

# 青色フラビリウムイオンの合成と無機固体材料への吸着による繰り返し利用可能な pH 試験剤への利用

田中友子・黒木千絵・有井秀和

## Synthesis of Blue Flavylium Ion and Its Adsorption to Inorganic Materials for Utilization as a Repeatable pH Indicator

Tomoko TANAKA, Chie KUROKI and Hidekazu ARII

### 要旨

理科の実験で幅広く利用されているリトマス試験紙や pH 試験紙は簡易に pH を確認できる一方で、繰り返し利用することや常時サンプルに浸すことは、色素が流出してしまうため行うことができない。本研究では繰り返し利用できる、あるいは試験剤を浸した状態を維持できる pH 試験剤の開発を目指し、酸性・アルカリ性の明瞭な識別を可能にするためにアルカリ性で青色を示すフラビリウムイオンを合成した。その色素を無機固体材料へ吸着させ、繰り返し利用できる pH 試験剤の作成を行った。

4',7,8-Trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavylium chloride (色素 C) は MeOH/H<sub>2</sub>O = 9/1 中でプロトン濃度に対応した色変化を示し、0.1 mM NaOH の溶液では青色を示した。3'位と 5'位に導入したメトキシ基のベンゼン環への電子供与により吸収帯が長波長シフトしたため、青色の発色を達成できたと考えられる。酸解離定数は二つ確認され、 $pK_{a1} = 2.60(5)$ ,  $pK_{a2} = 6.83(9)$ であった。色素 C をメソポーラスシリカの MCM-41 に吸着させると、0.1 M NaOH 水溶液で色素の流出が確認されたが、ゼオライトの水素モルデナイトでは色素の流出はわずかであった。色素 C の吸着した水素モルデナイトは溶液中の色彩とは異なるものの、酸性・アルカリ性水溶液に対する色変化は明瞭で、それぞれ 30 回反応させても 1 回目と同じ色変化を示し、繰り返し利用できることを明らかにした。

### 1. 序論

小学校学習指導要領の理科において、「A 物質・エネルギー」の内容における単元の一つに水溶液の性質があり、酸性、アルカリ性、中性を理解することが目標として掲げられている。また中学校においてはそれらの性質を理解した上で、アンモニアの発生や電池の電極反応などの学修へと展開される。化学物質の酸・塩基の性質は、化学反応を理解するための重要な要素の一つであり、小・中学校での学修が重要であると言える。水溶液の酸性・アルカリ性を調べ

る方法としてリトマス試験紙や pH 試験紙があり、理科の実験で利用されている。これらは色素を紙に染み込ませてあるため取り扱いが簡便である一方で、一度きりの使い捨てになるため、多くのサンプルを測る場合には消費が多くなり、またサンプルに浸したまま pH 変化を観測することは難しい。

我々は、繰り返し利用できる、あるいはサンプルに浸したまま pH 変化を観測できる pH 試験剤を開発することを目指し、研究を進めている。pH により色変化を示す化合物は多くあるが、単一で複数の色変化を示すアントシアニン色素に着目し、発色団であるフラビリウムイオンを合成して用いることにした。繰り返し利用するために色素を吸着させることを考え、吸着剤として細孔を持つゼオライトやメソポーラスシリカを選択した。これらの物質にフラビリウムイオンを吸着させると、熱あるいは光に対してフラビリウムイオンの安定性が向上することが河野らによって報告されている<sup>1,2)</sup>。これまでに我々は 3',4',7-trihydroxyflavylium chloride (色素 A, Figure 1) と 4',7,8-trihydroxyflavylium chloride (色素 B, Figure 1) を、ゼオライトの一つである水素モルデナイトに吸着させると、酸性・アルカリ性水溶液に対してフラビリウムイオンの安定性が向上することを明らかにした<sup>3)</sup>。また色素 B は酸性で橙色、アルカリ性で青紫色の色変化を繰り返し示した。

本研究では複数の pH 領域の識別と、より明瞭な暖色系と寒色系の間の色変化を目指し、青色に発色する色素として 4',7,8-trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavylium chloride (色素 C, Figure 1) を合成した。色素 C の水溶液中での性質を確認した後、メソポーラスシリカの MCM-41 及び水素モルデナイトに吸着させ、その色変化を観察したので以下に報告する。



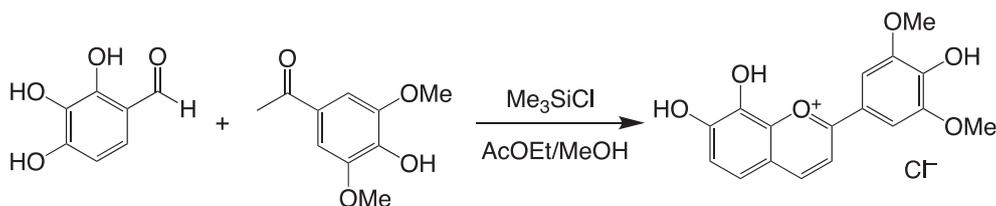
Figure 1. 色素 A, B, C の構造.

## 2. 実験方法

試薬は東京化成もしくは関東化学から購入したものを用いた。メソポーラスシリカの MCM-41 は Aldrich から、ゼオライトの水素モルデナイトは富士フィルム和光純薬から購入した。UV-vis スペクトルの測定は、日本分光 V-750 紫外可視分光光度計を使用し、200-800 nm について測定した。溶液の測定は光路長が 1 cm の石英セルを使用し、粉末サンプルの測定は積分球を用いて行った。pH の測定は、HORIBA LAQUAact ポータブル型 pH メーターを用いた。校正は pH 4.01, 6.86, 9.18 の標準液を用いて、2 点もしくは 3 点で行った。NMR スペクトルの測定は、Bruker AVANCE 400 核磁気共鳴装置を使用した (<sup>1</sup>H の共鳴周波数 400 MHz)。<sup>1</sup>H のケミカルシフトは、重溶媒の残留プロトン (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 2.50 ppm) で補正した<sup>4)</sup>。また論文中の、単位の M は mol/L を示している。

### 2.1 4',7,8-Trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavylium chloride (色素 C) の合成 (Scheme 1)<sup>5)</sup>

ナスフラスコに 4'-hydroxy-3',5'-dimethoxyacetophenone (0.20 g, 1.0 mmol)、2,3,4-trihydroxybenzaldehyde (0.15 g, 1.0 mmol) を入れ、酢酸エチル (3 mL) とメタノール (1 mL) の混合液に溶かした。Chlorotrimethylsilane 2.0 g (18 mmol) を 0 °C でゆっくり加え、0 °C で 30 分攪拌した。析出物をろ過後、酢酸エチルで洗浄して乾燥し、緑色の粉末 0.31 g が得られた (収率 88%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 9.12 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar), 8.57 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar), 7.85 (s, 2H, Ar), 7.71 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar), 7.50 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar), 3.96 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).



Scheme 1. 色素 C の合成.

## 2.2 色素 C の UV-vis スペクトル測定

色素 C (3.2 mg, 9.1 μmol) を MeOH 5 mL に溶解して色素のメタノール溶液を調製した。この溶液 0.10 mL を、0.1 M もしくは 0.1 mM HCl の MeOH/H<sub>2</sub>O = 9/1 溶液に加え、全量を 10 mL にした。この溶液の UV-vis スペクトルを測定し、溶液の写真撮影した。同様に、HCl の代わりに NaOH を用いて 0.1 M と 0.1 mM NaOH の MeOH/H<sub>2</sub>O = 9/1 溶液を調製し、UV-vis スペクトル測定と写真撮影を行った。

## 2.3 色素 C の p*K*<sub>a</sub> の算出

ビーカーに NaCl (117 mg, 2.0 mmol) を入れ、イオン交換水 100 mL に溶解し、pH を 1.01 に調整した (20 mM NaCl 水溶液)。ネジ口瓶に色素 C (3.2 mg, 9.1 μmol) を入れ、20 mM NaCl 溶液 3 mL で溶解した。この色素溶液 0.3 mL を 20 mM NaCl 溶液で希釈し、全量を 100 mL にした。その後、0.2 M もしくは 0.02 M NaOH 水溶液をパスツールピペットで滴下し、pH 1.01, 1.29, 1.68, 2.08, 2.47, 2.72, 2.93, 3.28, 3.55, 4.02, 4.53, 4.98 の UV-vis スペクトル測定を行い、p*K*<sub>a1</sub> を算出した。p*K*<sub>a2</sub> に関しては NaCl 水溶液の濃度を 0.1 M で pH 9.36 に調整し、10 mM もしくは 1 mM HCl 水溶液を用いて pH を変化させた。UV-vis スペクトルは、pH 8.43, 8.12, 7.54, 7.29, 7.05, 6.81, 6.63, 6.35, 5.92, 5.44, 5.00 で測定した。二つの p*K*<sub>a</sub> の算出には既報の以下の式 (1) を用い<sup>6)</sup>、化学種として完全にプロトン化されているものを AH<sub>2</sub><sup>+</sup>、逐次的にプロトン解離したものを AH, A<sup>-</sup> と表し、*D*<sub>0</sub> は pH 変化前の任意の波長の吸光度 (p*K*<sub>a1</sub> では pH 1.01 のときの 493 nm の吸光度、p*K*<sub>a2</sub> では pH 8.43 のときの 597 nm の吸光度) で *D* は pH 変化後の吸光度、ε は各化学種のモル吸光係数である。

$$K_{a1} = \frac{[AH][H^+]}{[AH_2^+]}, \quad K_{a2} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

$$\frac{D_0}{D - D_0} = \frac{[H^+]}{\left(\frac{\varepsilon_{AH}}{\varepsilon_{AH_2^+}} - 1\right) K_{a1}} + \frac{1}{\frac{\varepsilon_{AH}}{\varepsilon_{AH_2^+}} - 1} \dots (1)$$

## 2.4 無機固体材料への吸着と酸・塩基耐性試験

無機固体材料として、メソポーラスシリカの MCM-41 とゼオライトの水素モルデナイトを用いた。ナスフラスコに色素 C (3.2 mg, 9.1  $\mu$ mol)、メタノール (5 mL) を加えて溶解し、無機固体材料 (MCM-41 0.20 g もしくは水素モルデナイト 0.50 g) を加えた。10 分後、溶媒をロータリーエバポレータで除き、水を 10 mL 加えてろ過した。ろ取物を水で洗浄し、乾燥して色素の吸着した無機固体材料を得た。

得られた無機固体材料を、0.1 M HCl, 0.1 mM HCl, 0.1 mM NaOH, 0.1 M NaOH 水溶液と反応させ、UV-vis スペクトルを測定した。また 0.1 M HCl と 0.1 M NaOH 水溶液を交互に反応させて色変化を観察し、10 回、20 回、30 回と繰り返した後の写真を撮影した。

## 3. 結果

### 3.1 溶液中の挙動

色素 C を 0.1 M HCl, 0.1 mM HCl, 0.1 mM NaOH, 0.1 M NaOH の MeOH/H<sub>2</sub>O = 9/1 溶液に溶解すると、それぞれ橙、赤、青、紫を示した (Figure 2)。我々がこれまでに合成したフラビリウムイオンは、寒色系の色としては青紫色がほとんどで、色素 C が示す青色は稀である。HCl と NaOH を含む MeOH/H<sub>2</sub>O = 9/1 溶液中で色素 C の UV-vis スペクトルを測定すると、500-600 nm に特徴的な吸収帯が現れた (Figure 3, Table 1)。それぞれの吸収帯をメトキシ基を持たない色素 B と比較すると、色素 C の極大吸収波長は全体的に約 30 nm 長波長側にシフトしていた。特に 0.1 mM NaOH では 47 nm の長波長シフトが観測されている。このことは、二つのメトキシ基の電子供与により、色素 C の最高被占軌道 (HOMO) のエネルギーが上昇して、最低空軌道 (LUMO) とのエネルギーギャップが小さくなったためと考えられる。また、色素 C のモル吸光係数は色素 B よりも大きく、少量でも色の明瞭さを維持することが期待される。



Figure 2. 左から 0.1 M HCl, 0.1 mM HCl, 0.1 mM NaOH, 0.1 M NaOH の MeOH/H<sub>2</sub>O = 9/1 溶液における色素 C の色変化 (濃度 18  $\mu$ M)。

しかし、色素 C の 0.1 M NaOH 溶液における安定性は低く、1 時間後には紫色から黄色へと変化していた。

色素 C ではプロトン濃度に対応した色変化が観察されたので、各段階における酸解離定数  $K_a$  の算出を試みた。pH 1.01 から徐々に pH を上昇させると、等吸収点を持つスペクトル変化が観測された。式 (1) に従い、最小二乗法で  $K_{a1}$  を算出すると、一段階目の酸解離定数  $K_{a1}$  は  $2.5(3) \times 10^{-3}$  ( $pK_{a1} = 2.60(5)$ ) であった (Figure 4)。二段階目の酸解離定数  $K_{a2}$  については pH 8.43 から徐々に pH を低下させてスペクトル変化を追跡した。一段階目と比べて、はっきりとした等吸収点を示さなかったのは、やや色素の分解反応が進行している可能性があると考えられる。 $K_{a1}$  と同様に式 (1) に従い  $K_{a2}$  を求めると、 $K_{a2}$  は  $1.5(3) \times 10^{-7}$  ( $pK_{a2} = 6.83(9)$ ) であった (Figure 5)。色素 C はヒドロキシ基を三つ持つため三段階目の変化もあり、Figure 3 でも観測されているが、先述したように pH の高い溶液中では色素 C が分解するため  $K_{a3}$  を算出することはできなかった。

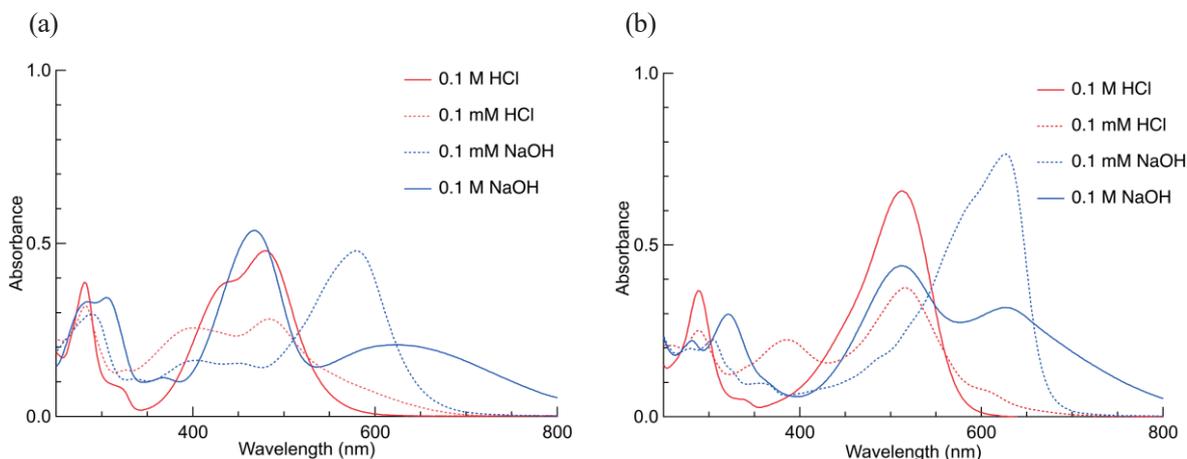


Figure 3. MeOH/H<sub>2</sub>O = 9/1 における色素溶液の UV-vis スペクトル : (a) 色素 B (20 μM); (b) 色素 C (18 μM).

Table 1. HCl もしくは NaOH と反応させた色素 B と色素 C の極大吸収波長λとモル吸光係数ε

	0.1 M HCl	0.1 mM HCl	0.1 mM NaOH	0.1 M NaOH
	λ (nm) <sup>a</sup>	λ (nm) <sup>a</sup>	λ (nm) <sup>a</sup>	λ (nm) <sup>a</sup>
	(ε (10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))	(ε (10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))	(ε (10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))	(ε (10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ))
色素 B <sup>b</sup>	480 (2.4)	401 (1.3), 485 (1.4)	580 (2.4)	468 (2.7), 625 (1.0)
色素 C <sup>b</sup>	513 (3.7)	517 (2.1)	627 (4.2)	511 (2.4), 626 (1.8)
色素 C@MCM-41 <sup>c</sup>	502	408, 547	416, 545	525
色素 C@H-Mor <sup>c,d</sup>	511	511	517	551

<sup>a</sup>400~800 nm の極大吸収波長を示した. <sup>b</sup>In MeOH/H<sub>2</sub>O = 9/1. <sup>c</sup>固体の反射スペクトル. <sup>d</sup>H-Mor: 水素モルデナイト

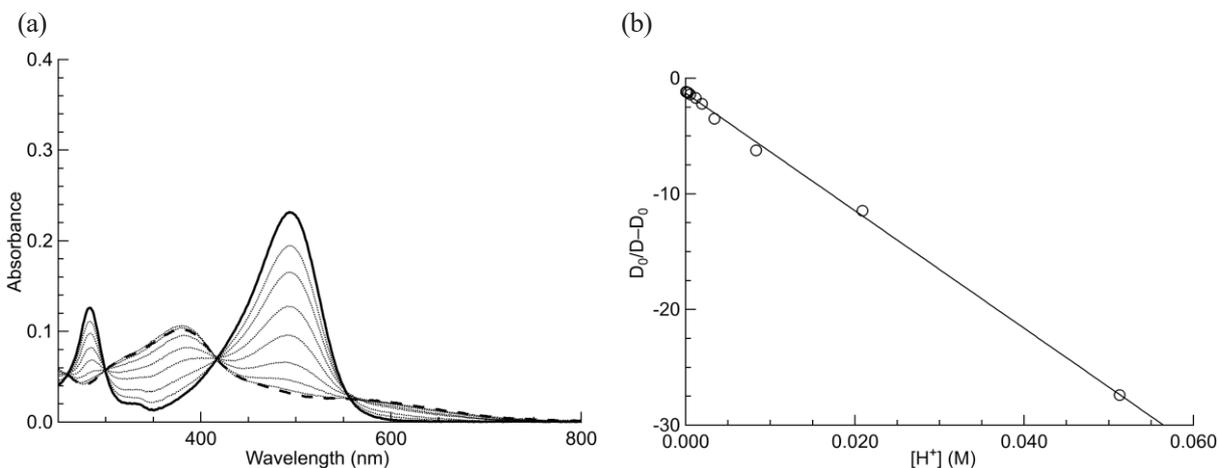


Figure 4. (a) pH 変化に対する色素 C の UV-vis スペクトル: 493 nm の吸光度の上から pH 1.01 (実線), 1.29, 1.68, 2.08, 2.47, 2.72, 2.93, 3.28, 3.55, 4.02, 4.53 (以上点線), 4.98 (破線). (b)  $D_0/D-D_0$  vs.  $[H^+]$  プロット.

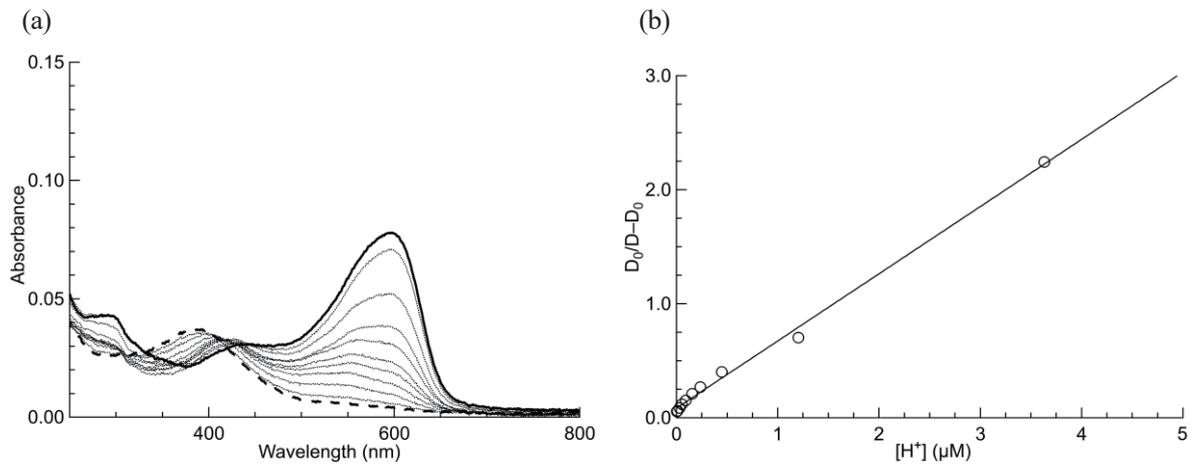


Figure 5. (a) pH 変化に対する色素 C の UV-vis スペクトル: 597 nm の吸光度の下から pH 8.43 (実線), 8.12, 7.54, 7.29, 7.05, 6.81, 6.63, 6.35, 5.92, 5.44 (以上点線), 5.00 (破線). (b)  $D_0/D-D_0$  vs.  $[H^+]$  プロット.

### 3.3 吸着

MCM-41 に色素 C を吸着させると、MCM-41 は紫色になった。色素 C の吸着した MCM-41 を、0.1 M HCl, 0.1 mM HCl, 0.1 mM NaOH, 0.1 M NaOH 水溶液とそれぞれ反応させると、0.1 M HCl では橙色へと変化し、0.1 mM HCl と 0.1 mM NaOH では若干の違いはあるものどちらも紫色を示した (Figure 6(a))。また 0.1 M NaOH では反応中に色素の溶液中への流出が多く見られ、得られた粉末も淡い紫色へと変化していた。また 0.1 mM HCl の反射スペクトルを 0.1 mM NaOH, 0.1 M NaOH のものと比べると、吸光度の減少が観測されるだけで、新たな吸収帯の出現や吸収帯のシフトはほとんど観測されなかった (Figure 7(a))。

水素モルデナイトに色素を吸着させると、水素モルデナイトは黄橙色になった。0.1 M HCl, 0.1 mM HCl, 0.1 mM NaOH, 0.1 M NaOH 水溶液とそれぞれ反応させると、順に橙、赤紫、赤紫、紫を示し、Figure 2 で見られた溶液中の色彩と異なっているが、プロトン濃度に対応し

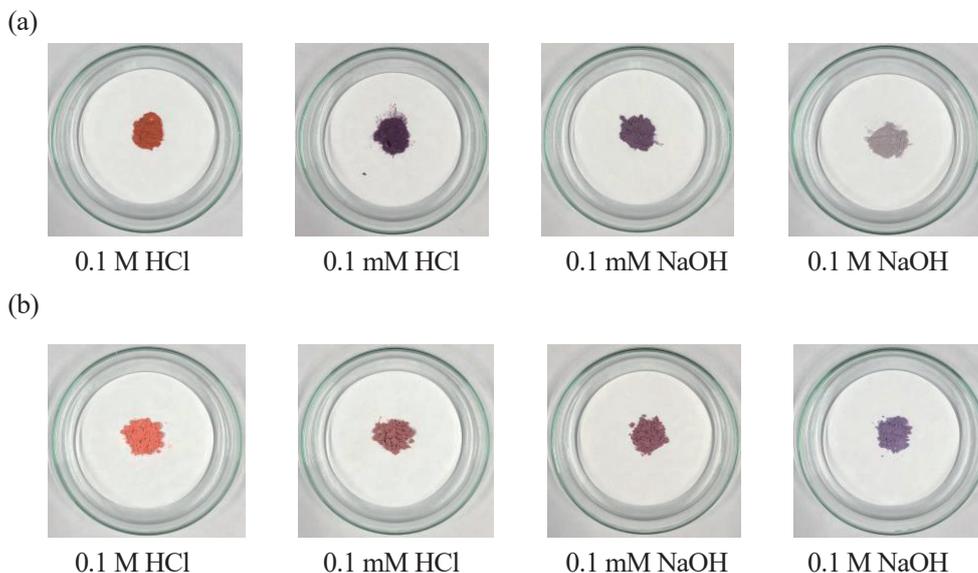


Figure 6. 色素 C を吸着させた(a) MCM-41 と(b) 水素モルデナイト.

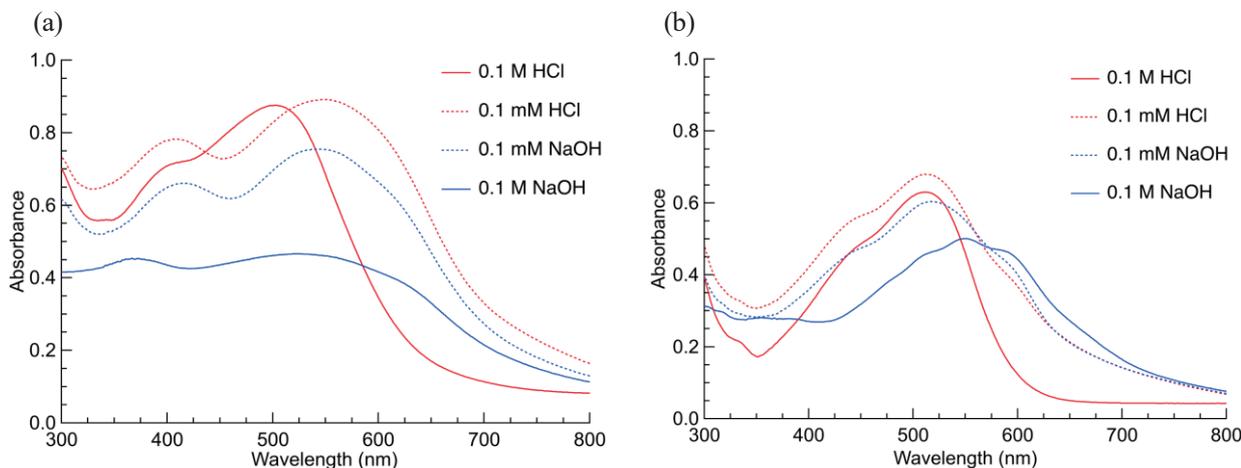


Figure 7. 色素 C を吸着させた(a) MCM-41 と(b) 水素モルデナイトの反射スペクトル.

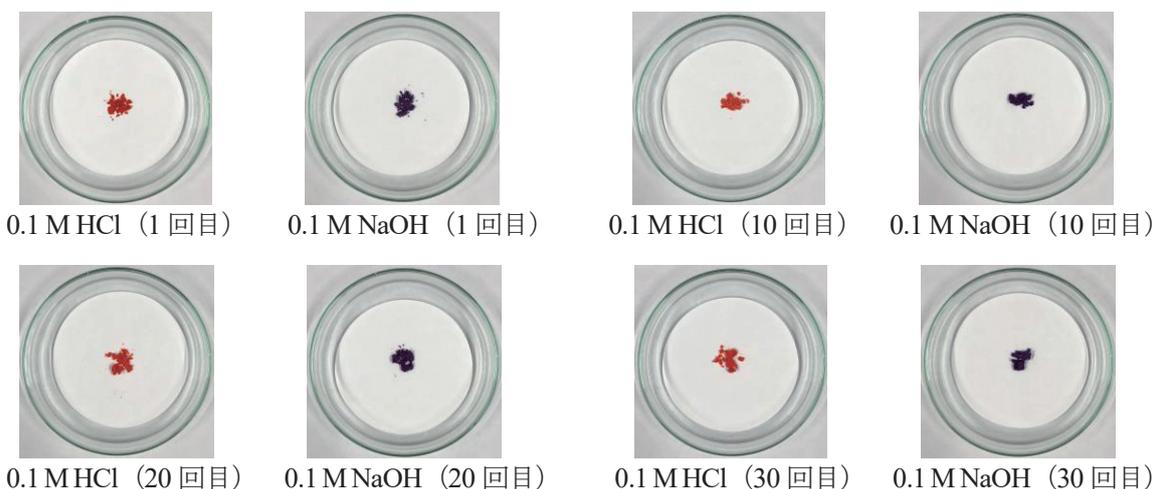


Figure 8. 色素 C を吸着させた水素モルデナイトにおける酸・塩基の耐性試験. ただし、固体の乾燥は行っていない.

た色変化が観察された (Figure 6(b)). またおおよそ三つの pH 領域を識別できることを示した。固体の反射スペクトルを測定すると、0.1 M HCl, 0.1 mM HCl, 0.1 mM NaOH では極大吸収波長は 510-520 nm でほとんど変わらないが、0.1 mM HCl と 0.1 mM NaOH では 580 nm 以上の領域で吸光度の増加が確認された (Figure 7(b)). 0.1 M HCl と 0.1 M NaOH を用いて、酸・塩基に対する耐性試験を行うと、30 回まで反応を行っても 1 回目と同様の色変化を示した (Figure 8)。

#### 4. 考察

##### 4.1 合成方法

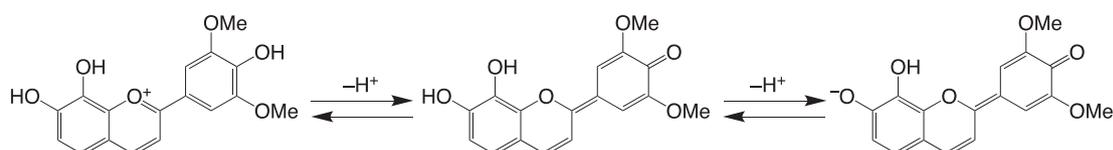
フラビリウムイオンの合成法では、HCl ガスを発生させて、ベンズアルデヒド誘導体とアセトフェノン誘導体の酢酸エチル溶液に吹き込む方法が多い<sup>7)</sup>。しかしながら、ベンゼン環上の

ヒドロキシ基の位置によっては保護が必要になる場合もあり、ヒドロキシ基やメトキシ基の数や位置を変えた色素の合成には時間を要した。Chlorotrimethylsilane を用いる合成法は<sup>5)</sup>、溶媒のメタノールと chlorotrimethylsilane が反応して系中に HCl が発生してアルドール縮合が進行し、フラビリウムイオンが生成する。ベンズアルデヒド誘導体とアセトフェノン誘導体を様々な組み合わせで反応させたところ、ヒドロキシ基やメトキシ基の数や位置に関わらず目的のフラビリウムイオンを合成でき、その結果として色変化が明瞭で青色に発色する色素 C を見出すことができた。また我々の行った限りでは、アセトフェノン誘導体の 1 位にメトキシ基を導入したものではフラビリウムイオンを得ることができず、メトキシ基の立体的あるいは電子的な影響を受け、反応が進行しないと考えられる。

## 4.2 溶液中での挙動

色素 C は酸性・アルカリ性水溶液の間で大きな色変化を示し、特に 0.1 mM NaOH の弱アルカリ性領域で識別しやすい青色を示した。色素 B は 0.1 mM NaOH で青紫色であり、UV-vis スペクトルの極大吸収波長を比べると、色素 C は色素 B と比べて 48 nm 長波長シフトしていた。先述したように二つのメトキシ基によるベンゼン環への電子供与が HOMO を不安定化させ、吸収帯が長波長シフトしたと考えられる。Andersen らは、フラビリウムイオンの 3' 位および 5' 位へのヒドロキシ基の置換によって、それぞれ 18 nm と 11 nm の吸収帯の長波長シフトが見込まれることを報告している<sup>8)</sup>。色素 C ではヒドロキシ基とメトキシ基の違いはあるものの、どちらも電子供与性基であることを考慮すると、メトキシ基の置換位置が吸収帯の長波長シフトを引き起こしたと言える。

メトキシ基の影響は酸解離定数にも現れており、一段階目の  $pK_{a1}$  で比較すると色素 B が 3.75(5) であるのに対して色素 C は 2.65(5) であり、10 倍程度異なっている。色素 C のヒドロキシ基の数や位置は色素 B と同じであるため、4' 位ヒドロキシ基のオルト位に置換されたメトキシ基の誘電効果の影響を大きく受けていると推測される。このことから、一段階目のプロトン解離は 4' 位のヒドロキシ基で起きていると考えられる (Scheme 2)。二段階目の  $pK_{a2}$  も 2~3 倍程度異なっており (色素 B, 7.33(4); 色素 C, 6.83(9))、その差は小さくなっているもののメトキシ基の導入が分子全体に影響を及ぼしていると言える。



Scheme 2. 色素 C のプロトン解離.

メトキシ基の導入はフラビリウムイオンの安定化には影響しておらず、これまでに多くの報告があるように水あるいは水酸化物イオンがフラビリウムイオンの 2 位炭素を求核攻撃することで、分解が進行していると考えられる<sup>9)</sup>。求核攻撃を受けた炭素はヘミアセタール構造を経由して開環し、*cis*-カルコン、次いで異性化によって *trans*-カルコンを生成する。*trans*-カルコンは pH を低下させてもフラビリウムイオンを再び生成しないため、pH に対応した色変化の性質は失われる。

### 4.3 MCM-41 および水素モルデナイトへの吸着

色素 C を MCM-41 あるいは水素モルデナイトへ吸着させる際、色素のメタノール溶液に MCM-41 や水素モルデナイトを浸漬させるだけでは十分な吸着が見られなかった。色素 C はメトキシ基を持つため色素 A や B と比べて脂溶性がやや上がり、有機溶媒への溶解度が高くなったと考えられる。吸着は固体媒体と溶液との平衡であり、親和性が高い方へ平衡が傾く、つまり溶媒との親和性（溶解度）が高い色素 C は固体媒体上に留まることができずに溶媒へ溶け出したと推測される。

色素 C を吸着させた MCM-41 と水素モルデナイトの反射スペクトルを測定すると、MCM-41 の方が吸光度は高く、吸収帯が幅広くなっていた。このことは細孔の大きさに関係していると考えられる。使用した MCM-41 の細孔径は 2.1 ~ 2.7 nm であるのに対して水素モルデナイトは 0.9 nm であり、20 ~ 30 倍の大きさを有している。色素 C の大きさはおよそ 0.8 nm × 1.3 nm であるため、MCM-41 では色素分子が重なり合う空間があるが、水素モルデナイトでは重なることはできない。そのため MCM-41 の方が単位体積あたりの吸着量が増えることが予想され、吸光度の違いとなって現れたと推測される。また MCM-41 は NaOH 水溶液と反応させると、色素の流出が大きく、それに伴って吸光度は減少していた。細孔径が大きくなると吸着量が増える反面、固体表面との相互作用点は減少し、分子間力は小さくなると予想される。逆に、分子サイズと細孔径が近いと分子は固体表面と多方向にわたり接近した距離にあり、大きな分子間力を受けることができる。したがって、MCM-41 は水素モルデナイトと比べて色素の流出が大きかったと考えられる。加えて水素モルデナイトは交換性カチオンを持ち、細孔内の極性が高いため、イオン性の色素の吸着力が高くなることも考えられる。

色素 C の溶液中の UV-vis スペクトルと無機固体に吸着した反射スペクトルを比べると、アルカリ性領域のスペクトルは異なり、0.1 mM NaOH の MeOH/H<sub>2</sub>O = 9/1 で観察された青色は吸着した MCM-41 や水素モルデナイトでは見られなかった。この溶液と吸着固体との色の違いは色素 A や色素 B でも見られており、吸着による影響が現れている。吸着分子の電子状態が溶液中とは異なっていると考えられるが、分子同士の相互作用による影響なのか、色素が溶媒や固体表面から受ける相互作用の違いなのか、判断できなかった。

酸・塩基の耐性実験では、これまで報告してきた色素 A や色素 B を水素モルデナイトに吸着したものと同様に、0.1 M HCl と 0.1 M NaOH 水溶液でそれぞれ 30 回反応を行った後も色素 C は 1 回目と同じ色彩を保ち、繰り返し利用できることを示した。4.2 でも述べたが色素の分解はフラビリウムイオンの 2 位の炭素への水あるいは水酸化物イオンの求核攻撃とその後の異性化にあり、細孔内では反応空間が限られるのでそれらの反応が抑制され、特にアルカリ性条件下でも色素が分解することなく構造を維持することができると考えられる。

## 5. 結論

繰り返し利用可能な pH 試験剤の作成においてより明瞭な識別を目指し、青色を示すフラビリウムイオンである色素 C の合成を行った。色素 C はプロトン濃度を変化させて UV-vis スペクトルを測定すると、0.1 mM NaOH を含む溶液中で青色を示した。色素 C を MCM-41 と水素モルデナイトに吸着させると、どちらも吸着が見られたが、MCM-41 では 0.1 M NaOH 水溶液と反応させるとかなりの色素の流出があり、繰り返し利用することには適していなかつ

た。一方、色素 C の吸着した水素モルデナイトでは 0.1 M NaOH 水溶液でも退色は見られず、大きく分けて三つの領域の pH 変化に対応した色変化を示した。また 30 回の酸性・アルカリ性水溶液の交互反応を行った後も 1 回目と同じ色彩を保っていた。

以上より、溶液中で青色を示すフラビリウムイオンの合成に成功した。色素 C の吸着した水素モルデナイトは期待された青色が見られなかったが、プロトン濃度に対応した色変化を三つの領域で示し、繰り返し利用できる pH 試験剤であることを明らかにした。

### 謝辞

本研究は、JSPS 科研費 No.18K02983 の助成を受けたものである。

### 文献

- (1) Y. Kohno, Y. Shibata, N. Oyaizu, K. Yoda, M. Shibata, R. Matsushima, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 373-379.
- (2) Y. Kohno, Y. Shibata, N. Oyaizu, K. Yoda, M. Shibata, R. Matsushima, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 70-76.
- (3) 田中友子, 有井秀和, 宮崎大学教育学部紀要, **2020**, *94*, 160-169.
- (4) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- (5) S. A. Bittar, N. Mora, M. Loonis, O. Dangles, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 4294-4302.
- (6) R. Brouillrd, G. Mazza, Z. Saad, A. M. A. Gary, A. Cheminat, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2604-2610.
- (7) H. E. Hajji, O. Dangles, P. Figueiredo, R. Brouillard, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 398-413.
- (8) Ø. M. Andersen, M. Jordheim, in "Comprehensive Natural Products II Chemistry and Biology", Elsevier Ltd., **2010**, 547-614.
- (9) P. Figueiredo, M. Elhabiri, N. Saito, R. Brouillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4788-4793.