

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25350269

研究課題名(和文) 発達に応じて進化する初・中等理科教育のための化学発光観察・実験教材の開発

研究課題名(英文) Development of new educational tool for scientific experiments based on chemiluminescence originating from bioluminescence

研究代表者

松本 正勝 (Matsumoto, Masakatsu)

神奈川大学・付置研究所・名誉教授

研究者番号：10260986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：理科好きを育てるには感性の豊かな成長期に五感に訴える”不思議”を子供たちが体験することが大切であるとの考えから、“視覚に訴える”に力点を置いた理科教材として、ホタルなどの生物発光とも深くかかわるジオキセタン型化学発光化合物を用いた演示実験や理科実験法の開発を行った。

成果として次のような内容の理科実験手順書を作成した。光エネルギーと化学エネルギーの相互変換(太陽光などによる化学発光化合物の合成と発光)、「光るシャボン玉」や「光るあぶり出し」を作る実験、旧来知られているルミノールなどの化学発光実験の見直し、そして 専門家にも資する先端の化学発光研究とその背景に関する記述、である。

研究成果の概要(英文)：It is quite important for students to more like science that they have a good experience of magical and miraculous phenomena which appeal to the five senses, especially sight. Although classical chemiluminescence of luminol and peroxalate/fluorescer system has been developed as a good educational tool for scientific experiments, we attempted to develop a new one using dioxetane-based chemiluminescence, since it possesses various distinctive features: dioxetanes are so-called “pre-charged” chemiluminescence substrates from which we can “on demand” observe light emission. Thus, we made a handbook for scientific experiments, in which we showed interconversion between light energy and chemical energy through experiments of dioxetane synthesis from a precursor compound using sunlight. Furthermore, the text shows unprecedented chemiluminescent performances such as drawing of luminous figures and letters and luminous soap bubbles.

研究分野：有機化学

キーワード：化学発光 理科教材 ジオキセタン

1. 研究開始当初の背景

オキシドフェニル基などの電子供与性置換基を有するジオキセタンは分子内電荷移動に誘発される分解(CTID; Charge-Transfer Induced Decomposition)を起こし効率良く発光する(図1)。

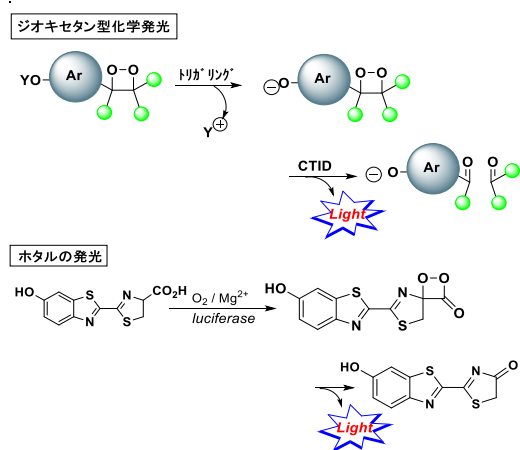


図1. ジオキセタン型化学発光とホタルの発光

ホタルやオワンクラゲなどの生物発光においてもジオキセタン型高エネルギー中間がCTID型分解を起こすとされている。このような背景にあって、フェノール性ヒドロキシ基に代表されるトリガリングシステムが導入されたCTID型ジオキセタンは、化学発光および生物発光機構の解明のみならず超高感度生化学・医療分析への応用の視点からも盛んに研究されてきた。われわれは熱安定性に優れるヒドロキシアレーン置換の双環性ジオキセタン骨格を柱に、種々の機能発現を目指した新規な化学発光化合物の設計・合成を中心にその研究を広範に行なってきた。

(松本、有合化、**2003**, *61*, 595; Matsumoto, *Photochem Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2004**, *5*, 27; Matsumoto, Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn, Accounts*, **2005**, *78*, 1899; Matsumoto, Watanabe, Hoshiya, Ijuin, *Chemical Record*, **2008**, *8*, 213)

2. 研究の目的

本研究は、このようにわれわれが長年にわたり精力的に取り組んできたジオキセタン型化学発光物質に関する研究の成果を、小・中・高等学校の理科教育における観察・実験(演示実験)のための教材として展開しようとするものである。ジオキセタン型化学発光はホタルやオワンクラゲなどの生物発光とも密接に関連し、その発光効率は“冷光”といわれる生物発光に匹敵するほど効率の良いこと、合成の前駆体を理科実験に組み込むことにより、光エネルギーと化学エネルギーの双方向変換のモデルとなる特徴を持つ。このようなことから本教材は“光/化学エネルギー相互変換”という一貫したテーマのもとに、

小・中・高等学校の子どもたちの発達に応じて、観察・実験を進化させ、知的好奇心や探究心を涵養すると共に、現象とその背景にある原理の理解に加えて、関連する生物と環境、光とエネルギー、化学反応などについての理解に役立たせようとするものである。

3. 研究の方法

設計・合成と発光特性に関する評価を行ってきた200種以上のジオキセタン型化学発光化合物を理科教育の教材として活用するため、①インパクトのある実験を構成する教材となりうるか、②安全に実験できる教材となりうるか、という視点で整理・評価を行い、候補となるジオキセタンを絞り込んだ(図2)。

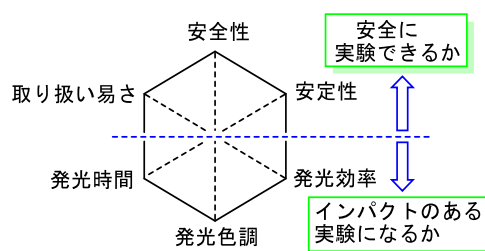


図2. 発光基質の教材としての適性評価

まず、A)インパクトのある実験を構成する教材となりうるかについては、①ジオキセタン型化合物の発光の効率(明るさ)、②発光の色調、③発光の持続時間、④プレジャー型化学発光化合物としての特徴、そして⑤発光化合物前駆体の利用、という5項目で整理を行った。B)安全に実験できる教材となりうるかについては、①安全性、②安定性、③取り扱いやすさの3項目について整理、評価を行った。

次いで、実験教材候補として絞り込んだ数種類のジオキセタンおよびそれらの合成前駆物質について、化学発光実験の指針書を作成するための実験系の構築を行った。また、これらと並行して、旧来より知られているルミノール、ルシゲニン、過シュウ酸エステル系による化学発光実験マニュアルの見直しを行った。さらにジオキセタンをはじめ上記の化学発光化合物の化学励起メカニズムなどに関する研究の最前線までを紹介するべく文献調査を行った。

4. 研究成果

(1) ジオキセタン型化合物の発光特性の評価

① 発光の効率(明るさ): ホタルの発光効率 $\Phi^{\text{BL}} = 0.42$ を上回る発光効率 $\Phi^{\text{CL}} = 0.53$ (in DMSO) を有する化合物 **3** を創出している。また母核ジオキセタン **1** の構造変換により化学励起効率 $\Phi_s > 0.9$ という化合物 **2** も設計・合成している。しかし、合成の容易さやストー

リーの構築などを考慮すれば、母核ジオキセタン**1** ($\Phi^{CL} \approx 0.2$) が青色発光化合物として最適と判断した。なお、小・中・高等学校でのいわゆる出前授業、大学での集中講義、市民講座などでの演示実験を行ってきた結果、0.1g/L程度の発光化合物濃度で十分明るく発光するという感触を得ている(図3)。

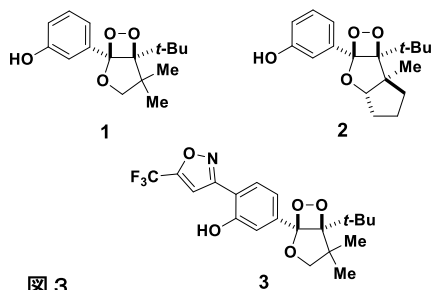


図3.

② 発光の色調：紫から真紅までの発光を示す化合物を設計・合成している。ちなみに生物発光は青から赤橙色までに限られている。特定の機能を持つ物質の創出においては人間が生物を凌駕できるという一つの例である。ただ、理科実験用としては入手(合成)のし易さ、発光の効率や安定性などから、上記の母核化合物**1**に加えて黄緑色の発光をする化合物**4**と橙色発光化合物**5**を選んだ(図4)。

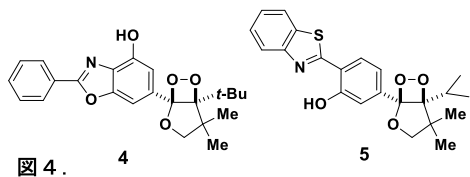


図4.

③ 発光の持続時間：半減期が秒単位以下のフラッシュ光から数日にわたり発光の持続するグロー光を発する化合物も実現されているが、発光を観察するには明るさと発光の持続時間の兼ね合いを考慮する必要があり、化合物**1**、**4**、**5**が実験材料として相応しいと考えた。

④ プレチャージ型化学発光化合物としての特徴：ルミノールやルシゲニンの発光では酸素などの酸化剤が必要であり、過シュウ酸エステル系の発光ではまず過酸化水素とシュウ酸誘導体との反応が必要である。これに対しジオキセタンはすでに高エネルギーを分子に内蔵しており、単なる加熱や塩基によるトリガリングだけで発光する。このような特徴を生かした発光実験系として a) 固体発光と b) 固体表面への発光化合物の塗布や印刷を考えた。

a) 固体発光：結晶性ジオキセタンを利用したユニークな発光系の構築が可能となった。結晶状態を維持したまま加熱により発光する化合物として**1**、**5**の他、図5に示した**6**、**7**が挙げられる。**5**、**6**、**7**は固体塩基や尿素誘導体と組み合わせると低い温度でも固体発

光することが分かった(図5)。

b) 固体表面への発光化合物の塗布・印刷：ジオキセタン**5**、**6**は熱安定性に極めて優れている上に水系溶媒中でも高い効率で発光する。この性質を利用してジオキセタンを濾紙などの紙面に塗布・印刷し加温や家庭用洗剤をトリガー試薬とした発光が可能になった。

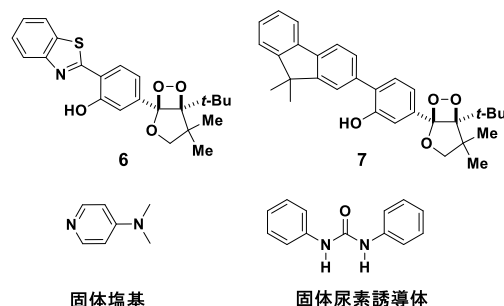


図5.

⑤ 発光化合物前駆体の利用：図6に示したようなジヒドロフランを食紅などの色素を溶かした溶液に加え酸素ガスを吹き込み太陽光や蛍光灯の光を当てると容易に光増感酸化(一重項酸素)反応が進行しジオキセタン**1**、**4**、**5**が生成する。これは光エネルギーの化学エネルギーへの変換のモデルとなる。さらに、光を照射した後の溶液にトリガー試薬を加えて発光させれば、光エネルギー⇄化学エネルギー相互変換を観察することになる(図6)。

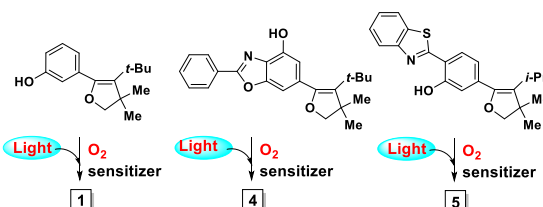


図6.

(2) ジオキセタン型化合物を用いた化学発光理科実験の安全性

① ジオキセタン型化合物の化学的安全性：前出の(1)で選んだ化合物**1**~**7**のいずれについても炭化水素溶液系での熱安定性を調べ、室温での半減期が数年以上であることが分かっている。結晶状態では冷蔵庫で数年保管しても実質的に分解しないことも確かめている。実験教材として取り扱う場合は1回あたり多くても0.1g程度のジオキセタンを使用するのみであるので爆発とか発火の危険性は極めて低い。しかしジオキセタンは消防法第5類の有機過酸化化合物に分類されるものであるから、その取扱いには相応の注意を払うに越したことはない。とりわけ重金属およびその塩との接触は避けなければならない。

② ジオキセタン型化合物の生物学的安全性：さまざまなジオキセタンを抗マラリア活性試験に供する折に細胞毒性が調べられて

いるが、とりわけ毒性は認められたものはない。理科実験に供するにあたり廃棄も含めて他の化学発光化合物と同等の扱いで良いと考えている。

③ トリガー試薬や溶媒などの安全性：演示実験の場合には DMSO やアセトニトリルなどを用いることがあり、取り扱いと廃棄に関する知識が必要であるが、これについては実験指針書に記すことにした。トリガー試薬としては強塩基である TBAF(フッ化テトラブチルアンモニウム)や NaOH を使う場合がある。これについても使用は演示実験に限るべきであり、指針書には取り扱い法などを記すこととした。

水系の溶媒を用いる発光実験においてはトリガー試薬として家庭用洗剤を用いるので特段の注意は不要と考えている。

(3) ジオキセタン型化合物を用いた化学発光理科実験の特徴

上に記述した調査、実験に基づき、理科演示実験の指針書として「生物発光に学んだ化学発光の実験-ホタルのお尻はなぜ焦げないか-化学エネルギーを光エネルギーに変える」を作成した。指針書は

第1章	はじめに
第2章	私たちの身のまわりの光ー熱い光と冷たい光ー
第3章	プレチャージ型化学発光化合物 1, 2ージオキセタンの発光実験
第4章	ルミノールの発光実験
第5章	ルシゲニンの発光実験
第6章	過シュウ酸エステル(ケミカルライト)による発光実験

から構成されていて、それぞれの章の後半には発光研究のミニレビューを記載した。

プレチャージ型化学発光化合物 1, 2ージオキセタンの特徴を生かした演示実験の例として図7と図8にはシリカゲル板上での化学発光を例示した。

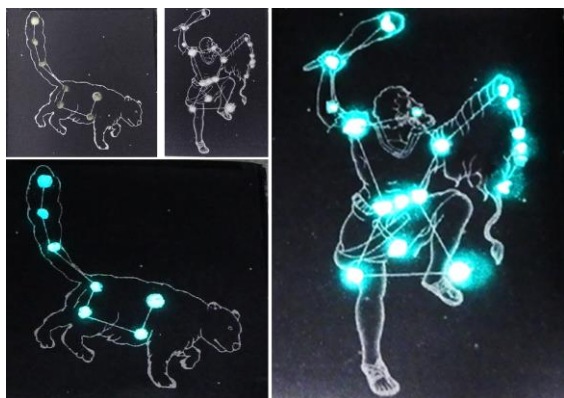
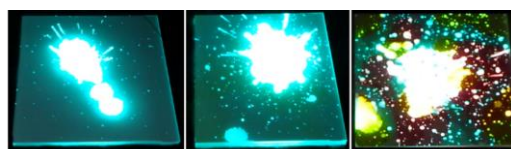


図7. シリカゲル板上で発光させる実験(1)



(NH-TLC板を加熱板に乗せ、溶液(J-2)をピペットで滴下した発光。)
左、中：処理前のNH-TLC板、右：(K-1)と(K-2)を塗布したNH-TLC板

図8. シリカゲル板上で発光させる実験(2)

さらに図9には光るシャボン玉の演示実験を示した。

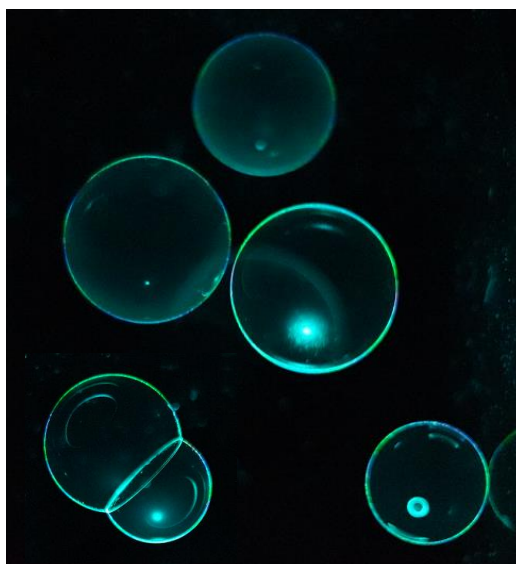


図9. 光るシャボン玉

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

(1) N. Watanabe, Y. Mizuno, Y. Maeda, H. K. Ijuin and M. Matsumoto, 'Synthesis of tricyclic dioxetanes that exhibit intramolecular charge-transfer-induced decomposition: relationship between structure and chemiluminescence efficiency' *Heterocycles*, **2017**, 95, 487-506. DOI:10.3987/COM-16-S(S)40 査読有

(2) N. Watanabe, K. Hiragaki, K. Tsurumi, H. K. Ijuin, and M. Matsumoto. 'Solvent- and temperature-controlled inversion of π -facial selectivity in the 1,2-cycloaddition of singlet oxygen to hydroxyphenyl-substituted cyclohexadihydrofurans' *Tetrahedron*, **2017**, 73, 1845-1853. DOI:10.1016/j.tet.2017.02.038 査読有

(3) N. Watanabe, H. Takatsuka, H. K. Ijuin, A. Wakatsuki, and M. Matsumoto, 'Hydrogen bonding network-assisted chemiluminescent thermal decomposition of 3-hydroxyphenyl-substituted dioxetanes in crystal'

- Tetrahedron Letters*, **2016**, 57, 2558-2562,
DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.05.004 査読有
(4) Y. Koyama, N. Watanabe, H. K. Ijuin,
and M. Matsumoto,
'Synthesis of bicyclic dioxetanes bearing a
hydroxyl[4]helicene moiety and their
base-induced chemi-luminescent decomposition'
Heterocycles, **2015**, 90, 462-481,
DOI:10.3987/COM-14-S(K)43 査読有
(5) N. Watanabe, A. Oguri, M. Horikoshi,
H. Takatsuka, H. K. Ijuin, and M. Matsumoto,
'Chemiexcitation efficiency for the
charge-transfer-induced chemiluminescent
decomposition of 3-hydroxyphenyl-substituted
dioxetanes in an aqueous system'
Tetrahedron Letters, **2014**, 55, 1644-1647,
DOI:10.1016/j.tetlet.2014.01.089 査読有

〔学会発表〕（計 4件）

- ① 渡邊信子、若月愛結、大塚滯、伊集院久子、加部義夫、松本正勝
「ベンゾアゾリルフェノール置換ジオキセ
タンの固体発光分解」複素環化学討論会
(2016)、金沢歌劇場、(2016年9月26日)
② 伊集院久子、渡邊信子、浅見崇比呂、松本
正勝、「コハクオナジマイマイのライフサイ
クルにおける黄色蛍光物質の変遷」生物発光
化学発光研究会第31回学術講演会、東京工業
大学 (2014年11月1日)
③ 伊集院久子、重田沙季江、品田麻美、中島
愛乃、渡邊信子、浅見崇比呂、松本正勝、「コ
ハクオナジマイマイおよびその近縁種の黄色
蛍光物質」生物発光化学発光研究会第30回学
術講演会、東京工業大学 (2013年11月2日)
④ 入江花風、渡邊信子、伊集院久子、山口和
夫、松本正勝、「 ω -位を官能基化したリン
カーで修飾されたジオキセタン型化学発光化
合物」2013年光化学討論会、愛媛大学 (2013
年9月11日～13日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本正勝 (MATSUMOTO Masakatsu)
神奈川大学・付置研究所・プロジェクト
研究員
研究者番号：10260986

(2) 研究分担者

渡邊信子 (WATANABE Nobuko)
神奈川大学・理学部・助教
研究者番号：40291744

(3) 連携研究者

伊集院久子 (IJUIN Hisako)
神奈川大学・付置研究所・プロジェクト
研究員
研究者番号：60398948