

## 指示劑與螢光劑之合成及應用

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗第 16 版，國立臺灣大學化學系：台北，民國 113 年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組陳志昌、杜鳳祺助教、佘瑞琳講師（2010.10）、林哲仁助教（2011.07）、佘瑞琳講師（2024.09）。

一、目的：認識酸鹼指示劑酚酞的結構、製備方法及變色的原理；改變酚酞結構中的取代基以變化其顏色；進而應用酚酞的製備法來製備螢光黃、螢光筆及螢光化學黏土。

二、實驗技能：學習藥品稱量、傾析、酒精燈及紫外光燈之使用等技能。

三、原理：

(一) 酚酞指示劑的製備及顏色變化

酚酞的生成反應是一種多步驟的芳香族取代反應 (aromatic substitution reaction)。合成酚酞時，芳香族化合物是具有送電子基 (羥基, -OH) 的苯酚 (phenol)。酞酐 (phthalic anhydride) 經由硫酸 ( $H_2SO_4$ ) 觸媒供應質子後所生成的酞酐之共軛酸是反應的親電子試劑，合成反應如圖 1：

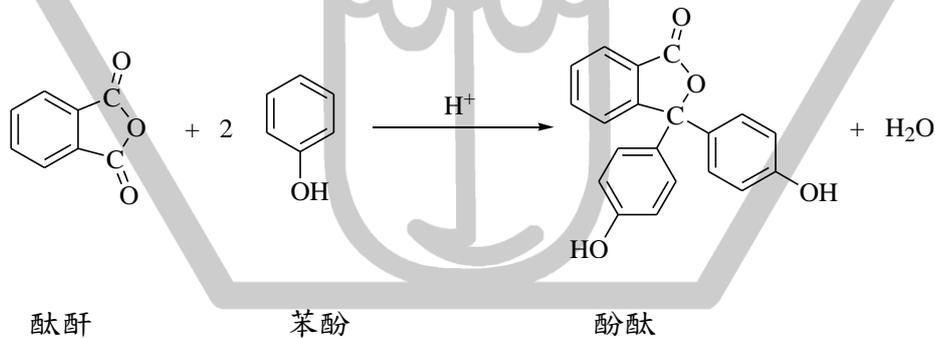
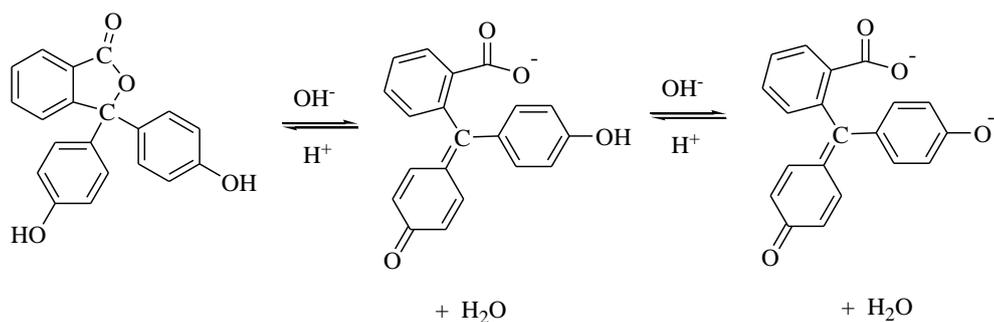


圖 1 酚酞之合成反應

因為反應過程有硫酸存在，所以產物是以酚的結構存在。如果在其中加入氫氧化鈉使其呈鹼性，則因酚中羥基的氫與鹼中和而變成醌型結構，更進一步脫去另一個酚上酸性的質子使化合物變成紫紅色。此反應是可逆的，當加入酸時反應向左方進行，變回無色的酚酞，如圖 2。

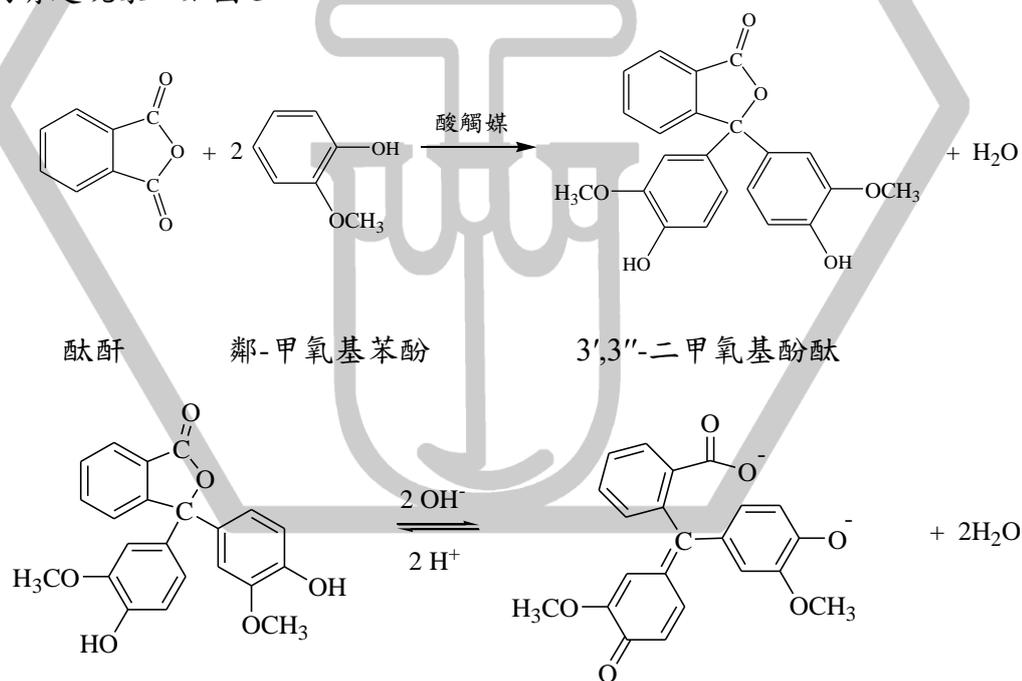


酸性下的酚酞（無色）    中性下的酚酞（淡黃色）    鹼性下的酚酞（紫紅色）

圖 2 酚酞於酸鹼溶液中結構與顏色之變化

### （二）取代基對顏色的影響

如果以鄰-甲氧基苯酚 (*o*-methoxyphenol) 代替苯酚與酞酐反應，則得 3',3''-二甲氧基酚酞 (3',3''-dimethoxyphenolphthalein 又稱 guaiacolphthalein)。此化合物在鹼性溶液中因為兩個額外甲氧基取代基的影響，使其吸收的波長往長波長移動（紅位移），因此呈藍色。由此可瞭解有機化合物會受取代基的影響而改變顏色的有趣現象，如圖 3。



酸性下 3',3''-二甲氧基酚酞（無色）    鹼性下 3',3''-二甲氧基酚酞（藍色）

圖 3 3',3''-二甲氧基酚酞之合成與結構變化

### （三）螢光黃的合成

當間-苯二酚 (*m*-dihydroxybenzene) 與酞酐作用，生成物的兩個相鄰羥基脫水生成螢光黃 (fluorescein)。螢光黃在溶液中以兩種互變異構物 (tautomers) 存

在。加入鹼時酚上酸性羥基被中和而得綠色螢光體，如圖 4。

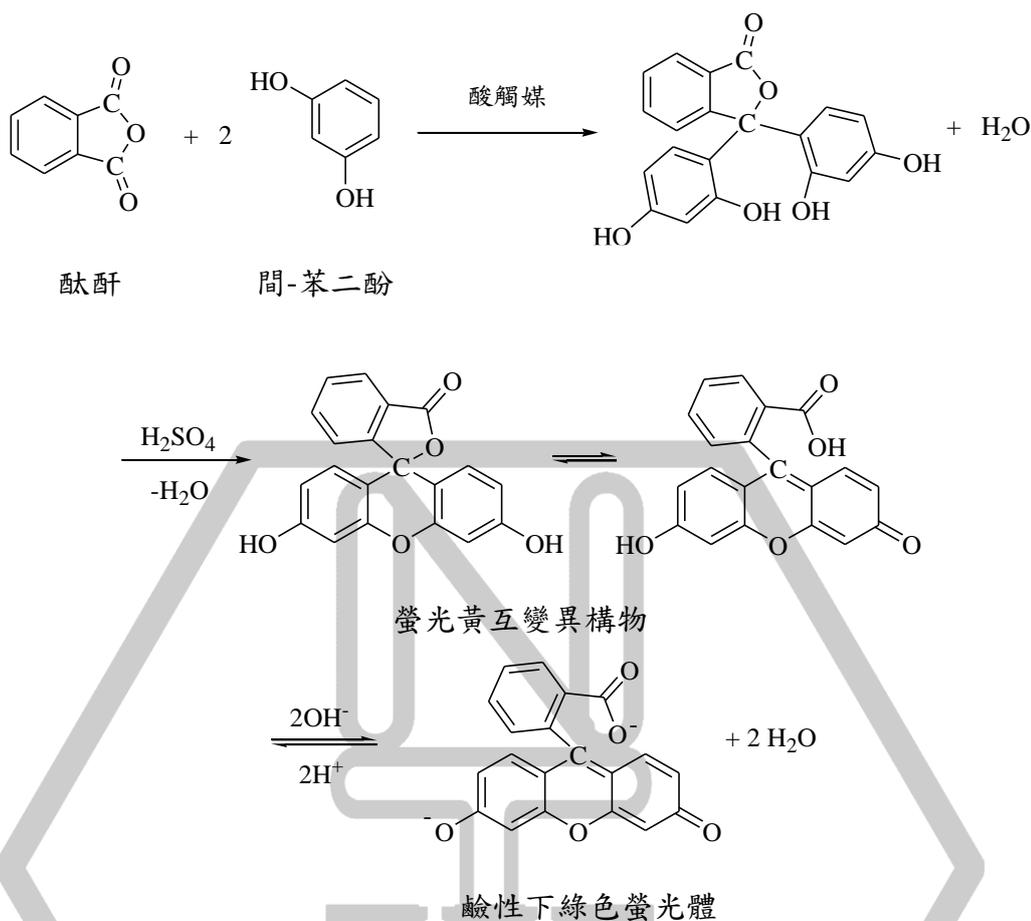


圖 4 螢光黃與綠色螢光體之合成與結構變化

本實驗取少量酞酐分別與苯酚、鄰-甲氧基苯酚或間-苯二酚於試管中，以濃硫酸為觸媒，經加熱後製得產物。由於三種產物難溶於水，因此加入水後就可讓產物自水中沉澱析出而分離，進而測定其性質變化（流程圖 1）。

#### （四）綠色螢光化學黏土

膠水的主要成分是長鏈高分子聚乙烯醇（polyvinyl alcohol, PVA）。若在膠水中加入所合成之螢光體，可製得螢光墨水。若再加入四硼酸鈉（硼砂），使長鏈高分子經由氫鍵或共價鍵連接，可形成半透明的彈性凝膠。這類反應稱為交聯（cross linking），即透過交聯劑（如四硼酸鈉）的作用，線性高分子（如聚乙烯醇）的長鏈之間形成新的鍵結，使之相互連接而形成具有一定交聯密度的網狀結構，如圖 5。聚乙烯醇亦可與水形成氫鍵，當含水量較高時，凝膠會變得更黏稠，但結構強度會降低。

在這一部分實驗，我們將一些合成的螢光黃和氫氧化鈉溶液加入 PVA/硼砂溶液中，攪拌製得綠色螢光彈性體。

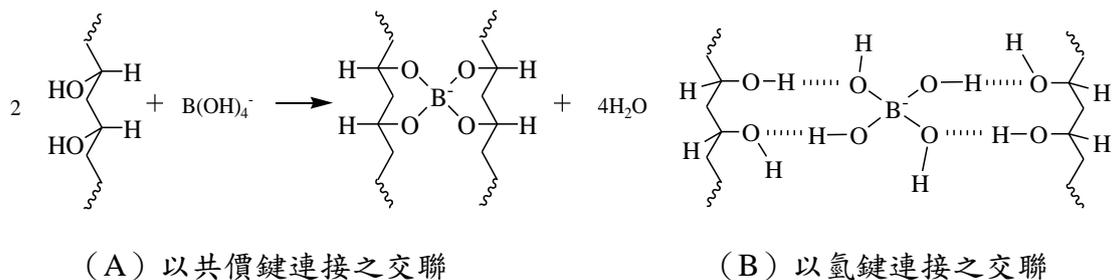


圖 5 聚乙烯醇高分子鏈間之交聯作用

**四、儀器與材料：**試管架、試管（10 支）、量筒（10 mL）、燒杯（100 mL，3 個）、玻棒、棉花棒、滴管、NBR 手套、棉布手套、活性碳口罩（自備）。  
共用：加熱攪拌器、海砂、砂浴杯、電子數字溫度計、試管振盪器、紫外光燈及暗箱。

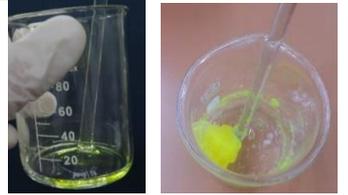
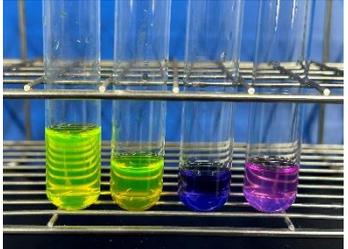
**五、藥品：**苯酚（phenol,  $C_6H_5OH$ ）、酞酐（phthalic anhydride,  $C_6H_4(CO)_2O$ ）、鄰-甲氧基酚（*o*-methoxyphenol, guaiacol,  $CH_3OC_6H_4OH$ ）、間-苯二酚（*m*-dihydroxybenzene, resorcinol,  $C_6H_4(OH)_2$ ）、1 M 氫氧化鈉（sodium hydroxide, NaOH）、1 M 鹽酸（hydrochloric acid, HCl）、95%、10% 酒精（ethanol,  $C_2H_5OH$ ）、濃硫酸（sulfuric acid, 18 M  $H_2SO_4$ ）、聚乙烯醇膠水（polyvinyl alcohol, PVA）、硼砂水溶液。

**六、實驗步驟：**

- ★ 本實驗反應物可自皮膚吸收，勿觸及皮膚及眼睛；務必戴上 NBR 手套。
- ★ 以試管架或燒杯放置試管，並於排煙櫃中加熱。
- ★ 實驗結束後務必洗手，並以清潔劑與清水單獨清洗實驗衣。

步驟	圖例
(一) 酞酐的製備及呈色	
1. 洗淨烘乾 5 支試管並冷卻後備用。取約 1/2 小藥杓酞酐於乾淨試管中，至排煙櫃中滴加 2 滴苯酚及 1 滴濃硫酸。  <b>注意：苯酚具腐蝕性，濃硫酸為強酸且具脫水性，應小心操作。</b>	
2. 將試管插入溫度約為 150~200°C 砂浴底部，每隔 10 秒將之移出砂浴，輕搖晃試管觀察反應情形，再放回砂浴重複加熱。待反應呈現均勻橙紅色溶液狀，停止加熱。	

	<p>注意：砂浴溫度高，NBR 手套外需再加戴一層棉布手套進行加熱操作，以避免燙傷。</p> <p>註：進行間歇加熱，以免產生黑色副產物。</p>	
3.	<p>等待試管稍微冷卻後，加 3 mL 去離子水於試管；移出排煙櫃，回到個人實驗桌進行後續操作。</p>	
4.	<p>以玻棒攪拌混合均勻，使產物於水中析出。</p>	
5.	<p>靜置數分鐘待固態產物酚酞沉降後，以傾析法緩慢將上層水溶液倒入回收廢液燒杯中。加 1 mL 之 95% 酒精於試管中，以玻棒攪拌使留存於試管的固態產物全溶。</p>	
6.	<p>(1) 逐滴滴加 1 M NaOH 於試管內之酚酞酒精溶液中並混合均勻，至溶液呈鹼性，觀察記錄顏色變化。</p> <p>(2) 取 1/2 此酚酞鹼性溶液，置於另一支乾淨試管中，再逐滴加入 1 M HCl 至溶液呈酸性，觀察記錄顏色變化。保留二支試管的實驗結果。</p>	
(二) 取代基對顏色的影響		
7.	<p>改以 2 滴鄰-甲氧基苯酚替代苯酚，重複流程 (一) 實驗操作，觀察記錄反應與顏色之變化。</p> <p>註：此反應比苯酚快，加熱時間應較短，至呈現藍紫色溶液狀即可，避免過度加熱。</p>	
(三) 螢光黃的合成		
8.	<p>取約 1/2 小藥杓酞酐及約 1/2 小藥杓間-苯二酚固體置於試管內，加入 1 滴濃硫酸。</p>	

9.	<p>重複步驟 2~4，加熱至反應混合物呈現暗褐色時停止加熱，以合成螢光黃。</p> <p>註：產物螢光黃加熱至熔點（315°C）時會分解。因此要反覆將試管插入、移出砂浴加熱，以避免過熱。</p>	
10.	<p>加入 1 mL 之 95% 酒精將產物溶解。若產物量多，則以玻棒取出少量固態產物，置於另一支試管進行溶解。</p>	
11.	<p>取數滴螢光黃 95%酒精溶液置於另一試管，以 10%酒精稀釋至呈微黃色為止。逐滴加入 1 M NaOH，混合均勻後觀察溶液顏色變化。</p>	
12.	<p>將步驟 11 之試管置於燒杯內，放在紫外光燈暗箱中，分別以長波(366 nm)及短波(254 nm)紫外光照射試管溶液，觀察螢光變化。</p> <p>注意：避免紫外光照射眼睛或皮膚造成傷害。</p>	
<p>(四) 綠色螢光筆與螢光化學黏土</p>		
13.	<p>取數滴步驟 10 之螢光黃 95%酒精溶液於 100 mL 燒杯中，加數滴 1 M NaOH 及適量聚乙烯醇膠水，以玻棒充分攪拌增加黏稠度後，使用棉花棒沾取溶液當作螢光筆在紙上寫字或繪圖。</p>	
14.	<p>再多加入一些聚乙烯醇膠水於燒杯中，以玻棒攪拌混合均勻。再逐滴加入四硼酸鈉溶液，以玻棒充分攪拌溶液，觀察溶液之顏色、黏度及彈性變化。</p>	
15.	<p>保留實驗結果與實驗紀錄一起交給教師確認。</p>	

16.

實驗結束後，先以少量 10% 酒精溶液淋洗試管、玻棒等器具，第一次洗液倒入廢液回收桶中，再以清潔劑與毛刷將玻璃器皿刷洗乾淨。



流程圖 1 酚酞、二甲氧基苯酚酞及螢光黃合成步驟

取約 1/2 小 杓酞酞	(1) 苯酚，2 滴	加 1 滴 濃硫酸	間歇加熱 反應 ↓ 觀察顏色及 黏度變化	加入 3 mL	以 95% 酒精溶 解固態 產物
	(2) 鄰-甲氧基苯 酚，2 滴			去離子水	
	(3) 間-苯二酚， 1/2 小杓			↓ 攪拌 ↓ 固態產物沉降 ↓ 傾析分離	