

# 非水溶媒中における ルミノールの発光挙動

金森 あかね、唐木 千穂、車田 怜  
下平 丈、野中 真陽

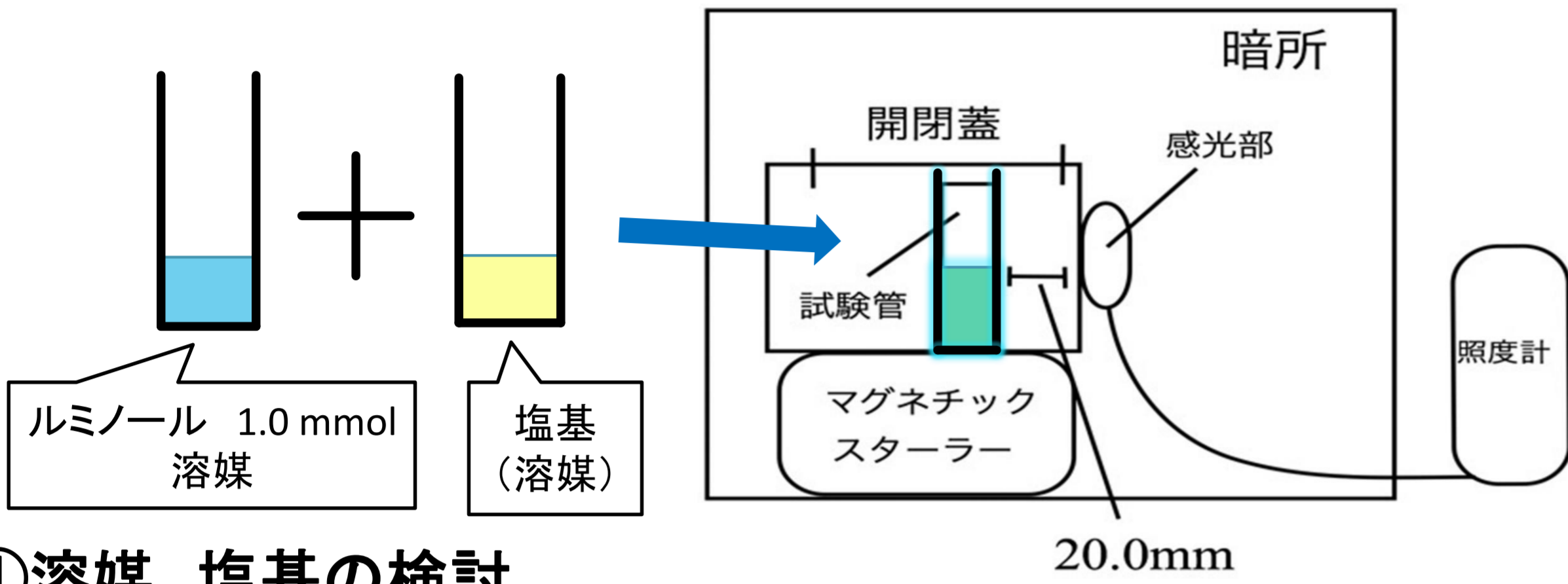
指導教官：齋藤桂似郎 先生、田中律子 先生

## 1. 研究の目的

数種類の有機溶媒、塩基を組み合わせることで挙動の違いを調べ、水中と有機溶媒中での発光の違いを明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

### ○共通実験方法



### ①溶媒、塩基の検討

- ・目的 どの有機溶媒、塩基の組み合わせが最も強い発光を示すか調べる。
- ・使用薬品 溶媒：DMSO DHF CH<sub>3</sub>CN CH<sub>3</sub>OH ……各2.0 mL  
塩基：*t*-BuOK KOH TEA DBU ……各2.0 mL  
\**t*-BuOK以外反応後にBPOを加え、さらなる発光の有無を調べた。  
酸化剤：BPO

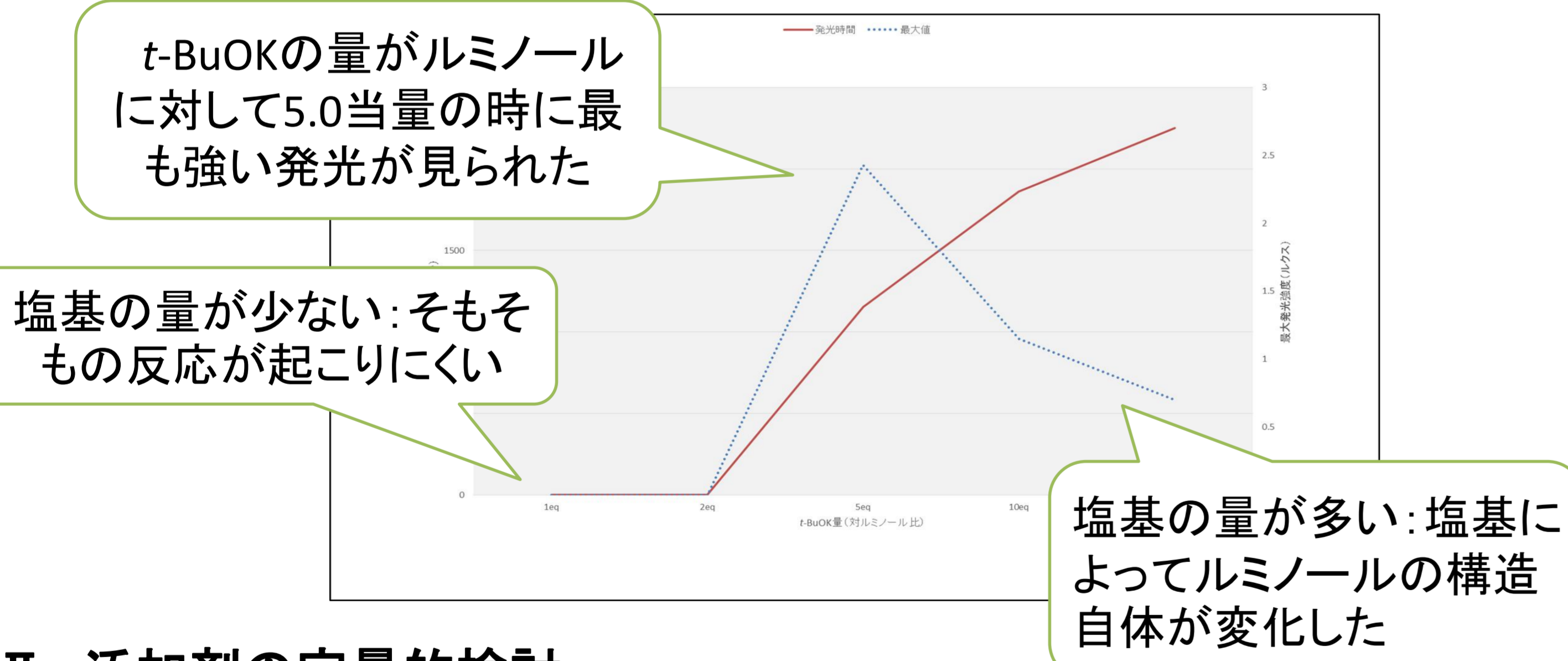
	<i>t</i> -BuOK	KOH	TEA	DBU
DMSO	◎	◎	×	×
DMF	×	◎	×	×
CH <sub>3</sub> CN	△	×	×	×
CH <sub>3</sub> OH	×	×	×	×

DBU、TEAをそれぞれ単独で加えても発光なし  
→DBU、TEAは塩基性が弱くルミノールをジアニオンにできない  
(塩基性の大きさ：TEA < DBU < KOH, *t*-BuOH)  
CH<sub>3</sub>CNは発光しない→実験③ I  
CH<sub>3</sub>OHは発光しない→実験③ II

### ②溶媒・塩基・添加剤の影響の定量的検討

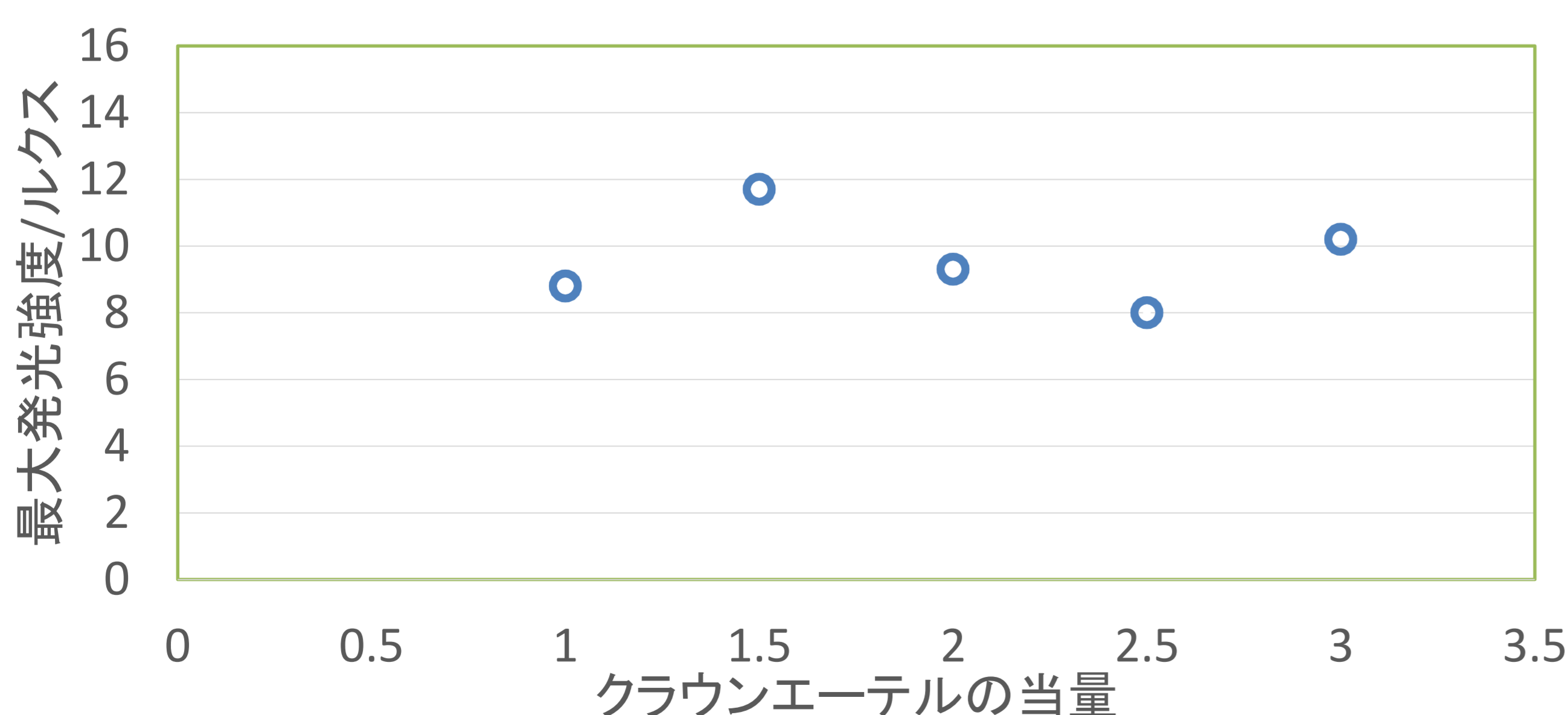
#### I、塩基の定量的検討

- ・目的：実験①で強い発光を示した溶媒DMSO、塩基*t*-BuOKにおいて、塩基の加える量を変化させると、どのように発光挙動が変化するか、また加える塩基の適性を調べる。
- ・使用薬品 溶媒：DMSO ……それぞれ2.0ml  
塩基：*t*-BuOK ……\*ルミノールに対して1.0~20当量



#### II 添加剤の定量的検討

- ・目的：Iの結果に基づき、添加剤を加えることによってどのように発光挙動が変化するかを調べる。
- ・使用薬品 溶媒：DMSO ……それぞれ2.0ml  
塩基：*t*-BuOK ……ルミノールに対して5.0当量  
添加剤：クラウンエーテル ……ルミノールに対して1.0~3.0当量



最大発光強度に大きな差はなかった  
→クラウンエーテルの多量の添加は不要

### ③溶媒の影響の定量的検討

#### I 溶媒のDMSOにCH<sub>3</sub>CNを混合した場合の検討

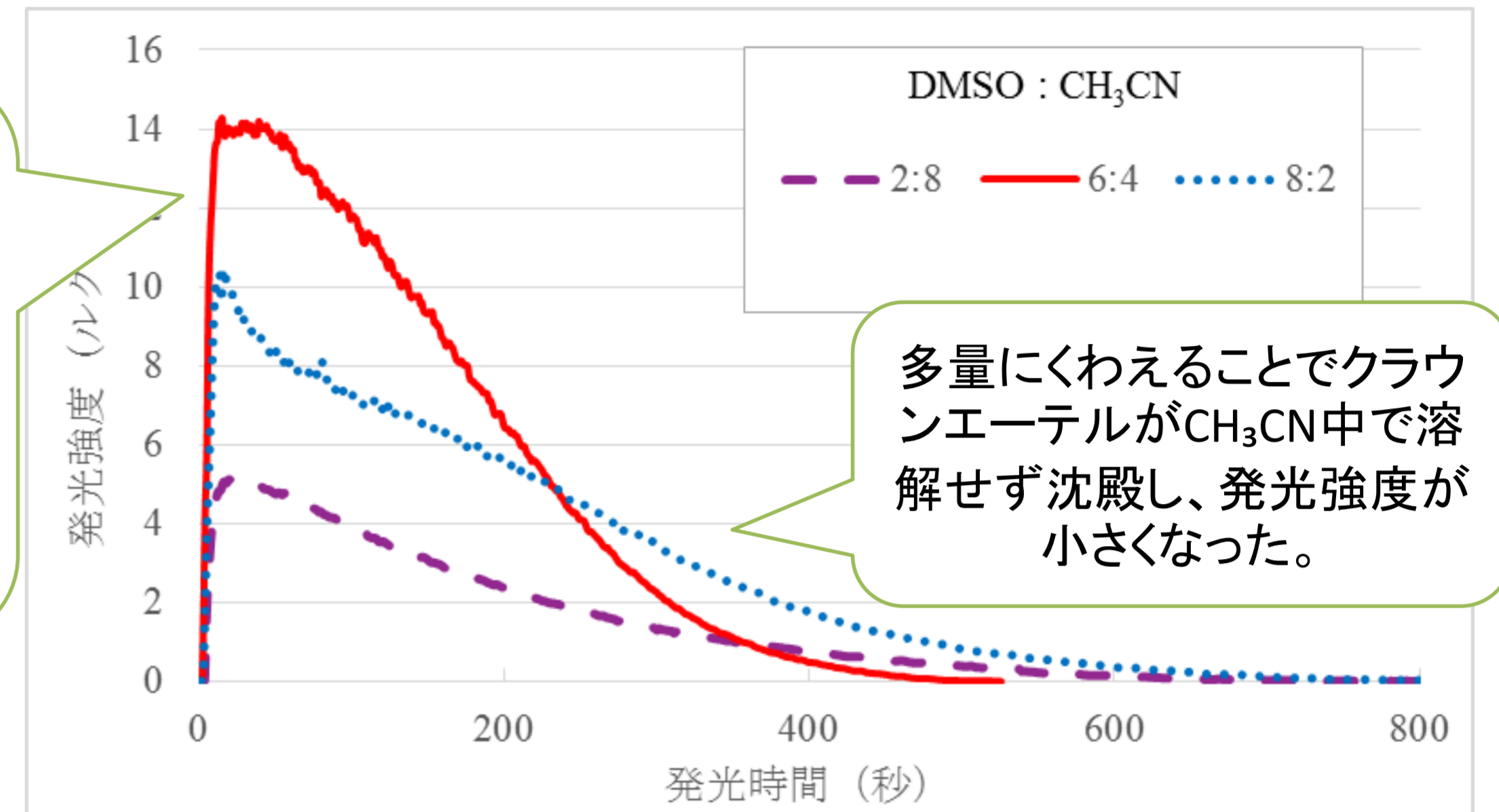
I、溶媒をDMSOとCH<sub>3</sub>CNの混合溶媒にして、加えるCH<sub>3</sub>CNの量を増やすことで発光強度が小さくなるか調べる。

- ・使用薬品 溶媒：DMSOとCH<sub>3</sub>CNの混合溶媒 …… ※加える体積比を8:2 6:4 2:8と変化させた

塩基：*t*-BuOK ……ルミノールに対して5.0当量

添加剤：クラウンエーテル ……ルミノールに対して1.5当量

DMSOとCH<sub>3</sub>CNの体積比が6:4の場合に最も強い発光  
→CH<sub>3</sub>CNは少量であれば塩基性を高め、発光強度を大きくする。



多量に替えることでクラウンエーテルがCH<sub>3</sub>CN中で溶解せず沈殿し、発光強度が小さくなった。

#### II 溶媒のDMSOに*t*-BuOHを混合した場合の検討

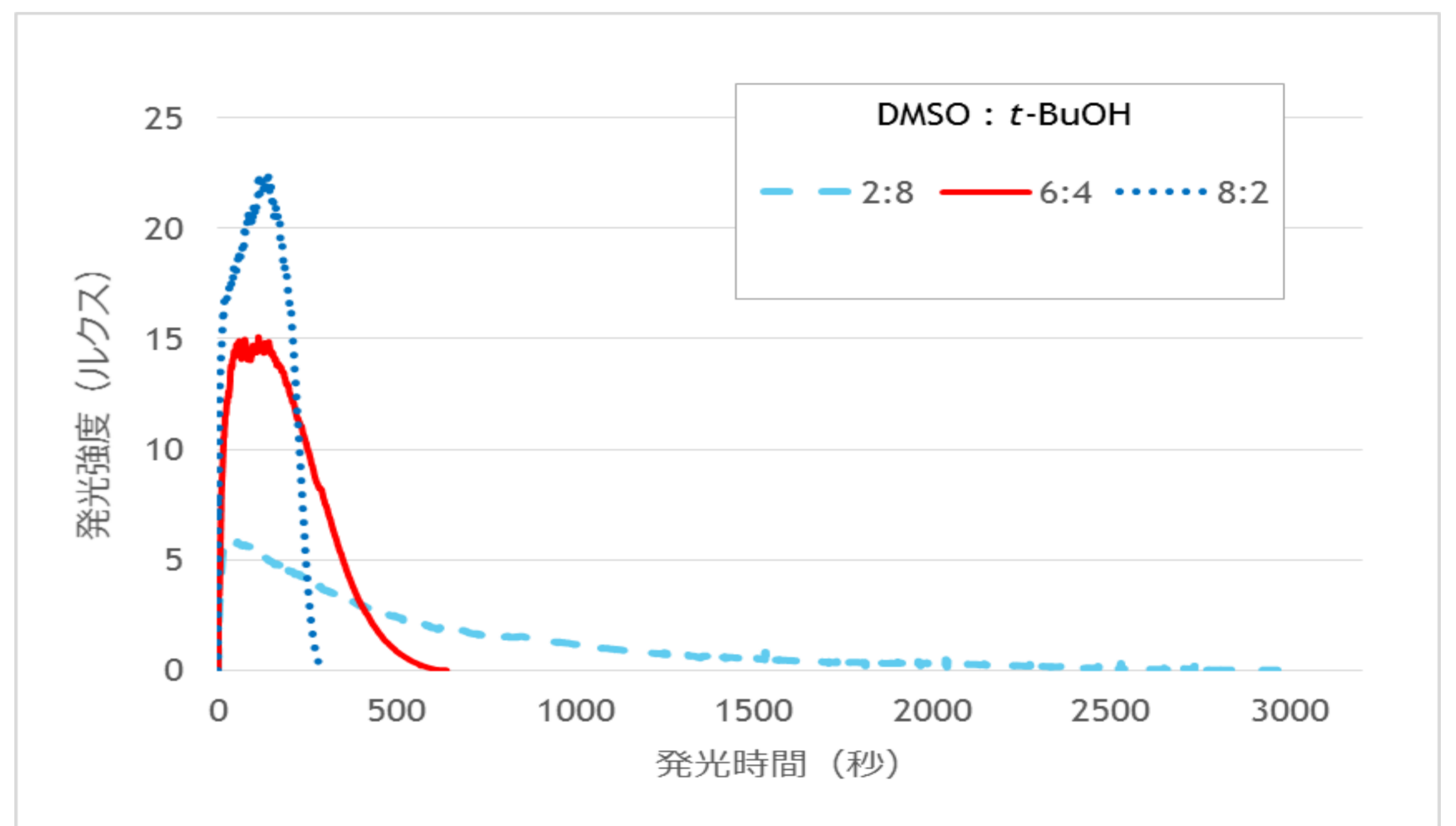
目的：実験①の結果より、溶媒をDMSOとアルコールである*t*-BuOHの混合溶媒にして、加える*t*-BuOHの量を増やすことでアルコールが発光を阻害するかを調べる。

使用薬品 溶媒：DMSOと*t*-BuOHの混合溶媒

※加える体積比を8:2 6:4 2:8と変化させた

塩基：*t*-BuOK ルミノールに対して5.0当量

添加剤：クラウンエーテル ルミノールに対して1.5当量



*t*-BuOHの割合が増加するほど、最大発光値は下がり、発光時間は長くなった。  
→*t*-BuOHが塩基や酸化剤に水素を供与し、酸化剤がルミノールをジアニオン化するのを阻害した

## 3. 結論

- ルミノールの発光挙動は、使用する塩基の強さによって変化する。  
塩基性弱→発光なし  
塩基性比較的強→BPOを加えると発光  
塩基性強→BPOなしで発光
- ルミノールの発光挙動は溶媒のプロトン性/非プロトン性によって変化する。  
プロトン性溶媒→ルミノールのジアニオン化を阻害する  
非プロトン性→溶質が沈殿しない限り、反応を促進する

⇒非プロトン性溶媒はルミノールの反応を促進するため、酸化剤や触媒が不要

## 4. 参考文献

- [3] Schiller J., Amhold J., Schminn J., etc Free Rad. Res., Vol.30,45., 1999
- 尾嶋 平次郎, 日本科学雑誌, 79, 9, 1076-1081, (1958)
- 合田 四郎, 山下 芳文, 西川 泰治, 重松 恒信, JAPAN ANALYST, Vol. 22, 1180-1185, (1973)
- 大場 茂, 向井 知大, 慶応義塾大学日吉紀要, 自然科学. No.48, 31-57, 2010.