

# 合成した蛍光色素を持ち帰れる固体触媒に関する実験教材

山根説子\*<sup>1</sup>, 大川政志\*<sup>1</sup>

## Teaching Material of the Solid Catalyst Synthesis Experiments for Take-Home Fluorescent Dyes

YAMANE Setsuko\*<sup>1</sup>, OOKAWA Masashi\*<sup>1</sup>

**Abstract:** Solid catalysts are widely used in the synthesis of chemical products such as plastics and medicines because it is easy to separate from the products and reuse. Among them, silica-alumina is used to synthesize fluorescein in the condensation reaction of phthalic anhydride and resorcinol. The synthesis of fluorescein using alumina/silica gel is one of promising candidates for the experiment that will provide an impactful experience with a color change and an opportunity to learn about the mechanisms of solid catalysts and fluorescence to elementary and junior high school students. If the products of the experiment can be taken to participants' home, it would help they review the experiments. However, it is difficult to take fluorescein to the home because it is provided as a solution. In this study, to realize the take-home of fluorescein a method for preparing fluorescein encapsulated in silica gel prepared by the sol-gel method is reported.

Key Words: Solid catalyst, Fluorescein, Sol-gel reaction, Silica-alumina

### 1. はじめに

触媒はそれ自身は反応の前後で変化しないが、化学反応を促進させるはたらきをもつ物質であり、合成化学分野において重要な役割を果たしている。固体触媒は化学製品の合成で幅広く用いられている触媒の種類であり、反応液に混じり合わないため反応後の生成物との分離、回収および再使用が容易で化学工業のプロセスに適している[1]。固体触媒を題材とした一般向けの化学講座等として、蛍光ペンや入浴剤に含まれる蛍光色素であるフルオレセインの合成がある[2,3]。フルオレセインは無水フタル酸とレソルシノールの縮合反応に固体酸触媒を用いることで安全、簡便に合成できる(図 1-1)。固体酸触媒を用いたフルオレセインの合成は、合成を通して固体触媒の利点やしぐみを知ることに加え、合成時の視覚的な印象を伴う化学実験を体験でき、身近にある蛍光物質を知る化学分野に感心を持つきっかけとなり得る化学実験である。しかし、通常のフルオレセイン合成の化学実験では、合成したフルオレセインを溶液に溶かして観察するため、溶液状態の合成物を自宅に持ち帰ることは安全面から困難である。

本報告では受講者が合成したフルオレセインを安全に自宅に持ち帰る方法として、フルオレセインを分散させたシリカ

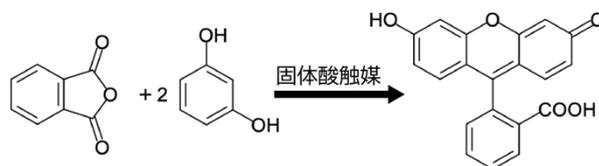


図 1-1 フルオレセインの合成の反応式

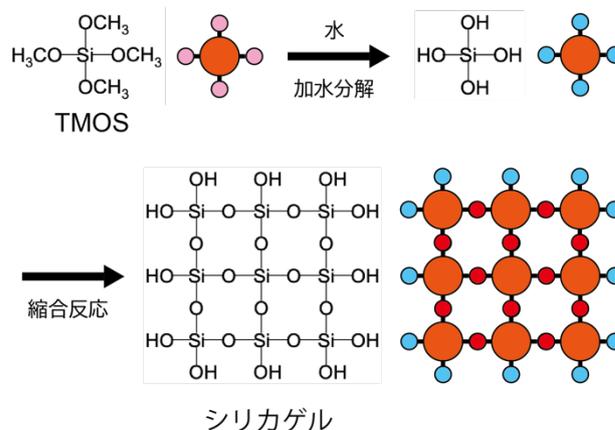


図 1-2 ゼルゲル法によるシリカゲル合成の模式図

ゲルをゼルゲル法(図 1-2) [4]で作製する方法を考案した。また、一般向けの化学講座等では解説および全ての実験操作を限られた時間内(一般には60-90分)で終了する必要がある

\*<sup>1</sup>物質工学科

ある。そのため専門的な化学実験よりも簡便な方法を用いて作業時間を短縮する工夫が必要である。本報告では以上の要件を満たした持ち帰ることができる固体触媒を簡便に合成する手法を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試薬

シリカアルミナ (JRC-SAH-1), 無水フタル酸, レソルシノール, エタノール, 約  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  アンモニア水, オルトケイ酸テトラメチル (TMOS)

### 2. 2 器具と装置 (図 2-1)

ミクロスパーテル, 試験管, 培養試験管, 試験管立て, ろ紙, ロート, エタノール用洗びん, プラスチック製こまごめピペット, アルミ箔, 温度コントローラー, ホットプレート, アルミブロック恒温槽, 乾燥機, 紫外線ライト, 暗箱 (観察用)



図 2-1 用いた実験器具の一部

### 2. 3 実験操作

#### 2. 3. 1 フルオレセインの合成

試験管にミクロスパーテルで無水フタル酸 1 杯, レソルシノール 2 杯, 前節で合成した固体酸触媒 2 杯を入れ, 試験管を振とうさせて固体を混合した。160℃ に加熱したアルミブロック恒温槽に試験管を置いて 10 分間反応させた (図 2-2)。10 分後にアルミブロック恒温槽から試験管を取り出し, 試験管立てに置いて触れる程度まで放冷した後にエタノールを洗びんで約 6 mL 加えて軽く搅拌した。ろ過し, 別の試験管に約 3 mL のろ液を回収した。アンモニア水をプラスチック製こまごめピペットで約 5 mL 加えて混ぜ, 合成物の緑色の蛍光を確認した。

#### 2. 3. 2 フルオレセインを含むシリカゲルの合成

培養試験管に TMOS をプラスチック製ピペットで約 3 mL 入れ, 2.3.1 で調製したアンモニア水入り溶液をすべて加え, 振って搅拌した後に静置した。ゲル化を確認し, 150℃ の乾

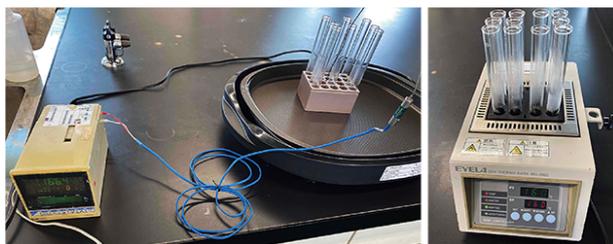


図 2-2 ホットプレートと温度コントローラー (左), アルミブロック恒温槽 (右) を用いた 160℃ でのフルオレセインの合成の様子

燥機に約 15 分間入れ液体を蒸発させた。培養試験管を乾燥機から取り出して放冷させた。中身をアルミ箔の上に取り出して培養試験管の底で軽く砕いて広げ, さらに 150℃ で約 15 分間乾燥させて固体を得た。

## 3. 結果

フルオレセイン合成の試薬として無水フタル酸, レソルシノール, 固体酸触媒はいずれも文献通りに電子天秤を使わずミクロスパーテルで測りとり, 作業時間の短縮を図った。厳密ではない分量の試薬を反応させたが, フルオレセインが合成されたことを示す蛍光を十分な強度で確認した。合成したフルオレセインにアンモニア水を 5 mL 添加したところ, フルオレセインの蛍光がより顕著に見られた (図 3-1)。

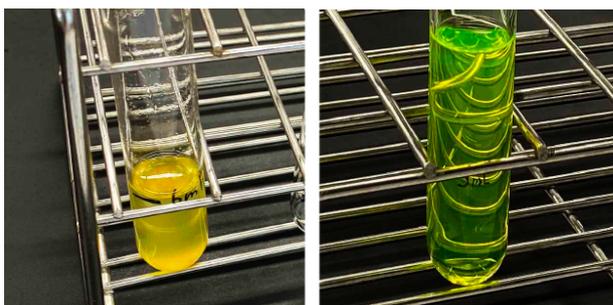


図 3-1 合成したフルオレセインのエタノール溶液 (左), アンモニア水を添加したフルオレセインのエタノール溶液 (右)

合成したフルオレセインの溶液を TMOS と混合したところ, 先に加えたアンモニア水がゾルゲル反応を促進し, すぐに固体に変化した (図 3-2 左)。培養試験管ごと 150℃ で溶媒を除去したところ, 湿った固体が得られた。完全に溶媒を除去するため, アルミ箔に移して再度 150℃ で加熱させたところ, 乾燥したシリカゲルを得た (図 3-2 右)。

得られたシリカゲルに紫外線を照射したところ図 3-1 右と



図 3-2 フルオレセインを含むゲル化直後のシリカゲル (左), アルミ箔上で 150 °C, 15 分間乾燥後のシリカゲル (右)

同じ色の蛍光が観察された (図 3-3 右)。以上より, 合成したフルオレセインを蛍光特性を維持した状態で含むシリカゲルが調製されたことを確認した。

以上の操作を演示実験で実施したところ, 90 分以内で終わることができた。

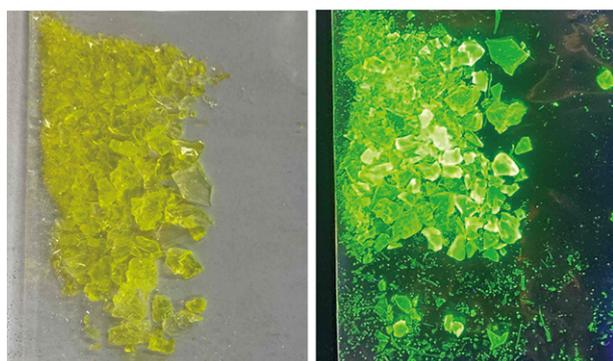


図 3-3 フルオレセインを含むシリカゲル (左) を暗箱中で紫外線 (365 nm) を照射した時の蛍光の様子 (右)

#### 4. おわりに

既報の固体酸触媒を用いたフルオレセインの合成に, ゾル-ゲル法を用いたシリカゲル調製を組み合わせることで合成物を自宅へ持ち帰れる教材を作成した。一般向けの化学講座等は限られた時間内で実験および解説を終了する必要があり, 時間短縮が課題であったが, シリカゲルの乾燥操作を培養試験管, アルミ箔上の段階に分けて 150 °C で乾燥することで, 時間短縮に成功した。合成物を自宅に帰ることで, 自宅でも化学実験や学んだ内容を振り返るきっかけになると期待する。

#### 参考文献

- [1] 一般社団法人触媒工業協会, ”触媒とはなにか” <https://cmaj.jp/aboutcatalysts/what/> (参照 2024.11.29)
- [2] 松岡雅忠, 大田友華, 井上正之, 酸化ホウ素系固体酸を



図 4-1 フルオレセインを含むシリカゲルをカプセルに詰めたキーホルダー

用いたトリアリールメタン型色素の合成—色素の合成と生徒実験での活用—, 化学と教育 (2017) 65 巻, 11 号, p. 588-591

- [3] 松岡雅忠, 固定した触媒・試薬を使う新規な化学実験教材の開発, 東京理科大学大学院科学教育研究科化学教育専攻学位申請論文 (2018)
- [4] C. Jeffery Brinker, George W. Scherer, SOL-GEL SCIENCE - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press (1990) 924 pages