
ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-12. 化学発光
小項目	1-12-1. ジオキセタン類

概要（200字以内）

化学発光は生物発光の謎を解く鍵を与えられている。しかるに化学発光で究明したい問題は以下のようなものになるであろう。

1. 化学発光効率を蛍の高い発光効率にする
2. 高い発光効率の化学励起の機構解明
3. 偏光性化学発光の実現
4. 再生可能な化学発光系の構築



その他に分析、医療への応用を目指した研究が進行

中である。天然の蛍の発光には有機物の酸化反応で得られる過酸化物 **1** が関与していると考えられている。蛍の系ではジオキセタン骨格 **3** が、化学発光系 **2** ではその母骨格に当たるジオキセタン **4** が鍵となる。安定なジオキセタン **2** は発光効率が20%を超える高い効率の化学発光系である。この熱エネルギーの光エネルギーへの変換機構に関して現在も熱い議論が行われている。また蛍の幼虫の発光器官からの光は偏光する。偏光性の化学発光を実現するにはどうしたらよいかなど今熱い化学発光の現状と解決時期の予想してみた。

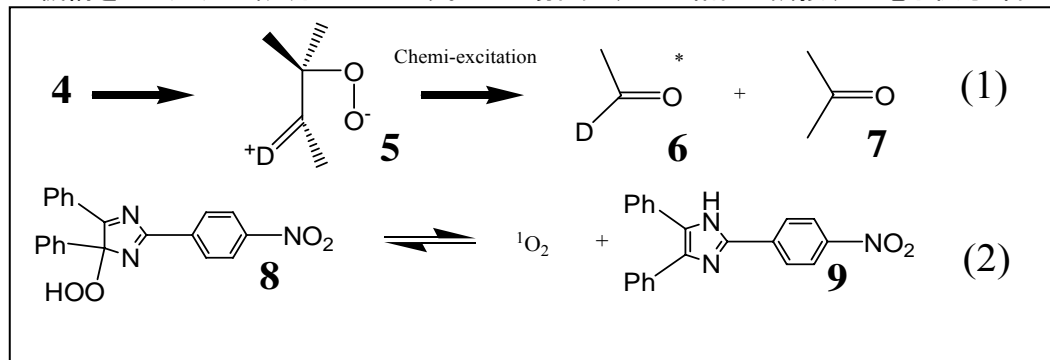
現状と最前線

化学発光の最前線では Chemi-excitation (化学励起) の機構がどうなっているのかを探っているところである。ジオキセタン中間体を想定すると説明のつく化学発光系が数多くあり、蛍の発光にはジオキセタン **3** の関与が、また化学発光の最初の例となるロフィン類はジオキセタン **4** が化学励起の鍵中間体と考えられている。高効率発光系 (例えば **2**) と低効率発光系とは励起状態にある発光体の電子状態が異なり、前者は一重項で後者は主に三重項状態である。高効率系は一般に電子供与部 (D) がある。D の関与する化学励起には電子移動—逆電子移動で説明される CIEEL 機構が G. B. Schuster により提唱され、電気化学の発光 (EL) と結び付けられて理解されるようになった。しかし電気化学的な機構では一重項励起状態は25%程度しか期待出来ない。蛍に見られるような高い効率 (ほぼ100%) の発光を CIEEL 機構で説明することは出来ない。

ジオキセタンの解裂に関しては計算化学で詳細に検討されつつある。最近ではジオキセタンの協奏的解裂の可能性も再登場しているが、この場合励起状態のエネルギー面と基底状態のエネルギー面の交差を可能にするコニカルインターセクションが存在するであろう。反応課程で励起状態が生ずる直前にはビラジカル状態が発生すると考えられ、電子移動が起き励起状態に

移行する化学励起機構も充分考えられるところである。

次なる問題、蛍の系やロフィン類の発光系では中間体に**3**や**4**が存在すると信じられているが証拠がない点である。ほとんど問題視されていないが、化学励起に於いて**3**や**4**が必須かどうかを故 E. H. White が論議している。たとえばジオキセタン**4**から励起状態のケトン**6**が生成する機構を式(1)で説明してみよう。この場合先ず C-O 結合が隣接する電子供与部位(D)



から電子の押し込みを受けて解裂し続いて電子移動もしくは電荷移動を伴いながら**4**の励起状態のようなものを通して解裂し、励起生成物**6**が出来るという機構である。これを証明するのは簡単なことではないが非対称的に置換したロフィンペルオキシドの位置異性体の発光収率を比較すればジオキセタン**4**が化学励起にどう関わることが明らかになる。さて化学発光反応は大抵が不可逆反応で、蛍光物質の蛍光発光の様に繰り返しが利かない。我々は最近**4**を色素増感酸化反応で収率良く**8**にした後、**8**を塩基で処理すると一重項酸素発生がほぼ定量的に発生する系を見出した。この反応形式は昔から知られているものであるが、しっかりみてみれば比較的単純な可逆的の化学発光系であることが判る。酸素の一重項は赤外部での発光なので見えないのが残念である。今後見える可逆的の化学発光系の開発が望まれる。また蛍の幼虫の発光器官からの発光は偏光である。ロフィン類(例えば**8**)は不斉中心があるのでのこれを使えば化学発光の偏光性についても確かめられる筈である。これまで混沌として殆ど新しい局面の見えなかった化学発光に光が見えて来た、今後10年が楽しみな分野である。

参考になる総説 : F. McCapra, Method in Enzymology, **305**, 3 (2000)

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 高効率化学発光系の化学励起機構の解明
 2. ジオキセタン中間体を通らない化学発光機構の証明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 生物発光の励起機構の確立
 2. 偏光性化学発光の確認

キーワード

化学発光、化学励起、偏光性化学発光、反応機構、蛍

(執筆者 : 木村 勝)