

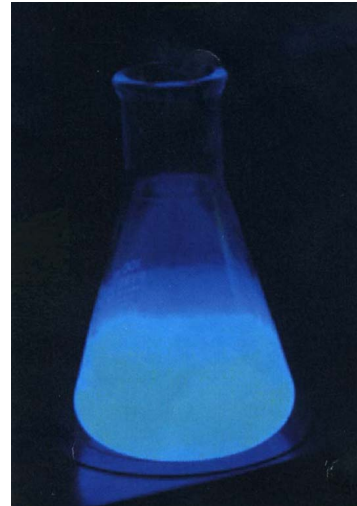
# 光る化学反応 - ルミノール反応

## 1.1 はじめに

化学発光は、化学反応によって発光種を励起することで得られる発光現象で、人工的なホタルの光として知られています。今回取り上げるルミノールは有名な化学発光物質です。

このアルカリ性水溶液に過酸化水素水を加えると美しい青色光が現れます。実用面では、この特性を利用した微量分析が開発されており、例えば、血液中に含まれるヘモグロビンによって敏感に発光反応を起こすことから、血痕の鑑定に利用されています。

実験では、このルミノールを実際に合成し、化学特有の不思議な現象に触れてみましょう。図 1 ルミノールの発光



## 1.2 実験上の注意

- 1) それぞれの実験操作は、指導者の指示があるまで行わないこと。  
各自が勝手に操作を進めたり、余計なことをしたりすると事故に繋がる。
- 2) 白衣・保護メガネ・実験用ゴム手袋を着用すること。
- 3) 試薬が体につかないように注意すること。体に付着したらすぐ洗うこと。
- 4) ガラス器具は割れやすいので、取り扱いに注意すること。
- 5) ろ過した後に吸引瓶に残った溶液や化学発光後の溶液は、決して排水に流さないこと。定められた場所に廃棄すること。
- 6) 実験で使用する水は水道水を用いる。

### 1.3 試薬・器具

#### 1) 試薬類

名称	性質
・ 3-ニトロフタル酸	危険性は低いですが、皮膚に付けないよう注意する。
・ ヒドラジンヒドレート	還元力が強い。酸化剤と反応すると激しく爆発する。
・ トリエチレングリコール	沸点 285℃、可燃性の液体。
・ 水酸化ナトリウム	皮膚組織を強く腐食する。目に入ると角膜を侵し、失明することがある。
・ 亜ジチオン酸ナトリウム	アルカリ性条件下で還元剤として働く。
・ 酢酸	腐食性が強く、皮膚や粘膜に触れると薬傷を起こす。
・ ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム	別名フェリシアン化カリウム。通常の使用方法においては、安定な物質。
・ 過酸化水素水	酸化性があり、皮膚や粘膜に対して、腐食性がある。

#### 2) 器具類

種類	個数	種類	個数
試験管	1	50ml ビーカー	1
100ml ビーカー	1	300ml ビーカー	1
500ml 三角フラスコ	1	桐山ロート 8φ	1
ゴムアダプター	1	吸引瓶	1
ポリ洗瓶	1	セラミック付き金網	1
加熱装置	1	ピンセット	1
ミクロスパーテル	1	ガラス棒	1
ロート	1		
温度計と吸引管をビニルテープでとめたもの			1

#### 3) その他

沸騰石	桐山ろ紙 8φ	保護メガネ	保護手袋	白衣
クランプ	循環アスピレータ			

## 1.4 実験手順

### 1) ルミノールの合成

- ① 試験管に 3-ニトロフタル酸 0.3g、8%ヒドラジンヒドラー ト 0.6ml ならびに沸騰石をいれ、直火で穏やかに加熱し、溶液とする。
- ② ここにトリエチレングリコール 1ml を加える。
- ③ 温度計と吸引管をビニルテープでまいたものを試験管に差し込み、液面より吸引管の先端が約 1cm 上になるようにクランプで固定し、吸引管と循環アスピレータをゴム管で接続する(図 2)。
- ④ 循環アスピレータの電源を入れ、試験管を直火で穏やかに加熱する。110℃～130℃で試験管中の水が沸騰し、吸引管より留去される。
- ⑤ 水が留去されたら、温度を 3～4 分で 215℃まで上昇させ、210～220℃の範囲に 2 分間保つ。
- ⑥ その後、加熱を止め、温度が約 100℃まで冷却するのを待ち、約 100℃まで下がったら、熱水 5ml を加えかき混ぜる。
- ⑦ さらに、室温まで冷却し、淡黄色のニトロ化合物をろ収する(図 3)。
- ⑧ ろ収したニトロ化合物は、そのまま先の合成に用いた汚れたままの試験管に戻す。そこへ、10%水酸化ナトリウム水溶液 2ml を加え、振り混ぜて溶かす。
- ⑨ さらに、そこへ無水亜ジチオン酸ナトリウム 1g と沸騰石を加え、加熱沸騰を 5 分間続け、還元する。
- ⑩ 反応終了後、2ml の酢酸を加える。
- ⑪ 冷却してから、淡黄色のルミノールの沈殿をろ収する(⑦で使用した装置を洗浄して用いること)。

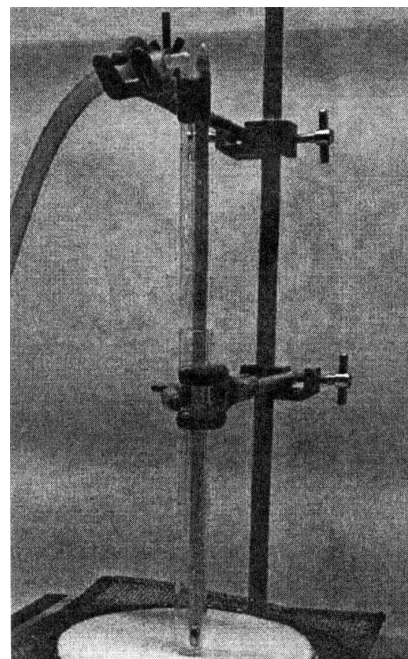


図 2 反応装置図

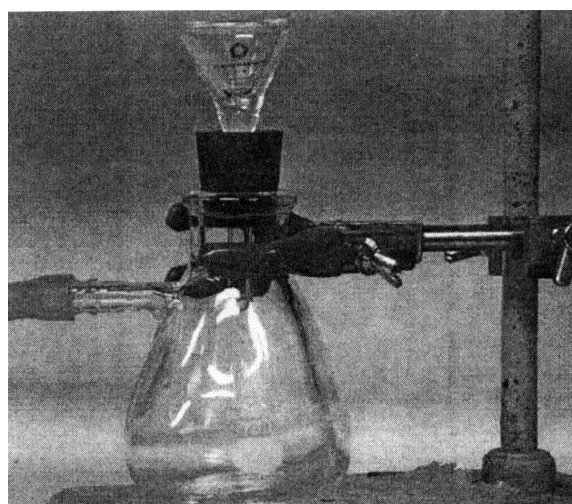


図 3 ろ過装置図

## 2) 化学発光

- ① 1)-⑩でろ別したルミノールの沈殿を湿ったまま、100ml ビーカーに移し、3%水酸化ナトリウム水溶液 10ml に溶解し、90ml の水で希釈する（**A 液**とする）。
- ② 次に、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの 0.6%水溶液 100ml を 300ml ビーカーに量り取る（**B 液**とする）。
- ③ 3%過酸化水素水 20ml を 50ml ビーカーに量り取る（これを **C 液**とする）。
- ④ 500ml の三角フラスコにロートを取り付け、ここに **B、C 液**の混合液と、**A 液**とを同時に注ぎ込むことにより、発光が起こる。

### 1.5 原理

この反応は、ルミノールが過酸化水素により酸化され、3-アミノフタル酸ができる反応です。ルミノールが酸化されると、窒素が発生し、3-アミノフタル酸の高エネルギー状態（正確には一重項励起状態と言います）が生成されます。この高エネルギー状態が安定な基底状態に変化する際に放出されるエネルギーが青色の蛍光として観測されます。この反応は鉄、コバルト、銅などのイオンやそれらの錯体が触媒になります。今回の実験では、触媒としてヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを入れています。血液の鑑定に用いられるのは、血液中の赤血球に含まれるヘモグロビン(hemoglobin)がヘム(heme)という鉄錯体を含んでいるからです。ヘムが触媒となって、ルミノール反応が進行し、青色の蛍光が見えるのです

