

## 水系溶媒でのケミカルライトの検討

東京都立小石川中等教育学校 (化学研究会)

一瀬陽日

指導教員：加藤優太

### 研究概要

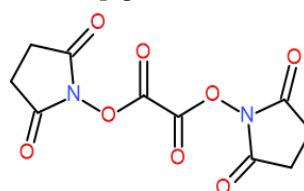
Peroxyoxalate Chemiluminescence (PO-CL) used in light sticks has been applied to detection and quantification of trace amounts of various substances. In this study, we aim at developing a new reaction system that uses water as a solvent.

We researched how to quantify luminescence and the relationship between the concentration of reactants and the amount of luminescence. We also studied why luminescence of PO-CL decreases in aqueous solvent. It turned out that Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl)oxalate has the ability to produce luminescence in aqueous solution.



## Aqueous Solution

**Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl)oxalate**



## 【1. 背景と目的】

ケミカルライト(サイリウム)は、化学発光の一つである PO-CL(Peroxyoxalate Chemiluminescence)を利用した発光体である。PO-CL は一般用途だけでなく、生体物質の定量などの研究用途にも用いられる。本研究では、研究用途において有用で、かつ環境にも優しい水を溶媒としたケミカルライトの創成を目指す。

## 【2. 方法】

発光量を定量的に測定するための装置を作成した。ブランクテストを行い、計測値が常に 0 lx になることを確認した。この装置の精度が十分であると判断したため、以後はこの装置を計測に用いた。

## 【3. 結果と考察】

### 3-1-1. 反応物の検討

測定装置と化学発光学習教材「ルミキット」を用いて反応物の濃度・種類と発光量の関係を調べた。その結果、以下の条件で発光に最適であると結論付けた。

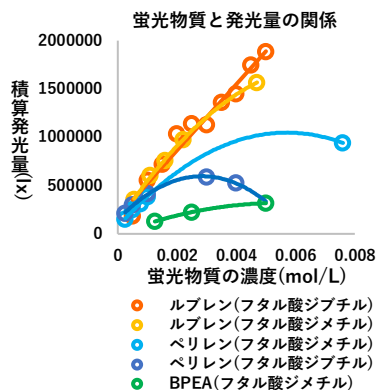
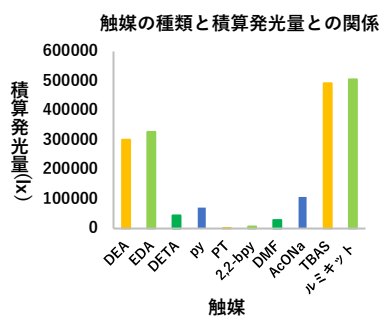
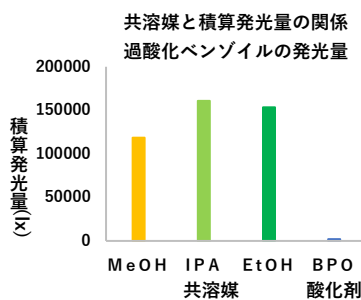
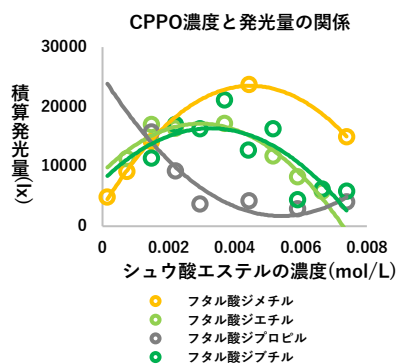
シュウ酸エステル…0.004 mol/L CPPO

酸化剤…過酸化水素

触媒…0.0027 mol/L TBAS

蛍光物質…ルブレン 0.009 mol/L 以上、ペリレン 0.000125 mol/L

溶媒…フタル酸ジメチル/tert-ブチルアルコールの 4:1 混合溶液



### 3-1-2. ケミカルライトの応用

これまでの成果をもとに、ケミカルライトの新たな見せ方を考案した。酸化分解しやすい蛍光色素と分解されにくい蛍光物質を用いることで、時間経過により発光色が変わる発光体を作成できた。また、界面活性剤、水、高吸水性ポリマーを通常のケミカルライトに加えることで固体の発光体を作成することができた。



### 3-2-1. PO-CL の水系溶媒での発光量減少の原因

水系溶媒でのケミカルライトを実現するために、PO-CL が水溶液中で発光量が少なくなる原因について検証した。その結果、以下のことが分かった。

- 系中の少量の水は発光量を与えない。
- DMSO は発光量を減少させる。
- シュウ酸エステルの分解反応や触媒活性の変化、電子移動反応の再配向エネルギーは発光量減少の原因でない。
- 反応中間体は極性溶媒中で分解しやすい。

以上より、反応中間体の分解が発光量減少の原因であると結論付けた。

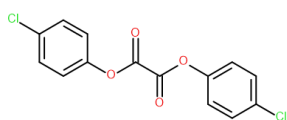
### 3-2-2. シュウ酸エステルの合成

いくつかの既存のシュウ酸エステルの合成を行い、合成法と精製法を精査した。

また、得られた知見を基にシュウ酸エステルの開発を行った。

合成したシュウ酸エステルと、その収量は以下の通りである。

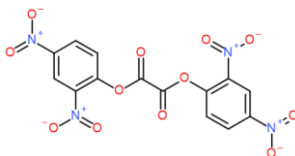
Bis(4-chlorophenyl) oxalate



収量：0.8724 g

収率：55.9%

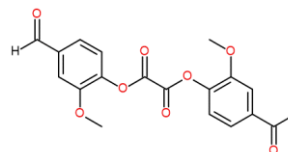
Bis(2,4-dinitrophenyl) oxalate



収量：0.6949 g

収率：32.9%

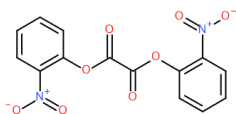
Bis(4-formyl-2-methoxy-phenyl) oxalate  
Divanillyl oxalate



収量：0.7136 g

収率：36.6%

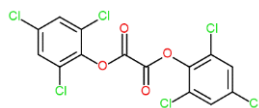
Bis(2-nitrophenyl) oxalate



収量：0.6131 g

収率：36.9%

Bis(2,4,6-trichloro-phenyl) oxalate



収量：0.8584 g

収率：38.2%

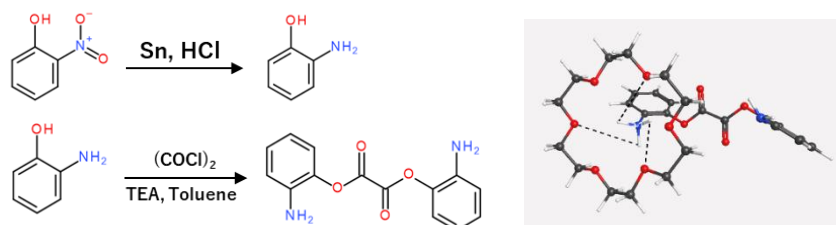
### 3-2-3. シュウ酸エステルの開発

これらの結果から、新たなシュウ酸エステルを考案し、合成・発光能の測定を試みた。

2-2-1 より、水系溶媒でも発光量を維持したケミカルライトを実現するには、シュウ酸エステルのエステル結合付近を溶媒から守ることが必要であると分かった。このことから、クラウンエーテルを用いた、エステル結合付近に大きな立体障害があるシュウ酸エステルを考案した。

クラウンエーテルは、アミノ基を包接することが知られている。アミノ基を持つシュウ酸エステルならば、クラウンエーテルによって立体障害を持たせられると考えた。

2-aminophenol を 2-nitrophenol の還元によって合成した。2-アミノフェノールを塩化オキサリルと反応させ、Bis(2-aminophenyl)oxalate を合成した。発光量を測定した結果、この物質は発光能を示さなかった。また、同じ系にクラウンエーテルを加えた場合の発光量も測定し、発光しないことが分かった。発光しない現認については検討中であるが、Bis(2-aminophenyl)oxalate の合成に原因があると考えている。



また、水溶性化合物の修飾 N-Hydroxysuccinimide が利用されていることを知り、Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl) oxalate を合成した。発光量を測定し、水系溶媒中で発光能を有することが分かった。



N-Hydroxysuccinimide

Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl) oxalate

Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl) oxalate を使用したときの積算発光量は、THF/水の 1:1 混合溶媒中で 65074 lx であった。これは、化学発光学習教材「ルミキット」の積算発光量の 13%であり、水系溶媒でのケミカルライトとしては良好な値であると考えられる。

### 【4. 結論】

ケミカルライトの反応において、反応物の濃度と発光量との関係を調べた。水系溶媒中で発光量が減少する原因を実験から考察し、中間体の分解が原因であると結論付けた。この結果をもとに新たなシュウ酸エステルを合成し、水系溶媒中で発光能を持つシュウ酸エステルを開発した。

### 【5. 参考文献】

- ・栗原誠、長谷川隆、河嶋拓治 (2002)、「分析化学における化学発光法」、BUNSEKI KAGAKU、Vol.51, No.4, p205-233