

問題 36 P3. “フェロセン化”された酸化鉄ナノ粒子の合成とそのメチレンブルー消色活性

今回合成する物質は、フェロセン、酸化鉄、シクロペンタジエニルラジカルを含む混合物である。この物質は、塩基性条件下でフェロセニウムを分解することで得られる。シクロペンタジエニルラジカルはこの物質の活性種であり、活性酸素種を生成してメチレンブルーを消色する。

この課題では

- 共沈殿によって、フェロセン化された酸化鉄ナノ粒子を合成する
- フェロセン化された酸化鉄ナノ粒子を用いてメチレンブルーの消色反応をおこなひ、分光光度計を用いた分析によってこの反応を追跡する

試薬

塩化鉄(III)六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	脱イオン水
塩化鉄(II)四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	水酸化ナトリウム
フェロセン	塩化バリウム
濃硫酸	メチレンブルー

器具

250 cm ³ 丸底フラスコ	25 cm ³ ビーカー
100 cm ³ ビーカー	250 cm ³ ビーカー
250 cm ³ 三角フラスコ	250 cm ³ メスフラスコ
10 cm ³ メスシリンダー	100 cm ³ メスシリンダー
試験管	パスツールピペットとゴム球
スターラーバー	ガラス棒
蒸発皿	遠沈管
アルミホイル	

装置

スターラー	電子天秤
pH メーター	遠心分離機
オーブン	可視分光光度計

フェロセン化された酸化鉄ナノ粒子の合成

1. 濃硫酸 (0.5 cm^3) をフェロセン (6.84 g) に加える (この操作はドラフト中で行うこと)。これによってフェロセニウム溶液が得られる。
2. フェロセニウム溶液を水 (5 cm^3) に加えて 30 分攪拌する。
3. 塩化鉄(II)四水和物 (1.55 g) と塩化鉄(III)六水和物 (4.15 g) を脱イオン水 (80 cm^3) に溶解させて、混合溶液を調製する。
4. 混合溶液をフェロセニウムの青色溶液に加えて 1 時間攪拌する。
5. 飽和水酸化ナトリウム水溶液を、pH が 12 になるまでゆっくり加える。
(訳注：元になっていると思しき論文によれば、水酸化ナトリウム水溶液を加えた後 2 時間攪拌することになっている：Jinanan, A.; Poonsawat, T.; Chaicharoenwimolkul, L.; Pornsuwan, S.; Somsook, E. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 31324-31328.)
6. この溶液を回転数 4500 rpm で 20 分遠心分離して、橙色の沈殿を回収する。
7. 沈殿を脱イオン水で洗浄する。BaCl₂ 水溶液を用いて、硫酸イオンが完全に洗い流されたことが確認できるまで続ける。
8. 沈殿を 100 °C で 1 時間乾燥させる。重量を記録し、フェロセン化された酸化鉄の収率を計算せよ。

メチレンブルーの消色

1. メチレンブルー溶液 ($9.97 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) を調製する。
2. メチレンブルー溶液 (100 cm^3) を、アルミニウム箔で覆った 250 cm^3 三角フラスコに加える。このフラスコを、暗箱中で攪拌し続ける。
3. 作製した橙色固体 (0.100 g) を、上述のメチレンブルー溶液に加える。
4. この懸濁液を、5 分おきに 3 cm^3 ずつ取り出す。
5. 取り出した懸濁液を 4500 rpm で 3 分間遠心分離する。
6. 上澄みを回収し、分光光度計で吸光度を測定する。
7. 特定の波長における吸光度を反応時間に対してプロットしたグラフを作成する。

上述の実験をフェロセン無しで繰り返すことで、フェロセン化されていない酸化鉄を作製できる。この酸化鉄を用いて同様にメチレンブルーの消色実験を行い、フェロセン化された酸化鉄を用いた場合と比較できる。