

ルミノール反応の触媒活性について

静岡県立清水東高等学校

自然科学部化学班 2年 細野恵大 石田誉人

1 はじめに

ルミノール反応とは、ルミノール ($C_8H_7N_3O_2$) が塩基性の溶液中で過酸化水素と反応し、生成されたジアニオンが不安定な励起状態から基底状態に戻るときにエネルギーを光として放出し、波長 460 nm の強い紫青色の蛍光を示す反応のことであり、反応の鋭敏さから、警察の科学捜査にも用いられている。過去の研究から、銅やコバルトなどの金属やその錯体、ある種の酵素などによってこの反応が活性化されることが分かっており、化学の演習実験等ではヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムが多く用いられている。以下の図 1 に反応機構を示す。なお、図中以外でも中間生成物が生成し、またどの反応において触媒が活性を示すのかは明らかになっていない。

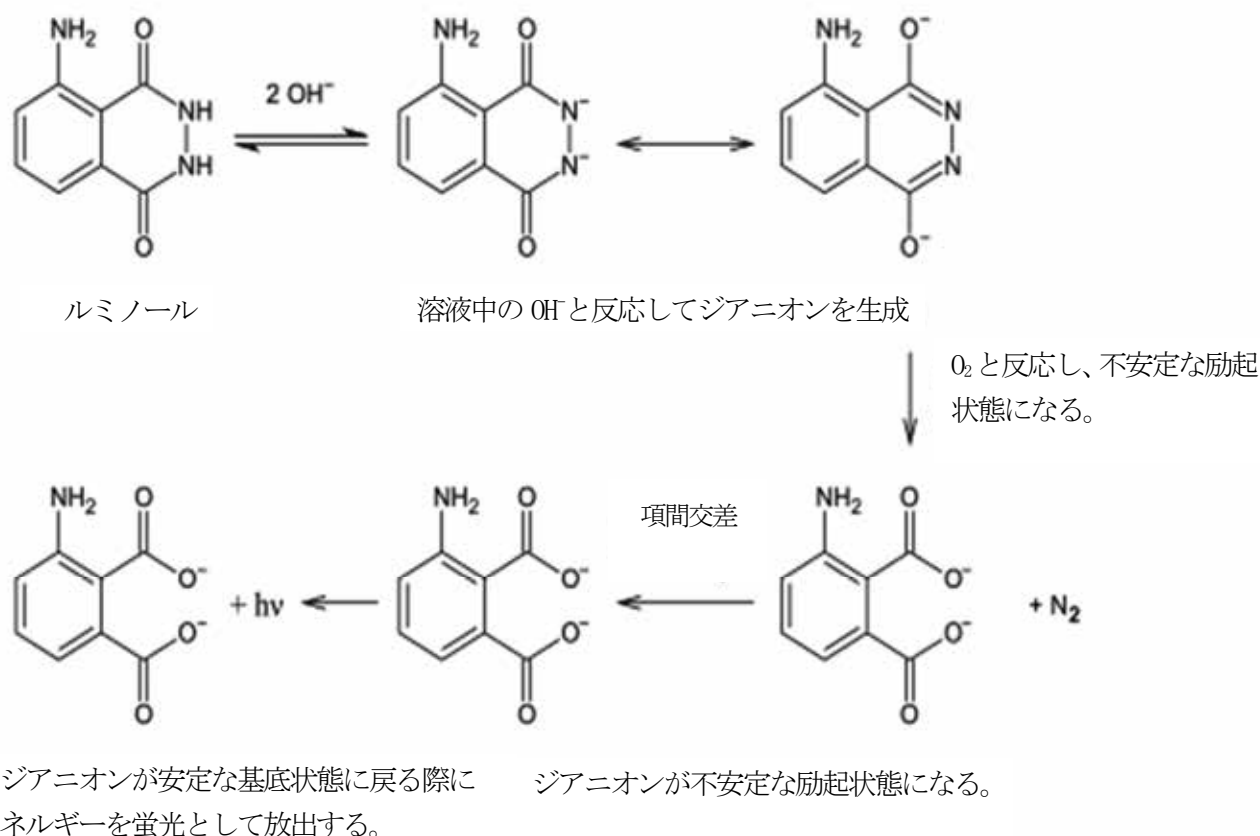


図1 ルミノール反応の反応機構

2 動機・目的

我々は、このルミノール反応を活性化させる触媒について関心を持ち、深めたいと思った。また、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム以外の金属塩では、どんな金属塩で反応が活性化されるのかを調べたいと考え、実験を開始した。

3 仮説

ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムで発光が見られたことから、遷移金属塩は触媒活性を持ち蛍光を示すのではないかと考えた。

4 実験と考察

(1) 実験 1 触媒の発見

ア 実験方法

(A液) 蒸留水 180mL、水酸化ナトリウム 0.64~0.70g、ルミノール 0.060g

(B液) 蒸留水 50mL、過酸化水素水 2.7mL

上記のA液とB液を混合した溶液の中に金属塩を入れ、発光の有無を確認した。なお、触媒としての働きを段階的に評価するために、実験は全体の溶液量を小 5ml、中 15ml、大 30ml の3種類に分けて行った。

イ 結果

結果は下表1の通りである。目視による判断より発光が確認されたものを○、全く確認できなかったものを×とし、弱い発光が認められたものを△とした。硫酸銅(Ⅱ)(大)について、はじめは発光が弱かったが、のちに強くなったため△→○としている。

表1 実験に用いた金属塩と発光の有無

	小	中	大
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	△	○	○
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	△	○	○
$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$	△	○	○
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	×	△	○
CuSO_4	×	△	△→○
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	×	△	○
Fe_2O_3	×	×	×

※他にも FeCl_2 、 NaCl 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、 NiCl_2 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ でも実験を行ったが、蛍光は一切見られなかった。

ウ 考察

結果より典型金属を含む金属塩では蛍光が見られなかったのに対し、遷移金属を含む金属塩では、ほぼ蛍光が見られたことから、遷移金属の塩のみが触媒になると考えた。また同じ鉄イオンの塩でも、酸化数の異なるものでは蛍光が見られなかったことから、上記以外にも触媒活性の有無や活性の高さを左右する条件があると考えた。

(2) 実験 2 光度計測による性能評価

実験1を踏まえて、触媒としての働きの強さを数値として表すため、次頁写真1のようにルクス光度計(TENMARS 社、TM-209M)を用いて光度を測定した。しかし、ルミノール反応は、多段階反応であり、温度などの条件によって反応の進み具合が全く異なってくることが分かっていたため、今回はなるべく条件を同一にして実験を行い、より再現性のあるデータ収集を行うことを心掛けた。

ア 実験方法

今回は、実験1でA液、B液を混ぜただけでは反応が起きていないことがわかったので、あらかじめ使用する薬品がすべて混ざった溶液を使用した。

蒸留水 250mL、ルミノール 0.50g

水酸化ナトリウム 0.64g、過酸化水素水 3.0mL

反応する温度を一定にするため、混合液を入れたビーカーを氷水入りの大きいビーカーに入れ、それを出したり戻したりして $10 \pm 1^\circ\text{C}$ に調整している。



写真1 実験装置の様子

イ 結果

結果は下表2の通りである。各実験5回以上行い、平均値のみを示した。

表2 実験に用いた金属塩と平均照度

	平均照度 (LUX)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.69
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.93
FeCl_3	1.04
$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$	1.15
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.83
CuSO_4	1.09
CuS	0.96
CuO	0.80
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0.83
CoCl_2	1.23
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	4.08

実験温度を下げたことにより、反応速度が大幅に低下し、結果的に蛍光が非常に弱くなってしまったため、各金属塩の間での照度の差も小さくなってしまった。また、それが本当に金属塩の違いによる差なのか、もしくは単なる誤差や装置の何らかの不具合によるものなのかを、明らかにさせることが出来なかった。

ウ 考察

表からも読み取れるように各触媒間での関連性や特徴が見いだせなかった。ルミノール反応が多段階反応であることや、触媒がどの反応において活性を示しているかが分かっていないことに起因している。すべての実験で温度や光度計等の外部環境を統一して行った上での結果であることも含めると実験毎で触媒の働く反応が異なっているのかもしれない。溶液の配合を一部変更して実験を行い、結果収集を試みたが、やはり、得られたデータが本実験と同様に統一性のないものになってしまった。またヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムが高い照度を示したことからヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムには遷移金属錯体の構造、性質により触媒としての安定性があると考えられる。結論として今回の実験だけでは、光度計測の観点からの評価は出来なかった。

5 追実験の内容と考察

実験1で、一部の金属塩において蛍光が見られなかったことや、現在最も優れた触媒活性をもつと示されたヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの性質を踏まえ、触媒活性を得られる条件を探るためにd電子やそれに由来する不対電子などの遷移金属特有の性質に注目した上で追実験を行うこととなった。

ア d電子について

d電子は原子を構成するM殻以降の電子の中で、異なる5つの軌道を持つd軌道に存在する電子のことであり、軌道の変化分裂によって豊かな反応性を示すことで知られている。

表3 鉄、コバルト、銅のd電子配置

	～	3 d軌道									4 s軌道	
Fe	～	●	●	●	●	●	●				●	●
Co	～	●	●	●	●	●	●	●			●	●
Cu	～	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	

鉄イオンでも、配位子による二価と三価でd軌道の分裂の違いによって酸化数の差が生じており、これが実験1での、二価の鉄イオンを含む $K_4[Fe(CN)_6]$ と三価の鉄イオンを含む $K_3[Fe(CN)_6]$ との間の触媒活性の違いを生んだのではないかと考えた。以上のことからd電子、不対電子による違いが予想される金属塩を用いて、実験1と同様の実験を行った。

イ 実験方法

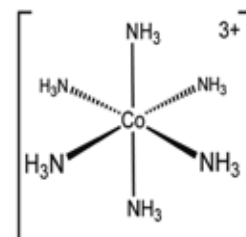
基本的には実験1と同様で溶液を混合したものに金属塩を投入する方法である。ただし今回は照度の具体的な数値を得るのが目的ではないので、光度計の値については結果に反映していない。また、使用する金属塩を少量しか得られなかったため、実験は各金属塩において1回のみしか行っていない。そのため、今のところ再現性は確認されていない。

表4 実験で用いた金属塩とd電子数、不対電子の有無と酸化数

	d電子数	不対電子	酸化数
CuCl	10	無	+1
CuI ₂	10	無	+2
Fe(ClO ₄) ₂	6	有	+2
*) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	6	有	+3
(参考) $K_3[Fe(CN)_6]$	5	有	+3

*) ヘキサアンミンコバルト(III)塩化物

右図のようにコバルト(III)イオンの周りにアンモニア分子が6配位し、正八面体の構造をしたヘキサアンミンコバルト(III)という錯イオンの塩化物である。DNA、RNAの構造解析等にも使用されるイオンである。



ウ 仮説

これまでの実験やヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの性質を踏まえd電子由来の不対電子を持つ金属塩のみが発光を示し不対電子を持たない金属塩は発光を示さないと考えた。

エ 結果

すべての金属塩において発光が見られた。

オ 考察

すべての金属塩で発光が確認できたことから、予想に反して d 電子とそれに由来する不対電子の有無と触媒活性の相関関係は認められなかった。また、実験 1 で触媒活性を示さなかった二価の鉄イオンを含む過塩素酸鉄 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ や、互いに価数の異なる銅を含む塩化銅(I) CuCl とヨウ化銅(II) CuI_2 において、いずれも発光が見られたことから、酸化数の違いによって、蛍光を示す触媒となるか否かについては決まらないと考えられる。しかし、今回は 4 種類の金属塩でしか実験が行えず、また複数回にわたる実験ができなかったため、さらに多くの試料を用いて実験を行う必要がある。

6 まとめ

今回の実験を通して、ルミノール反応の触媒となるためには、遷移金属塩であることが最低限必要であることが分かった。しかし遷移金属特有の性質や構造の違いによる、触媒活性の有無についての考察は、今回の実験で明らかにすることができなかった。

7 今後の展望

ヘキサシアノ鉄(III)カリウムについて、非常に高い照度が安定して認められたことから、錯体塩の構造などによる影響を確かめるため、他の錯体塩でも実験を行っていきたい。また、今後も d 電子や不対電子の有無など、条件を指定したうえで、さらに多くの試料を用いて実験を行い、新たな条件を探っていきたい。また、実験 2 における照度計測のデータから、実験装置の見直しも必要である。現在は装置を改良し、より正確な照度計測の実験を行っている。

8 参考文献

- ・東京理科大学 I 部化学研究部 2012 年度秋輪講書
- ・科学の新研究 ト部吉庸著（三省堂）

9 謝辞

本実験に当たり、ご協力、助言を賜りました、本校自然科学部化学班顧問 京田慎一先生、静岡大学理学部化学科 近藤満教授に深く御礼申し上げます。