慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	化学発光の実験でのライトスティックの利用
Sub Title	A use of light sticks in a chemiluminescence experiment
Author	大場, 茂(Oba, Shigeru) 向井, 知大(Mukai, Tomohiro)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2011
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of the natural science). No.49 (2011. 3) ,p.1- 18
JaLC DOI	
Abstract	慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの1つに, 化学発光に関する実験がある。これは, ルミノールやルシゲニンの酸化分解反応に伴う発光の観察である。しかし, 発光持続時間は数秒から1分程度と非常に短い。それに比べてシュウ酸工ステルの化学発光は, うまく条件を設定してやると量子収率も高く, 発光持続時間もかなり長くなる。またそれを応用したライトスティックが市販されている。そこで, このライトスティックを学生実験に導入することで, 反応速度と発光強度ならびに発光持続時間の関係について考える機会を設けることにした。なお, シュウ酸工ステルの化学発光の反応機構はまだ議論が続いているホットな研究分野であるが, 現時点でわかっていることをできるだけ簡潔にまとめた。
Notes	研究ノート
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20110331-0001

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 49, 1–18（2011）

化学発光の実験でのライトスティックの利用

大場　茂・向井知大

A Use of Light Sticks in a Chemiluminescence Experiment

Shigeru Ohba and Tomohiro Mukai

概要

慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの1つに，化学発光に関する実験がある。これは，ルミノールやルシゲニンの酸化分解反応に伴う発光の観察である。しかし，発光持続時間は数秒から1分程度と非常に短い。それに比べてシュウ酸エステルの化学発光は，うまく条件を設定してやると量子収率も高く，発光持続時間もかなり長くなる。またそれを応用したライトスティックが市販されている。そこで，このライトスティックを学生実験に導入することで，反応速度と発光強度ならびに発光持続時間の関係について考える機会を設けることにした。なお，シュウ酸エステルの化学発光の反応機構はまだ議論が続いているホットな研究分野であるが，現時点でわかっていることをできるだけ簡潔にまとめた。

1．はじめに

ルミノールとルシゲニンの化学発光の反応機構については，先の論文で解説した。[1] 化学発光は，その反応機構が興味深いだけでなく，弱い光でも検出可能なため，各種物質の定量分析に応用されている。[2] 化学発光を利用したケミカルライトは，1970年代に開発された。これはシュウ酸エステルの過酸化水素による分解反応がエネルギー源で，添加してある蛍光色素から光が放出されるが，発光が数時間にも及ぶ。化学発光は生物発光に比べ，一般的に量子収率が数段劣るが，この特殊なシュウ酸エステルを用いた化学発光だけは，例外的に量子収率が高い。

慶應義塾大学化学教室（〒223–8521　横浜市港北区日吉4–1–1）：Department of Chemistry, Keio University, Hiyoshi 4–1–1, Kohoku-ku, Yokohama 223–8521, Japan. [Received Sep. 3, 2010]

また，発光持続時間も驚異的に長い。そこでこの反応機構をまとめ，またそれが組み込んであるライトスティックの，学生実験での利用を検討することにした。

2．過シュウ酸化学発光の反応機構

2−1．過シュウ酸化学発光

蛍光物質を含む溶液中で，シュウ酸クロライドと過酸化水素を反応させると化学発光が起こることが，1963年に Chandross によって発見された。[3] どのような蛍光色素でも使え，発光スペクトルが色素のけい光スペクトルと一致する。また，一般に蛍光色素は反応によって消費されない。この反応を単純化して示すと図１のように書ける。[4), 5)] 反応の過程でエネルギーの高い中間体が分解することで蛍光色素の励起状態が生じ，それが基底状態に戻るときに光（hν）が放出される。蛍光色素を反応開始時に入れずに，反応途中に添加すると，その時点で強い閃光が生じる。[5)] このことから，エネルギーの高い反応中間体は準安定であり，またその生成反応に比べて，蛍光色素存在下における分解反応は非常に速いことがわかる。シュウ酸クロライドと同様な反応が起き，なおかつ発光効率がより高い系を見出す目的で，1966年に Rauhut 等によってシュウ酸エステルの活性が調べられた。[6)] その結果，表１に示すようにエチルや t–ブチルなど，アルキルエステルでは発光が起こらず，電子吸引性の置換基が結合した

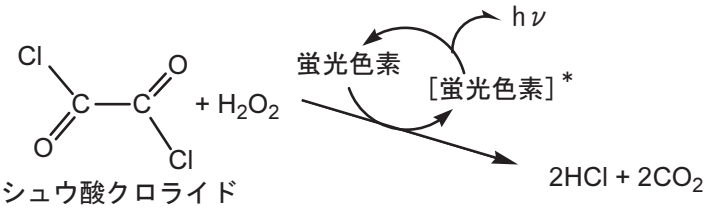
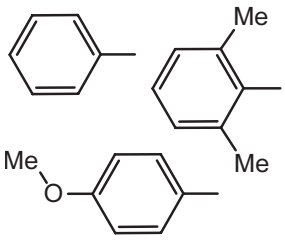
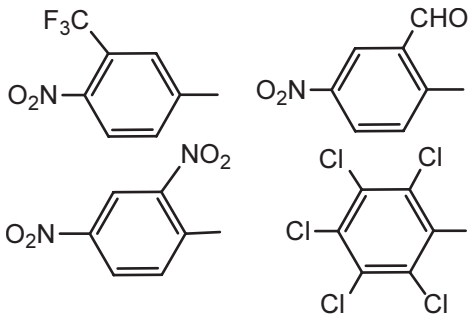


図１．シュウ酸クロライドの化学発光。[4), 5)] 反応全体の概略を示している。

表１．シュウ酸エステル（COOR）$_2$の発光効率[6)]

	発光せず	量子収率12〜15%
置換基R	Et, CMe_3, $CHPh_2$, CF_3CH_2, 	

アリールエステルでは，高効率で発光持続時間も場合により１時間程度と良好であることが見出された。

シュウ酸クロライドもシュウ酸エステルも，過酸化水素との反応で，ペルオキシシュウ酸を経由して発光が起こるため，これらはまとめて過シュウ酸化学発光 peroxyoxalate chemiluminescence（POCL）と呼ばれる。POCL の量子収率は次式で表される。[2)]

$$\Phi_{CL} = \Phi_C \Phi_{trans} \Phi_F \qquad (1)$$

ここで，右辺のΦ_Cは化学発光を起こす反応中間体（高エネルギー中間体と呼ばれる）の収率であり，Φ_{trans}はその反応中間体の分解に伴って色素分子の電子励起状態が生じる比率，Φ_Fは色素の蛍光収率（励起一重項状態から失活するときに光を放出する割合）である。つまり，反応出発物質から中間体がもれなく生じ（Φ_C= 1），その中間体１分子が分解すると同時に色素１分子の励起状態を生じさせ（Φ_{trans}= 1），そして励起分子がもれなく光を放出する（Φ_F= 1）場合に，化学発光の量子収率Φ_{CL}は１となる。生物発光の量子収率は，蛍0.41，ウミ蛍0.28などであるがそれに比べて，一般的に化学発光の量子収率は桁違いに低い。[1), 2)] しかし，過シュウ酸化学発光は例外的で，うまく条件を設定してやれば量子収率は0.5にも達する。[5)]

2−2. シュウ酸エステルの反応

シュウ酸エステルの過酸化水素による分解反応をエネルギー源とする発光について，反応機構が完全に解明されているわけではないが，推定されている反応の過程は次の通りである（図２）。[7), 8)] シュウ酸エステル①に過酸化水素が求核的に付加することで，四面体中間体②が一瞬生じる。それから ROH が脱離することで，モノペルオキシ酸③となる（あるいは②は分解して２分子の HCO_3R になると推定される）。ニトロなど電子吸引性の置換基が結合したアリール基は特に脱離しやすいので，②から③に至る反応に有利である。H_2O_2の濃度が高い場合，③に再度過酸化水素が付加して ROH が脱離し，ジペルオキシシュウ酸④が生じる。化学発光のカギとなる，高エネルギーの反応中間体は③あるいは④から生じるジオキセタンジオン⑥と推定されているが，③のペルオキシ基が分子内求核反応を起して生じた⑤も高エネルギー反応中間体として働くと考えられる。これら⑤⑥は準安定な中間体であり，蛍光色素が存在するとジオキセタン環が開裂して２つの二酸化炭素へ分解し（場合により ROH も生じる），それと同時に蛍光色素を励起する。これで生じた色素の励起状態は蛍光を発し，基底状態に戻る。

エステルの濃度を一定にして，過酸化水素の濃度を上げると反応速度が増し，発光が強くなる。[8)] しかし，H_2O_2の濃度がある程度高くなると，発光強度はそれ以上増えなくなる。エステル（図２の①）に対して，過酸化水素が過剰である条件下で，この反応はエステルの疑似一次反応とみなせる。すなわち，エステルの濃度を上げるほど，発光強度は高くなるが，反応速度は変わらない。これは，第二段の反応（③の分解）が，第一段の反応（①→③）よりも桁違いに遅く，また過酸化水素の濃度が増えても，この第二段の反応速度があまり敏感には上昇しないからである。つまり，律速段階は③から⑤あるいは⑥に至る過程であり，これら高エネルギ

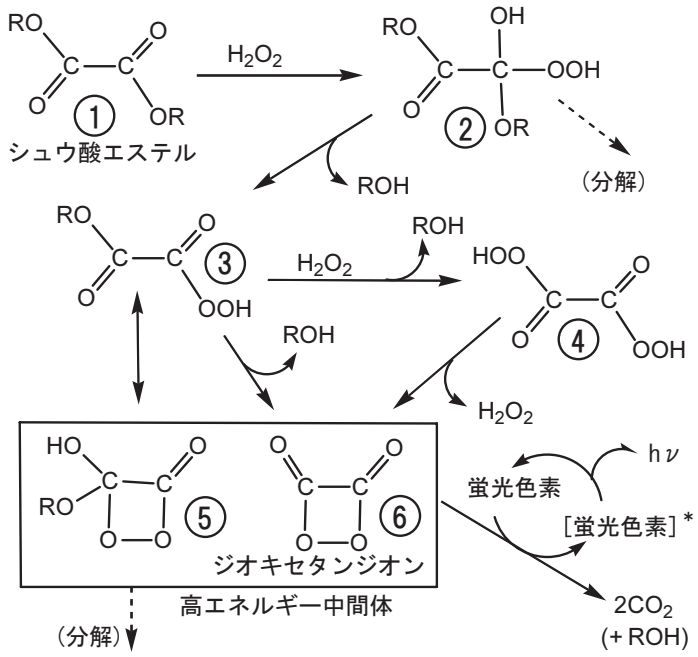


図２．シュウ酸エステルの化学発光の反応機構。[7), 8)] ただし，触媒がないか，あったとしてもサリチル酸ナトリウムのような一般的な弱い塩基の場合に限る（イミダゾールのような親核的触媒の場合は，図13を参照）。

ー中間体が分解すると同時に蛍光色素を励起する過程は比較的反応が速くて効率も高い。このため，発光持続時間が長い割には，発光の量子収率が高くなる。反応速度の解析の方法は後述するが，第二段の反応速度定数 k_2を，H_2O_2の濃度に依存しない項と，一次の項とで表すと（$k_2=k_1'+k_2'[H_2O_2]$），実験の結果は $k_1'>k_2'$ であることから，ジペルオキシ酸④を経由するルートは，発光に関して主要な反応経路ではないと推定される。[8)]

電子吸引性の置換基をもつアリールシュウ酸エステルが，H_2O_2と自動的に反応するとは限らない。ビス（２，４–ジニトロフェニル）シュウ酸はH_2O_2とすぐ反応するが，ビス（２，４，６–トリクロロフェニル）エステルは触媒を加えないと反応しない。[9)] サリチル酸ナトリウムのような一般的な弱塩基を触媒として加えることにより，H_2O_2から HOO^-が生じてそれが付加しやすくなるため，反応速度が上がり，発光強度が増す。ただし，サリチル酸ナトリウムを加えすぎると，今度は発光強度が下がってしまう。これは，高エネルギー中間体⑤や⑥が発光を伴わずに分解されるためと推定される。[8)] イミダゾールのような親核性の塩基を触媒に用いると，シュウ酸エステルの RO 部分とイミダゾールとの置換が起こり，高エネルギー中間体にもイミダゾールが関与してくる（この反応経路については，また後に述べる）。[2), 10)] 他の条件を同じにして，蛍光色素の濃度を上げると，発光強度が増す。これは高エネルギー中間体が非化学発光反応によってロスする比率が減るからである。発光反応の速度は，高エネルギー中間体

の生成速度で決まってくるので，蛍光色素がある程度存在していれば，その濃度には依存しない。[8)]

2−3. 分子間電子移動 CIEEL 機構

過シュウ酸化学発光において，高エネルギー反応中間体は蛍光色素により急速に分解される。この分解反応は，蛍光色素の酸化電位が低いほど速いことがわかっている。[5)] 反応中間体の化学結合エネルギーが蛍光物質の励起エネルギーに変換される過程として，分子間電子移動 CIEEL（Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence）機構が提案されており，これが有力な説となっている。[11)] 反応中間体がジオキセタンジオンで，蛍光色素が 9，10–ジフェニルアントラセン（DPA）の場合に推定される CIEEL の過程を図 3 に示した。まず，蛍光物質から電子が反応中間体に移動し，ジオキセタンの O-O 結合が切れる。次に C-C 結合が切れて CO_2 1 分子が脱離することで，ラジカルイオン対が生じる。最後に $CO_2^{-\cdot}$ から $DPA^{+\cdot}$ へ電子が戻るときに，DPA の HOMO（最高被占分子軌道）ではなく，よりエネルギーの高い LUMO（最低非被占分子軌道）へ電子が入るため，色素 DPA の励起状態が生じる。

ちなみに，DPA の蛍光収率（式（1）の Φ_F）は0.95であり，ほとんどロスなく発光する。[11)] 過シュウ酸化学発光がルミノールなどの化学発光に比べて有利である点は，蛍光収率の高い色素を選んで使えることである。また，高エネルギー中間体によって色素の励起状態が生成する効率（Φ_{trans}）も良い。これにより，発光効率を高い水準に保つことができる。

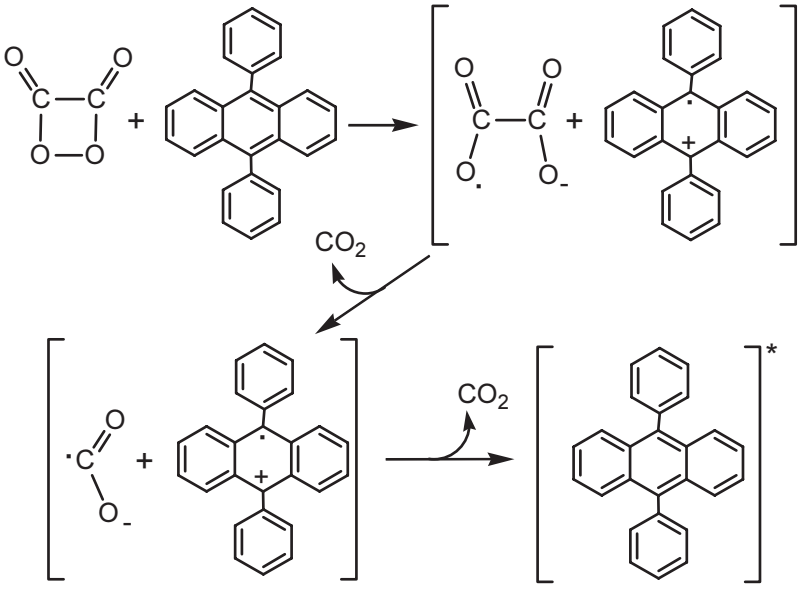


図 3．分子間電子移動CIEEL機構。高エネルギー反応中間体がジオキセタンジオンで，蛍光色素が 9，10–ジフェニルアントラセンの場合の推定反応式。[11)]

3．ライトスティックの仕組み

3−1．開発の歴史

化学発光は電気を必要とせず，また熱も発しない。この利点を活かして，実際に光源として利用するためには，まず反応容器についての工夫が必要であった。二種類の溶液を壊れやすい壁で隔てて隣接させておき，その壁が割れることで発光が開始する仕組が，TRW Inc.（アメリカの航空宇宙機器などを取り扱う会社）で1973年に考案された。[12] 同じ時期に，アメリカ海軍の研究所が次のようないくつかの特許をとっている。中央がくびれた円筒状の包みの中に，二液を別々のガラスアンプルに入れる方式で，外側の筒を折り曲げることで，２つのアンプルが割れて発光が開始する。[13] あるいは，緊急時の警告灯として使うために，走行中の車から投げるか落ちるかすると光り始めるように，容器（外筒）の中に割れやすいガラスアンプル（内筒）を１つ入れ，内筒と外筒の間にもう一方の溶液を入れる。[14] この警告灯は正しい向きに立たせる必要があったので，４本の弾力性のある足もついていた。このような外側の付属部品を除くと，外筒の中にガラスアンプルを１本だけ入れるこの方式は，現在も広く使われている。この方が構造が単純であり，また液も混ざりやすく反応させやすい。

なお，使用するシュウ酸エステルとして，ビス（トリクロロサリチル酸ペンチル）シュウ酸が適していること（図４），およびその合成法に関して，Cyanamid 社の Rauhut 等が特許を取っている。[15] ライトスティックは，1970年代に CYALUME（サイリューム）という商標で販売が開始された。これは Cyanamid と luminescence をつなげた造語であった。当初は宇宙および軍事目的で開発されたライトスティックは，今や主におもちゃやイベント用，あるいは釣りの集魚用として使われている。[2]

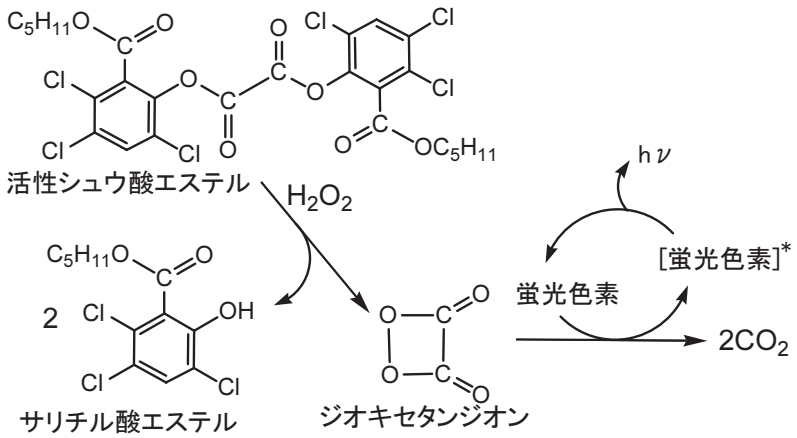


図４．ビス（トリクロロサリチル酸ペンチル）シュウ酸の分解と色素による発光。反応式を単純化するために，高エネルギー中間体としてジオキセタンジオンだけを書いている。

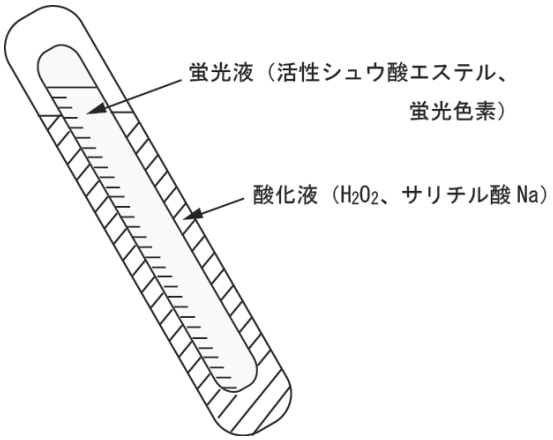


図５．ライトスティックの構造。内液と外液の中味が入れかわる場合もある。

3−2. 内部構造

ライトスティックの構造を図５に示した。プラスチック製の外筒の中に，ガラス製のアンプル（内筒）が入っている。内筒には蛍光液（活性シュウ酸エステルと蛍光色素の溶液）が入っており，内筒と外筒の間には酸化液（サリチル酸ナトリウムを添加した過酸化水素溶液）が入っている。[*1]外筒を軽く折り曲げることによって，中のアンプルを割り，軽く振って２つの液を混ぜ合わせることで化学発光を開始させる。

使用される蛍光色素の例を図６に示す。青，緑，黄，赤の発光は単一の色素でよいが，ピンクとオレンジは赤に青または黄の光を混ぜることで，つくり出される。なお，発光の総量には限りがあるので，温度が高いと反応速度が上がって光は強くなるが，持続時間は短くなる。ライトスティックの中でも比較的短寿命（発光時間15分程度）だが発光強度が大きいものもある。これは触媒の濃度を上げて発光反応の速度を高めている。

4．実験

4−1. ライトスティックの構造

㈱ルミカから，ブレスレット形および６インチスティック形の各種（色ならびに輝度）を購入し，どのようなものか調べてみた。ブレスレット形といっても，袋に元々入っているのは細長いスティック状であり，それを丸めて両端をつないでブレスレットとして使えるようになっ

[*1] ㈱ルミカに問い合わせたところ，蛍光液の溶剤はフタル酸ブチル，酸化液の溶剤はフタル酸ブチルと tert-ブタノールであり，濃度は過酸化水素 ３〜５％，シュウ酸エステル約 ８％，蛍光色素 0.12〜0.16 M とのこと。また，必ずしも酸化液を外筒に入れる必要はなく，内側と外側で内容液が入れかわることもあるとのことである（２ つの液の最適な混合比と，容器の容量によってどちらになるかが決まる）。

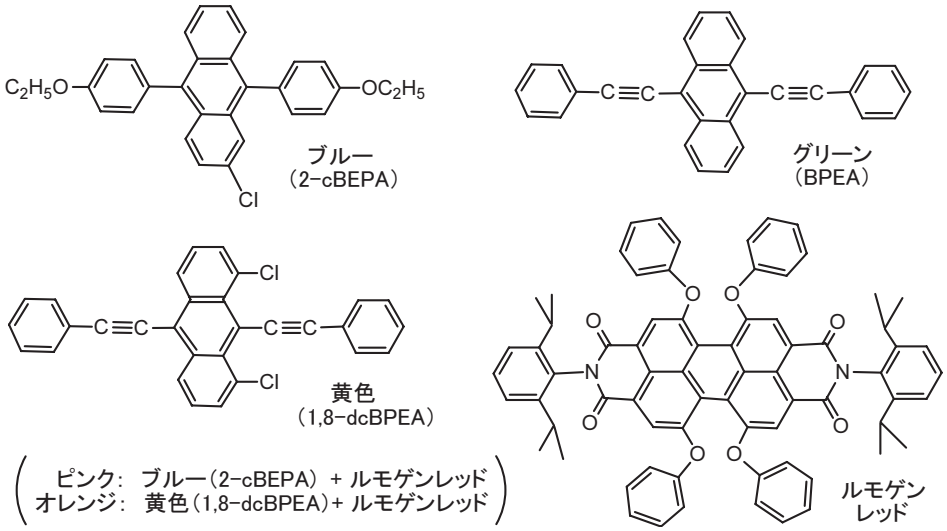
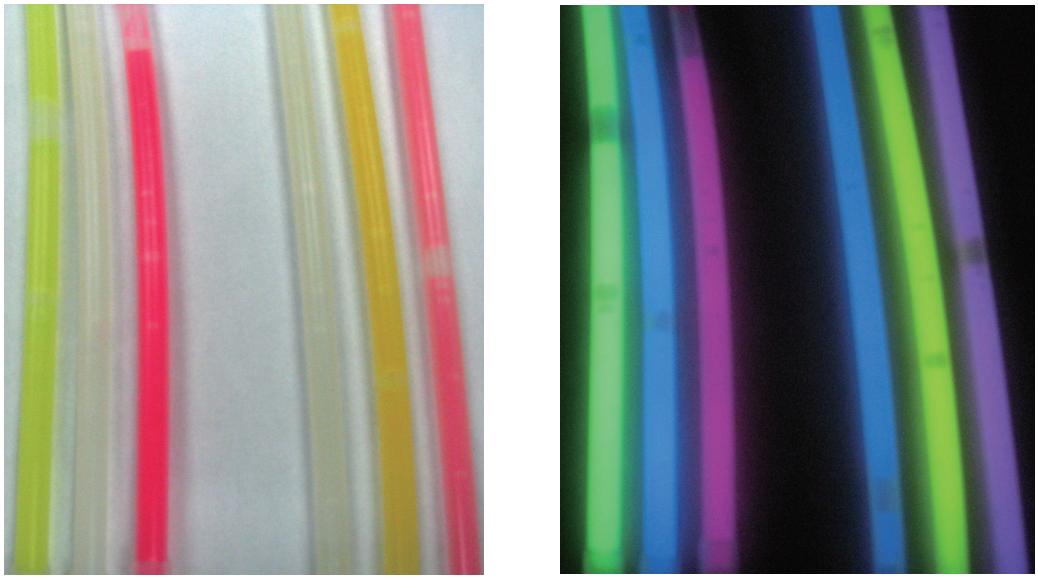


図６．蛍光色素の例。略号は，以下の通り化合物名を表す。2-cBEPA:2-クロロ－ビス（エトキシフェニル）アントラセン。BPEA：ビス（フェニルエチニル）アントラセン。1, 8-dcBPEA：1, 8-ジクロロ－ビス（フェニルエチニル）アントラセン。

ている。袋から取り出すと，スティックには何の記載もないため，その色素の色から発光色を予想するのは難しい（図７）。もちろん，ブラックライトをあてて色素の蛍光を見れば，何色に発光するかは簡単に識別できる。

内側のガラスアンプルの様子を見るために，プラスチック製の外筒の端を剪定バサミで切断して，透明な液体（酸化液）を試験管に入れながら，内筒を取り出した（図８）。内筒には色のついた液体（蛍光液）が入っていた。酸化液をメスカップに入れて体積を測定したところ，６インチ形が5.5ml，ブレスレット形が約0.5ml であった。この酸化液はさらさらしていて，水と同程度の粘性であった。６インチ形については外筒の内側を水洗いした後，ガラスアンプルを戻して外筒を折り曲げて割り，蛍光液も試験管に取り出した。この蛍光液は，予想以上に粘性が高く，どろどろしていた。蛍光液（活性シュウ酸エステルと蛍光色素の混合液）に３％過酸化水素水を加えても，発光は起こらなかった。よって，触媒のサリチル酸ナトリウムがないと発光しないことが確認できた。

６インチスティック形の Yellow には輝度が違う３種類（商品名：大閃光，高輝度，レギュラー）があるが，その発光時間はカタログによると，それぞれ15分，１時間，10～12時間となっている。写真（図９）を見ると，高輝度とレギュラーの色素は同じで大閃光だけが違うことがわかるが，吸収スペクトルの違いをミニ分光器（ALS 社製 SEC2000）で測定して確認した（図10）。大閃光の色素は，より短波長側に吸収極大がある。また，反応速度を触媒の濃度でコントロールしているはずなので，蛍光液を３分割し，酸化液も３分割して，同じ種類の蛍光液に異なる酸化液を同時に混合して振り混ぜ，発光の明るさを比較してみた（表２）。大閃光の



(a)　(b)

図７．ブレスレット６種類の写真，（a）室内灯下での色，（b）発光色（左からGreen，Blue，Pinkおよびパステル Blue，Yellow，Pink）

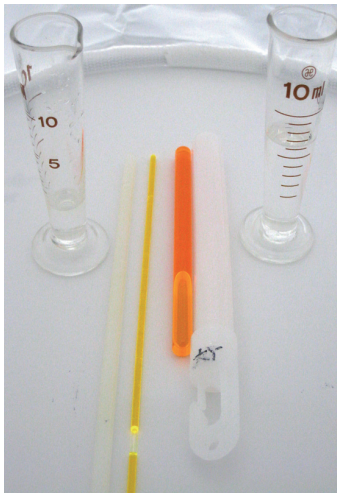


図８．ブレスレット（Yellow）および６インチスティック形(大閃光Yellow)の外筒(白いプラスチック製)を切断して取り出した内筒（蛍光液が入っている）

図９．６インチスティック形Yellow３種類（左から大閃光，高輝度，レギュラー）

酸化液に触媒のサリチル酸ナトリウムがより多く入っていることを反映して，同じ蛍光液に対して常により強く光らせることがわかった。また，大閃光の酸化液を入れたものは，しばらくして後から見たら，他よりも暗くなっていた。反応が速く起こるので，発光の持続時間が短く

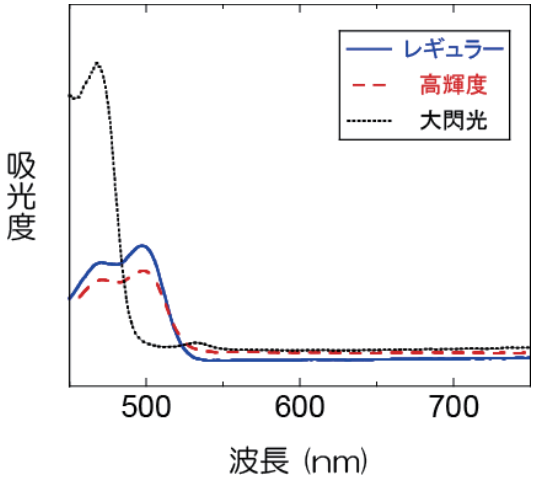


図10．Yellow 3 種類（大閃光，高輝度，レギュラー）の色素の吸収スペクトル

表 2．レギュラー，高輝度，大閃光 Yellow について，蛍光液に異なる酸化液を加えたときの発光の強さの順番

		酸化液		
		レギュラー	高輝度	大閃光
蛍光液	レギュラー*	3	2	1
	高輝度	3	2	1
	大閃光	2	1	1

*この表は，1 行が 1 回の実験結果を示している。例えば，レギュラーの蛍光液が入った 3 本の試験管に，3 種類の酸化液をそれぞれ同時に加えると，その発光の明るさは大閃光＞高輝度＞レギュラーの順であった。なお，大閃光や高輝度などは，㈱ルミカの商品名である。

なるためである。大閃光の蛍光液は色素の違い（おそらく濃度も高い）を反映して，より強く光ることが確かめられた。なお，反応後の溶液は，家庭用に市販されている油吸い取り綿に吸収させ，ゴミとして廃棄した。[16)]

4−2. 発光強度の時間変化

ミニ分光器（SEC2000）の検出部に光ファイバーを接続して，6 インチスティック形（大閃光）からの発光スペクトルを測定した。Red の発光は最初から弱く，また急速に強度が減衰した。Yellow はピークが 3 つにわかれており，Blue はピークが 1 つだがやや幅が広い。一番ピークが鋭く，光も強いのは Green であった。そこで，Green について，発光強度の変化を15分間追跡した。発光スペクトルおよびピーク強度（λ_{max}=521.2 nm）の経時変化を図11に示す。反応を開始させてから，すぐに最大発光強度に達し，それから減衰して15分後に強度が約

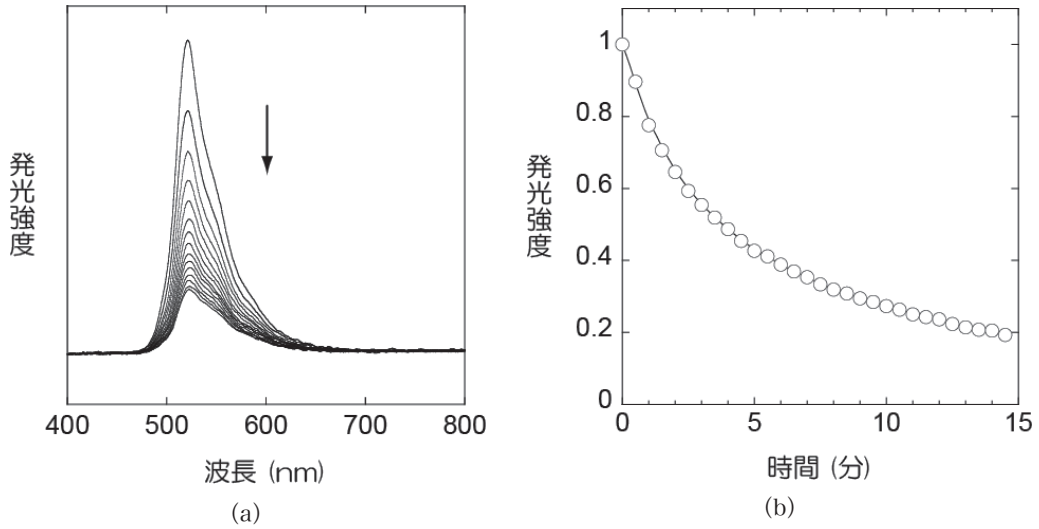


図11. Green（大閃光）の発光の15分間の変化, (a) 発光スペクトル（1分毎), (b) ピーク強度（λ_{max} =521.2nm，30秒毎）

20% になった。初めの急速な立ち上がりは，シュウ酸エステルと過酸化水素の最初の付加反応の速度に対応し，最大強度に達した後のなだらかな減衰は，モノペルオキシ酸（図2の③）の分解反応速度にほぼ対応すると推定される。[8)]

4−3. 発光強度の温度依存性

ライトスティックからの光の減衰の様子から一次反応速度定数を求め，その温度依存性から反応の活性化エネルギーを求めるという学生実験テーマの開発がいくつか報告されている。[17), 18), 19)] しかし，実験の精度を上げるために，温度はスティックの外側ではなく，反応液の温度をじかに測る必要があること，また光の検出器の感度が高く，さらにスティックと検出器の距離を一定に保つ必要があることなどから，そう簡単にできる実験ではない。そこで，当学生実験においては，ルミノールの化学発光の実験に追加する形で，ライトスティックの発光強度の温度による変化を目で大まかに観察することにした。ブレスレット形（発光時間は10〜12時間）を棒状のまま氷に入れても，光が弱くなる様子は不明確である。お湯（40℃）に半分程度つけると，お湯につけていない部分に比べ，よく見ると明るくなる。そこで，もっと違いを目立つようにするために，スティックを最初に氷水で冷却し，それからお湯に半分つけることにした。なお，この観察を行う際に実験室の照明を消すだけで（窓のブラインドを閉めて真っ暗にしなくても），光り方の違いが十分わかることを確認した。

5．考察

5－1．量子収率と発光持続時間

化学発光の中で，シュウ酸エステルを使った発光は，例外的に量子収率が高い。その理由は，反応機構の所でも述べたが，高エネルギー反応中間体が非常に効率よく蛍光色素を励起すること（Φ_{trans} が高い），ならびに蛍光収率のよい（Φ_F の高い）色素を選んで使えるからである。競争的に起こる非化学発光反応も，エステルの置換基を選ぶことによって，抑えられる。これで，Φ_C も向上できる。ライトスティックの発光は，非常に効率が良いが，それはビス（トリクロロサリチル酸ペンチル）シュウ酸が開発の過程で見出されたことが効いている。

ライトスティックの発光が非常に長持ちするのも，不思議である。これは律速段階である，モノペルオキシシュウ酸の分解反応が非常に遅く，また副反応によってほとんど消費されないからであるが，これもビス（トリクロロサリチル酸ペンチル）シュウ酸の特徴といえる。同じシュウ酸のアリールエステルであっても，ビス（2，4，6-トリクロロフェニル）シュウ酸の場合，発光は数分で終わってしまう。[9), 20)]

5－2．発光強度と反応速度

過シュウ酸発光の強度の時間変化は，反応系を単純化したモデルで解析できる。[8), 20), 21)] しかし，その意味合いがわかりにくく，また論文に掲載されている数式には誤植などもあって，理解を妨げている。そこで，式の導出も含めて，検証してみた。その結果を以下に示す。

反応が開始すると，光の強度が急速に増加して極大に至り，その後なだらかに減衰していく。これを次のような逐次反応とみなす。

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

ここで，反応出発物質Aは，非可逆的な一次反応でBに変化し（その反応速度定数が k_1），さらにBは非可逆的な一次反応でCに変化すると仮定する（その反応速度定数が k_2）。化学発光は，Bから生じた反応活性中間体Xが分解するときに生じる。

この逐次反応は，例えると穴の開いたバケツに水を汲むようなもので，バケツに水が入る速度が k_1，水が漏れる速度が k_2である（図12）。$k_1 > k_2$のため，最初は水が漏れながらもバケツに急速に水がたまっていくが，そのうち出発物質Aを使いきってしまう（蛇口から水が出てこなくなる）ため，後はバケツからゆっくり水がこぼれるだけとなる。ある時間における発光強度は，BからCへの変化量（バケツから流れ出る水の量）に比例する。触媒を入れると，k_1も k_2も大きくなる（つまり蛇口がもっと開き，バケツの穴も大きくなる）。[8)]

一次の反応速度定数の定義より，

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \qquad (2)$$

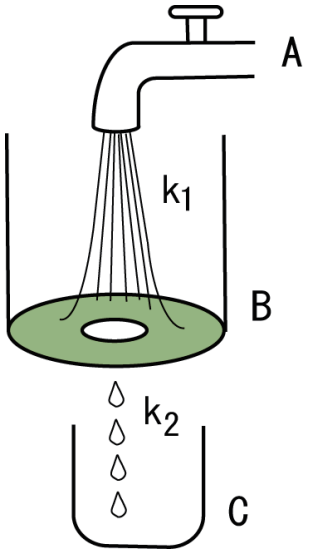


図12. 逐次一次反応A→B→Cのイメージ。その反応速度定数の関係（$k_1 > k_2$）は，穴の空いたバケツに水をためる場合と似ている。蛇口から勢い良くバケツに水が入ってくるが，それと同時に穴から少しずつ水がもれていく。

$$-\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \qquad (3)$$

t=0で，$[A]=[A]_0$，$[B]=[C]=0$ とすると，（2）式の解は，次のように書ける。

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t) \qquad (4)$$

（4）式を（3）式に代入して整理すると，

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) \qquad (5)$$

これは1階線形非同次方程式である。この解き方の詳細は省略して，結果だけ示すと次のようになる。[22)]

$$[B] = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}\right)[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \qquad (6)$$

Bから生じた反応活性中間体Xはすみやかに分解して光を放出する。時間tにおける発光強度I(t)はBの濃度に比例する（これはBからCへの変化を一次反応と仮定しているからである）。反応出発物質Aがすべて Bに変換されたと仮定したときの，発光強度の理論的な最大値をMとすると，I(t) は次のように書ける。

$$I(t) = \frac{[B]}{[A]_0} M = \left(\frac{Mk_1}{k_2 - k_1}\right)[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \qquad (7)$$

理論的な最大発光強度Mは，反応出発物質の初期濃度$[A]_0$と色素の蛍光量子収率Φ_F，および

非化学発光反応の速度も考慮しての活性中間体Xの生成効率の積として表される。[21] 発光強度の実際の最大値をJとし，その時間をT_{max}とすると，dI(t)/dt= 0より，

$$T_{max} = \frac{\ln(\frac{k_2}{k_1})}{k_2 - k_1} \quad (8)$$

$$J = M(\frac{k_2}{k_1})^{[\frac{k_2}{k_1 - k_2}]} \quad (9)$$

発光強度の積分値をYとすると，次のようになる。

$$Y = \int_0^\infty I(t)dt = \frac{M}{k_2} \quad (10)$$

解析の際には，(7）式および発光強度の時間変化の測定値をもとに，k_1，k_2，Mを変数として最適値を求める。そして，それらの値を（8)-(10）式に代入して，T_{max}，J，Yを計算することになる。

近似を使って，図11（b）のデータを解析してみよう。第二段の反応が非常に遅いことがわかっているので，$k_1 \gg k_2$とする。反応開始後，ある程度時間がたっている場合，(7）式は次のように近似できる。

$$I(t) \approx M \exp(-k_2 t) \quad (11)$$

これは，一次反応の解と同じ形なので，半減期$t_{1/2}$（反応物が半分に減るのにかかる時間）は次のように書ける。

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k_2 \quad (12)$$

図11（b）で，t=3.9分での光の強度が，その7.4分後に約半分になっていることから，(12）式をもとに，$k_2 \approx 3.3\times10^{-3}(s^{-1})$と見積ることができる。大閃光Greenの発光時間はカタログで15分とされているので，それは半減期のほぼ2倍，つまり光の強度がおよそ1/4になるまでの時間に相当する。

上で述べたように，逐次反応A → B → Cにおいて，反応出発物質Aがシュウ酸アリールエステルの場合，反応速度定数k_1はk_2よりも大きく，k_1/k_2は$10\sim10^2$程度である。[8), 20), 21)] しかし，参考文献[23)] では，k_1/k_2が約10^{-1}と，大小関係が逆転している。その理由は，反応出発物質として，1，1'-オキサリルジイミダゾール（ODI）を用いたからである。ODIはシュウ酸アリールエステルの分解反応において，触媒としてイミダゾールを用いた時に短寿命の中間体として生じる（図13)。[2)] つまり，参考文献[23)] は，シュウ酸アリールエステルの分解反応のいわば途中から出発して，その後の反応速度をさらに詳しく解析した研究例であった。ODI（図13の②'）からモノペルオキシ酸③'に変化するのは遅いが，そのあと高エネルギー中間体（⑤'や⑥）になるのは比較的速いと解釈できる。

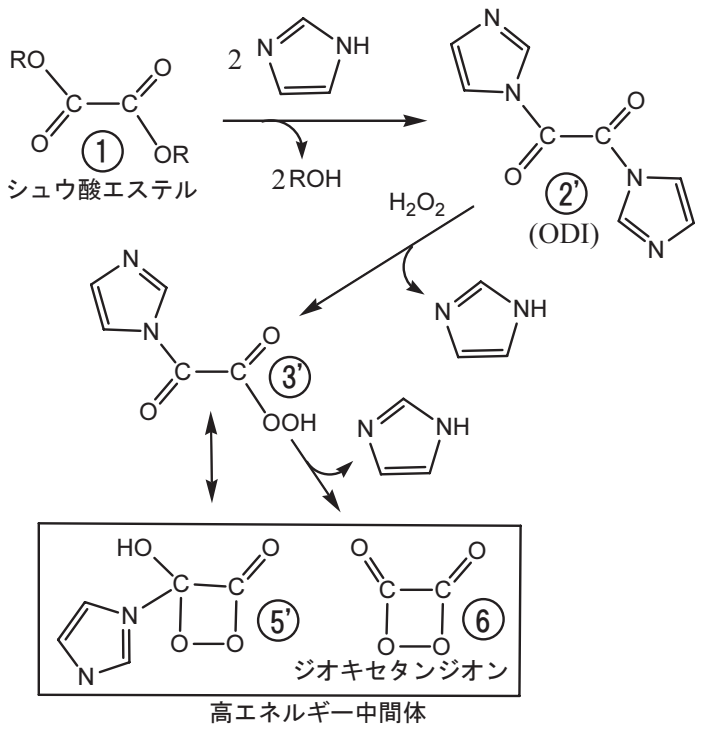


図13. 触媒にイミダゾールを用いた場合の，シュウ酸エステルの化学発光の主な反応経路。[2), 23)] 蛍光色素の存在下，高エネルギー中間体が分解することにより発光が生じる。

6．学生実験への対応

6−1. 実験操作

ライトスティックの温度による発光強度の違いを調べる実験操作は，以下の通りとする。

①適当な容器に氷水を作る。また300 ml ビーカーに40℃のお湯を用意する。

②ブレスレット形ライトスティックの外筒（プラスチック製，ϕ 6 ×200 mm）をポキッと音がする程度，数か所軽く折り曲げる（音がしたら，それ以上は折り曲げない）。これにより内筒（ガラス製）が割れて，反応が開始するので，スティック全体が光るように，軽く振る。

③スティック全体を完全に氷水につける。２～３分たったら氷水から取り出して，スティックをお湯の入ったビーカーの中に差し込む。細長いスティックは，その約半分がお湯に入り，残りの半分はビーカーの外に出た状態になるので，それらの光の強さを比べる。

6－2. 課題

実験レポート作成時に，学生に与える課題として，次のようなものが考えられる。これらの問いに対する答えは，実験テキストの解説を読めばある程度わかるようにしておく。

（1）ライトスティックの光のエネルギー源は何か。

（2）ライトスティックの発光持続時間が非常に長いのは，どうしてか。

（3）温度が高いと，なぜスティックがより明るく光るのか。

なお，これらの問いの一部は課題として明示せずに，学生がレポートを書く際に，自主的に考察することを期待する方が良いかもしれない。

6－3．準備および実験指導上の注意

ライトスティックは，湿気で劣化するため，市販品はアルミパックで密封包装されている（活性シュウ酸エステルが水分に弱いため）。直射日光と湿気を避けて，室温保存で有効期限は4年間となっているが，購入後2年を目処に使った方がよいとのこと。[24)]

スティックは決して70℃以上のお湯につけてはならない。[17)] 使用するお湯は40℃程度にとどめておくのが無難であろう（外筒のプラスチックが溶けたり，CO_2が急激に発生して膨張し破裂するのを防ぐため）。また，スティックは可燃性のため，近くでバーナーを使うときには特に注意が必要である。使用後は「プラスチック」ごみとして廃棄する。なお，毒物及び劇物取締法で指定されている薬品は使用されていない。[24)]

謝辞

ここで報告した化学発光に関する実験の改良は，慶應義塾大学調整費からの助成金を用いて行われた。予備実験に協力してくれた学生諸君に感謝する。

参考文献

（1）大場茂，向井知大「ルミノールとルシゲニンの化学発光の機構と反応条件」慶應義塾大学日吉紀要，自然科学 No.48（2010年）。

（2）「バイオ・ケミルミネセンス　ハンドブック」（今井一洋，近江谷克裕編著，丸善, 2006年）。

（3）Chandross, E. A. (1963). “A new chemiluminescence system,” Tetrahedron Lett. 761–765.

（4）Rauhut, M.M., Roberts, B.G. & Semsel, A.M. (1966). “A study of chemiluminescence from reactions of oxalyl chloride, hydrogen peroxide, and fluorescent compounds,” J. Am. Chem. Soc. 88, 3604–3617.

（5）Ciscato, L.F.M.L., Bartoloni, F.H., Bastos, E.L. & Baader, W.J. (2009). “Direct kinetic observation of the chemiexcitation step in peroxyoxalate chemiluminescence,” J. Org. Chem. 74, 8974–8979.

（6）Rauhut, M.M., Bollyky, L.J., Roberts, B.G., Loy, M., Whitman, R.H., Iannotta, A.V., Semsel, A.M. & Clarke, R.A. (1967). “Chemiluminescence from reactions of electronegatively substituted aryl oxalates with hydrogen peroxide and fluorescent compounds,” J. Am. Chem. Soc. 89, 6515–6522.

（7）Rauhut, M.M. (1969). “Chemiluminescence from concerted peroxide decomposition reactions,” Acc. Chem. Res. 2, 80–87.

（8）Shamsipur, M., Zargoosh, K., Chaichi, M. J., Tajbakhsh, M. & Parach, A. (2010). “Peroxyoxalate-chemiluminescence of tinopal CBS as a commercially important optical brightener: Mechanistic study and quantification,” J. Luminescence 130, 748–755.

（9）Hadd, A.G., Lehmpuhl, D.W., Kuck, L.R. & Birks, J.W. (1999). “Chemiluminescence demonstration illustrating principles of ester hydrolysis reactions,” J. Chem. Educ. 76, 1237–1240.

(10) Silva, S.M., Casallanovo Jr, F., Oyamaguchi, K.H., Ciscato, L.F.L.M., Stevani, C.V. & Baader, W.J. (2002). “Kinetic studies on the peroxyoxalate chemiluminescence reaction: Determination of the cyclization rate constant,” Luminescence 17, 313–320.

(11) Stevani, C.V., Silva, S.M. & Baader, W.J. (2000). “Studies on the mechanism of the excitation step in peroxyoxalate chemiluminescence,” Eur. J. Org. Chem. 4037–4046.

(12) Dubrow, B. & Guth, E.D. (1973). ” Packaged chemiluminescent material,” U.S. Patent 3,774,022.

(13) Gilliam, C. W. & Hall, T.N. (1973). “Chemical lighting device,” U.S. Patent 3,764,796.

(14) Lyons, J.H., Little, S.M., Esposito, V.J. (1976). “Chemiluminescent signal device,” U.S. Patent 3,933,118.

(15) Rauhut, M.M. & Bollyky, L.J. (1971). U.S. Patent 3,597,362; Manfre, R.J., Mohan, A.G. & Rauhut, M.M. (1981). “Processes for preparing 3, 5, 6-trichlorosalicylic acid and esters thereof,” U.S. Patent 4,308,395.

(16) 戸谷義明「愛知教育大学の学生による訪問科学実験のための生物発光化学発光の化学マジック実験法の検討」愛知教育大学研究報告，55巻（自然科学編），45–53（2006年）。

(17) Bindel, T. H. (1996). “Lightstick magic: Determination of the activation energy with PSL,” J. Chem. Educ. 73, 356–358.

(18) Mc Cluskey, C. L. (1999). “Lightstick kinetics,” J. Chem. Educ. 76, 1514–1515.

(19)「教師のためのケミカルデモンストレーション２　化学発光・錯体」(B.Z. Shakhashiri 著，池本勲訳，丸善，1997年）P.24–31。

(20) Shamsipur, M., Chaichi, M. J. & Karami, A. R. (2003). “A study of peroxyoxalate-chemiluminescence of acriflavine,” Spectrochim. Acta A59, 511–517.

(21) Orlovic, M., Schowen, R.L., Givens, R.S., Alvarez, F., Matuszewski, B. & Parekh, N. (1989). “A Simplified model for the dynamics of chemiluminescence in the oxalate-hydrogen peroxide system: Toward a reaction mechanism,” J. Org. Chem. 54, 3606–3610.

(22)「物理化学演習」(伊藤正時，大場茂，茅幸二，仙名保，中嶋敦，藪下聡著，裳華房，1999年) P.207–213。

(23) Hadd, A.G., Seeber, A. & Birks, J.W. (2000). “Kinetics of two pathways in peroxyoxalate chemiluminescence,” J. Org. Chem. 65, 2675–2683.

(24) http://www.lumica.co.jp/