

15. 化学発光

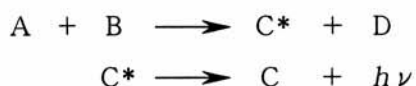
〔目的〕 ルミノールおよびルシゲニンの反応に伴う発光を観察し、その原理を学ぶ。

〔解説〕

1. 分子の励起状態

分子の電子構造は、通常はもっともエネルギーが低く、安定な状態（基底状態）にある。これに光をあてると、その光を吸収して、よりエネルギーの高い状態（励起状態）へ変化する。ただし、励起状態のままずっと存在できるわけではなく、自然に基底状態へもどる。その際に、余分なエネルギーを光として放出する。

この分子の励起状態は、光をあてなくても、化学反応の途中で生成することがある。たとえば、反応物質AとBとから、生成物CとDができる反応の途中にCの励起状態C*が生じる場合がある。このとき、C*からCへ変わる際に光 ($h\nu$) を放射する。これが、化学発光の機構である。



水やアルコールのような溶媒中で、ルミノールを反応させるためには強い塩基（アルカリ）、酸素分子か過氧化物、そしてヘキサシアノ鉄(III)酸塩のような活性化剤（補助的な酸化剤あるいは触媒）が必要である。ルミノールが酸化されて、アミノフタル酸イオンの励起状態が生成し、それが光を発する（最大発光強度の波長 $\lambda_{\max}=425\text{nm}$ ）。

ルシゲニンは、硝酸ビス-N-メチルアクリジニウムの俗称である。このビス-N-メチルアクリジニウムイオンは、アルカリ性溶液中で過氧化物と反応し、ジオキセタンを生成する。このジオキセタンは直ちに分解して、励起状態のN-メチルアクリドン（2分子）を生成する。これが基底状態へ落ちるときに、青色の光を出す（ $\lambda_{\max}=485\text{nm}$ ）。ただし、ルシゲニンの濃度が高いと、ルシゲニンが蛍光性色素の役割を演じるので、発光が緑色となる（ λ_{\max} は約510nm）。

2. 蛍光性色素の光の吸収と発光

色素は可視部の光を吸収して、基底状態から励起状態へ電子構造が変わる。同じ励起状態であっても、分子の形や振動モードが変化することによって、エネルギーのより低い形になってから、基底状態にもどる。このため、吸収する光のエネルギーよりも、放出される光のエネルギーの方が小さい（光の波長が長い）。例として、ローダミンBの発光および吸収スペクトルを右図に示す。

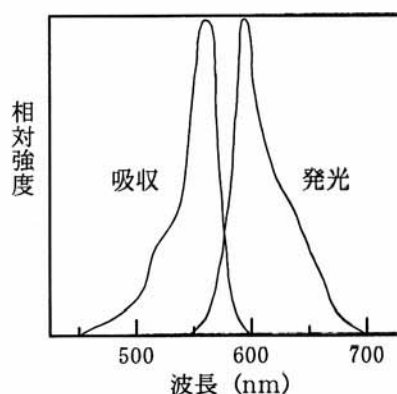
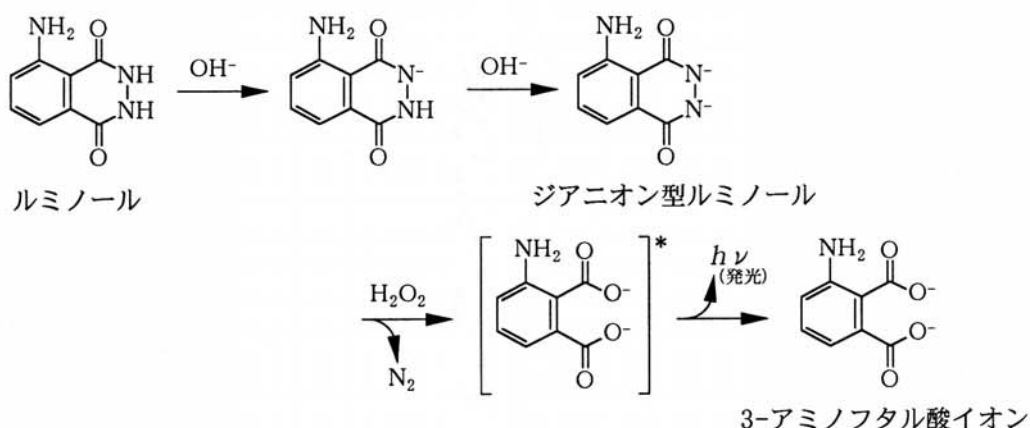


図1. ローダミンBの発光および吸収スペクトル

ルミノールの発光

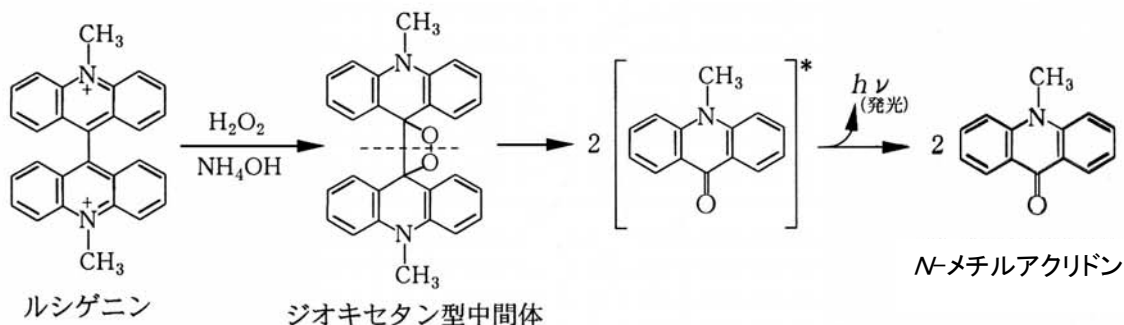
50ml三角フラスコにルミノールを約15mg（ミクロスパーテルで2杯）入れ、水-エタノール混合液（体積比で1:1）を15ml加え、超音波洗浄機に約30秒間入れて均一に懸濁させる。

- a) 試験管にルミノール溶液、3M 水酸化ナトリウム水溶液（NaOH），3%過酸化水素水（H₂O₂）をそれぞれ1mlずつ加える。この試験管を暗所に置き、別の試験管に入れた0.1%ヘモグロビン水溶液を1ml加えて発光の様子を観察する。
- b) a)の実験で、0.1%ヘモグロビン水溶液を3%フェリシアン化カリウム水溶液（赤血塩，K₃[Fe(CN)₆]）に代えた場合、反応はどうか観察する。
- c) a)の実験で、3M NaOHを蒸留水に代えた場合、反応はどうか観察する。



ルシゲニンの発光

- a) 試験管に（超音波洗浄機に入れて懸濁させた）ルシゲニン溶液、濃アンモニア水、エタノールをそれぞれ1mlずつ加える。この試験管を暗所に置き、別の試験管に入れた3%H₂O₂を1ml加え発光の様子を観察する。
- b) a)の実験で、エタノールをローダミンB溶液に代えた場合、反応はどうか観察する。
- c) a)の実験で、エタノールをフルオレセイン溶液に代えた場合、反応はどうか観察する。



【課題】

- (a)ルミノールと、(b)ルシゲニンの実験で、それぞれ発光している化学種を構造式で答えなさい。
「ヒント」(a)アミノフタル酸イオン、(b)N-メチルアクリドン
- 上記の化学種が発光する際に、その光のエネルギーはどこから来るのか、説明しなさい。
- フルオレセインやローダミンBなどの蛍光性色素を加えると、化学発光の色が変わる。その理由を説明しなさい。