

触媒ってなあに？ー環境にやさしいものづくりの化学ー

ーはじめにー

触媒のはたらき

私たちの身の回りには、なんらかの形で触媒の世話になっています。石油やプラスチック、医薬品などの化学製品は、ほとんどが触媒を使って作られていますし、自動車の排ガス浄化装置や燃料電池などにも広く使われています。触媒とは「自分自身は変化せずに化学反応を促進する」ものです。化学反応を進めるためにはエネルギーが必要、触媒を使うと少ないエネルギーで反応を促進できるのです。通常では起こらない化学反応も、触媒があれば簡単に進行するようになります。従って、触媒は環境に優しい社会、「環境にやさしいモノづくりの化学（グリーンケミストリー, Green & Sustainable Chemistry, GSC）」、を実現するための重要な科学技術と認識されています。

今回は、以下の2件の実験を予定しています。

1. ゼオライトを使った色素の合成：～色で見る触媒反応～

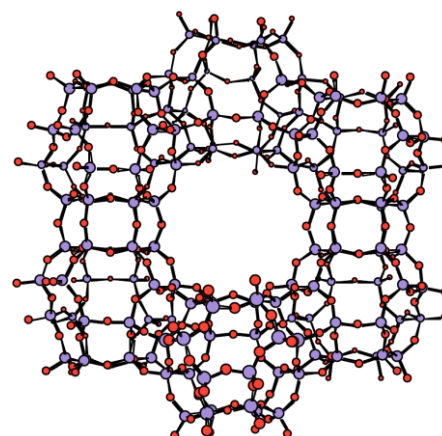
蛍光色素フルオレセインの合成

ゼオライトは、濃硫酸にやや劣るくらいの強い酸性をもつ固体（固体酸）です。酸を触媒として起きる反応で、濃硫酸などの液体酸の代わりに用いることができます。この固体酸触媒を用いて、蛍光ペンの色素として利用されているフルオレセインを合成します。

実験室では・・・手で触っても皮膚を侵すことがないので、硫酸を使用するよりも安全に実験を行うことができます。色が変わる反応なので、分析装置を使わずに目で見て結果を確かめることができます。

環境化学として・・・工業化学の分野では、より環境に優しい反応プロセスへの変換に触媒技術が利用されています。固体酸触媒は、生成物との分離が容易であることや、廃酸処理が不要で廃棄物を減らせること、反応器を侵さないことなどから、硫酸等の環境負荷の高い酸触媒の代わりに用いられています。現在も様々な反応プロセスにおいて、液体酸から固体酸触媒への変換を目指して触媒開発が進められています。

ゼオライトはSiとAlの酸化物からなる物質で、規則的な細孔とイオン交換能を持つことが特徴です。右の図はYゼオライトの構造です。Yゼオライトはソーダライトケージと呼ばれるユニット6個からなる細孔を持っています。ゼオライトの結晶中でSiO₂は四面体をとっています。このSiをAlで置換すると、+1だけ電荷が足りなくなります。この電荷を補うために、交換可能な陽イオンが入ります。



Yゼオライトの基本構造

【準備】

- ・ゼオライト・無水フタル酸・レゾルシノール・エタノール・1M Na₂CO₃ 水溶液
- ・試験管・スパチュラ・ピペット, ゴムキャップ・ガラス棒
- ・ブロックバス (120 °Cに設定しておく)。

【実験方法】

1. 触媒の活性化

試験管にゼオライト (NH₄-β) をスパチュラで1杯入れ、ヒーターで加熱する。加熱後、試験管立てに立てて冷ます。

(説明) ・ゼオライトに吸着している水蒸気とアンモニアが発生し試験管がくもります。くもりがなくなるまでよく加熱することがポイントです。

・良く乾燥してあるゼオライトではくもりが観察できない場合がありますが、加熱中にゼオライトがさらさらとしてくるなど変化がみられますので、注意深く観察してください。

2. 合成反応

試験管が触れる程度まで冷えてから、無水フタル酸を葉さじ(小)でかるく1杯、レゾルシノールをしっかりと1杯加え、振ってよく混ぜる。これを120℃に設定したブロックバスに入れ、色の変化を観察しながら10分間反応させる。

(説明) ・試験管が冷えるまでには5分程度かかります。確認の際、やけどをしないように十分注意してください。

・反応を始めてすぐに黄色に変化する様子が見られます。上から覗き込まず、試験管を持ち上げて何度か観察してください。橙色か褐色に変われば、目的の物質が合成されています。

3. 合成物質の確認

10分たったら、試験管をブロックバスから取り出し、さました後、ピペット(エタノール用)でエタノール2mLを加え、振って混ぜて溶かす。

空の試験管に1M Na₂CO₃水溶液約2mLをピペットで取り入れ、エタノールを加えた試験管から上澄みをピペット(採取用、新しいもの)で取って数滴加え変化を見る。できた溶液を、青色LEDで照らしてみましよう。

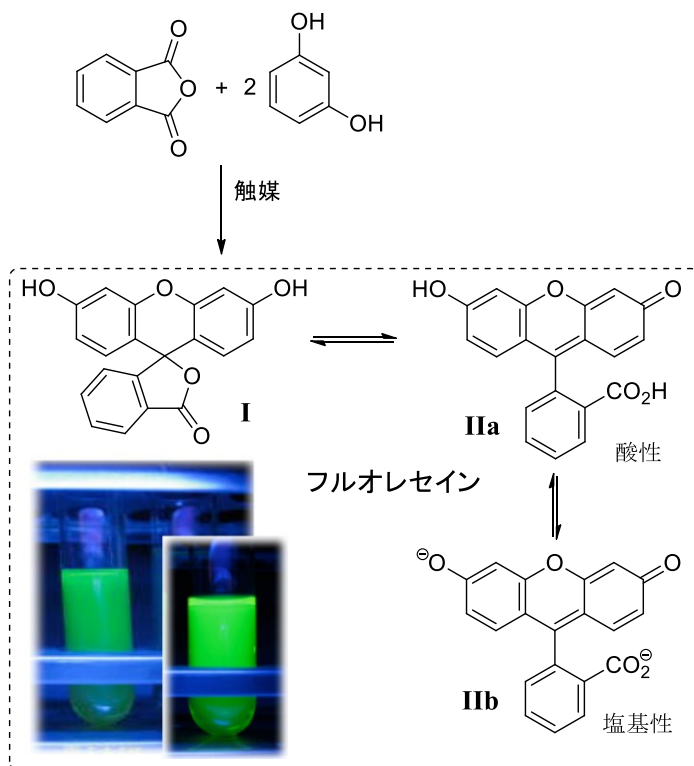
(説明) ・試験管の温度が高いうちにエタノールを加えると蒸発してしまうので、十分に冷めてからエタノールを加えてください。

・固体が試験管のそこにこびりついている場合がありますが、良く溶かしてください。全て溶けきらなくても良い。

・エタノールで溶かしたフルオレセインをNa₂CO₃水溶液に加えると黄緑色に変色します。ここでの色が濃すぎると、LEDで照らした際に蛍光が見づらいので、透明感のある黄緑色になるように加える量を調整してください。

【解説】

フルオレセイン合成は酸触媒を介して進む反応ですが、触媒がなくても高温で合成されます。実験では、温度制御に注意してください。また、触媒として濃硫酸を用いると、常温でもゆっくりと反応が進みます。無水フタル酸とレゾルシノールの反応から中間体が生成し、さらに脱水されてフルオレセインになります。フルオレセインは、**I**と**IIa**の2つの形で存在しますが、**IIa**は塩基性では蛍光を発する**IIb**の構造に変化します。この変化は可逆的なので、再び酸性になると蛍光を発しなくなります。**IIb**の構造をもつ発光性のフルオレセインは、黄色の蛍光ペンの色素として日常的に使われています。

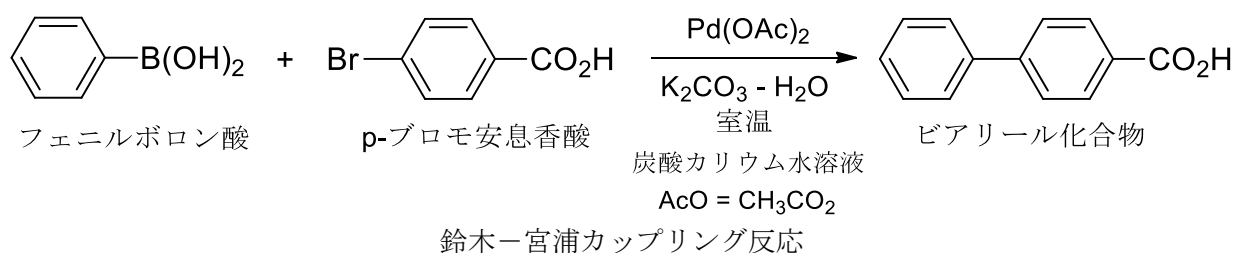


2. 鈴木-宮浦クロスカップリング反応

ーパラジウム触媒を用いた炭素ー炭素結合形成反応ー

【実験方法】

- ・フェニルボロン酸 (0.2 g) とパラブロモ安息香酸 (0.12 g) を天秤で量りとり、予め用意した炭酸カリウム水溶液 (0.5 g K_2CO_3 , 5.0 mL H_2O) に加える。
- ・十分に溶解するのを確認してから、別途調製した酢酸パラジウムのアセトン溶液 (30 mg, アセトン 5 mL) を少量 (ピペットで2,3滴) 滴下する。
- ・反応の様子を観察する。反応が進行すると、ベンゼン環部分がクロスカップリングにより (炭素ー炭素結合が) 生成したビアリール化合物の白色沈殿が生成する。(ビアリール化合物はとても固く、真っ白な固体として析出します。)



実験にあたっての補足説明のビデオを参考にする。

実験の前に (注意事項)・・・事故が無く、安全に実験を行うために

- ・実験用のめがねは必ず着用してください。
- ・操作は学生さんの指示に必ず従ってください。
- ・部屋の中で走り回ったりすることは、絶対にしないで下さい。

グリーンケミストリー (Green & Sustainable Chemistry, GSC) とは :

一言で言えば、“環境にやさしいものづくりの化学”である。

・「合成ー使用ー廃棄 (再使用・リサイクルを含む)」の全過程にわたった環境リスクが最少になるよう、はじめから考えて設計しようとする活動である。病気に例えれば、診断、治療、予防のうちの「予防」に相当する。

グリーンケミストリーの主な原則は :

- ・廃棄物は「出してから処理」ではなく、出さない。
- ・人と環境に害や危険のあるものは使わない、出さない、作らない。
- ・余計なものは使わない (触媒を使って効率的に)
- ・省エネルギー、省資源
- ・再生可能資源・エネルギーの活用
