

# インジゴカルミンを用いる酸化還元反応と化学教材への応用

木村 朋恵<sup>†,\*</sup>・長友 未希<sup>†,\$</sup>・鈴木 俊彰<sup>†,‡</sup>

## Oxidation and Reduction of Indigo Carmine and Application to Chemical Education

Tomoe KIMURA, Miki NAGATOMO, Toshiaki SUZUKI

### Abstract:

Indigo carmine (**1a**) is possible to oxidize glucose in the presence of oxygen in alkaline solution. This reaction is called “Traffic Signal Reaction” because of the change of the color of the reaction mixture. By using **1a**, the aerobic oxidation of  $\alpha$ -hydroxy aldehyde, ketone, and carboxylic acids as well as aromatic aldehydes were observed. “Traffic Signal Reaction” was also carried out by the bathroom medical care including **1a**. This reaction progressed by using vitamin C instead of glucose, and vitamin C in the green tea was detected by this reaction. When the aqueous solution including **1a** was electrolyzed, the reduction of the **1a** happened at the anode side, although water was reduced at the cathode. Plausible mechanisms at the cathode and the anode are discussed.

### 1. はじめに

インジゴカルミン **1a** (Figure 1, インジゴ-5,5'-ジスルホン酸二ナトリウム塩) は, 青色の合成着色料でインジゴイド系の食用タール色素に分類される。食品衛生法では“青色 2 号”という食品添加物に指定されており, 菓子 (和菓子, 焼菓子, あん類), 冷菓などの食品にも利用されている<sup>1</sup>。ブリリアントブルーFCF (青色 1 号) とともに入浴剤の着色成分としても用いられているが, 両者は構造の全く異なる化合物である。また, 色素内視鏡検査など医療の分野<sup>2</sup>においても用いられる物質である。後述のように, インジゴカルミン **1a** は水に溶かすと青色 (アルカリ性水溶液中では緑色) を呈するが, 還元されると黄色のロイコ体となる。そのため, 酸化還元反応の指示薬としても用いられている。

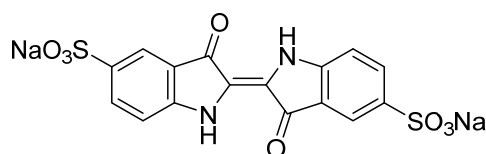


Figure 1. Indigo carmine **1a** (青色 2 号)

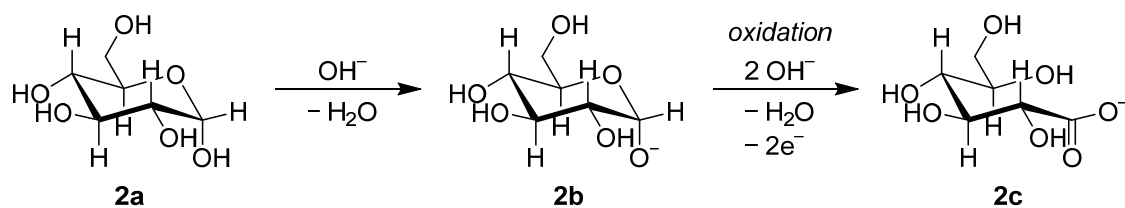
「交通信号反応」は, このインジゴカルミン **1a** を用いることで, 通常は目に見ることの出来ない酸化還元反応を色の変化で確認することが出来る実験の 1 つである<sup>3</sup>。一般的に知られている「交通信号反応」では還元剤として D-グルコース (ブドウ糖) **2a** を用いている。グルコース **2a** はアルカリ性水溶液中でグルコキシドイオン **2b** となり, これが還元性を有し, 2 電子酸化されてグルコン酸イオン **2c** になる (Scheme 1)。実際に, 「交通信号反応」はアルカリ性条件下で行わないと反応は進行せず, アルカリと反応して生じたグ

<sup>†</sup> 横浜国立大学教育学研究科

<sup>\*</sup> 公文国際学園中等部・高等部

<sup>\$</sup> 品川区立浜川中学校

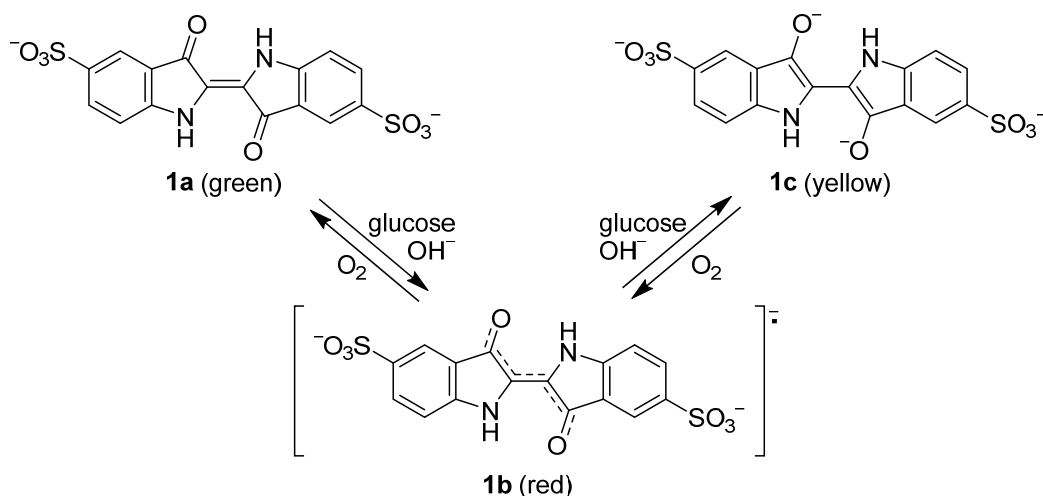
<sup>‡</sup> 横浜国立大学教育学部



Scheme 1. Oxidation of D-glucose **2a**

ルコキシドイオン **2b** がインジゴカルミン **1a** を還元し、自身は酸化されてグルコン酸イオン **2c** になる。

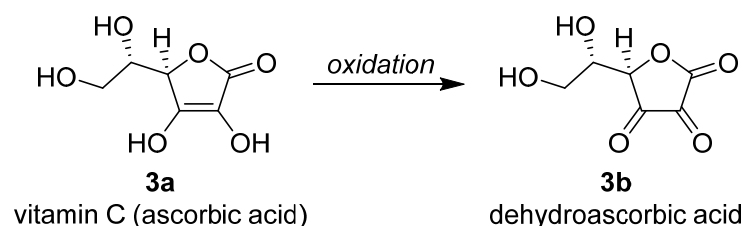
インジゴカルミン **1a** は、アルカリ性水溶液中でグルコキシドイオン **2b** によって還元され、赤色の中間体 **1b** を経て、黄色のロイコ体 **1c** へと変化する (Scheme 2)。ただし、水溶液中に酸素  $O_2$  が存在している間は、酸素  $O_2$  を消費してすぐに **1a** に戻るため、見かけ上は反応していないように見え、水溶液の色は緑色のままである。水溶液中の酸素  $O_2$  が無くなり、**1a** がすべてロイコ体 (ロイコインジゴカルミン) **1c** へと変換されれば、酸素  $O_2$  が水溶液中に存在しない限り水溶液は黄色のままである。この水溶液を振り混ぜて空気中の酸素  $O_2$  を水溶液に溶け込ませると、ロイコ体 **1c** は酸素  $O_2$  により酸化され、水溶液の色は赤色を経て緑色へ戻る。まるで交通信号機のような色の変化をするため「交通信号反応」と呼ばれている。「交通信号反応」は、夏休みなどに開催される化学実験教室などで扱われることが多く、インターネット上でも「交通信号反応」の解説がなされているが、しばしば誤った化学構造式が描かれていることがある。インジゴカルミン **1a** は、1 電子還元されて赤色を呈する中間体 **1b** となり、さらに 1 電子還元されて黄色を呈するロイコ体 **1c** になる<sup>4</sup>。「交通信号反応」におけるインジゴカルミンの酸化還元では、この点について誤った記述も多くみられる<sup>5</sup>。



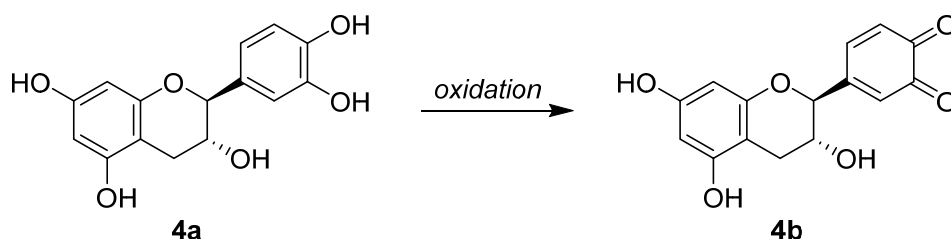
Scheme 2. Oxidation and reduction of indigo carmine **1a**

本研究では、「交通信号反応」をより身近な実験にするため、試薬のインジゴカルミンの代わりに、青色 2 号を含む入浴剤を用いることを検討し、さらに、私たちの生活においても還元反応が利用されているという実感をもって生徒が学習を進めることができるように、還元性をもつビタミン C (アスコルビン酸) **3a** やその還元性を利用した抗酸化剤としてのビタミン C 含む飲料 (PET ボトル飲料の緑茶) を使用して実験検討を行った。ビタミン C **3a** はそれ自身が酸化されてデヒドロアスコルビン酸 **3b** になることによって (Scheme 3), お茶に含まれているカテキン **4a** 等の酸化されやすい物質が酸化されるのを防いでいる。カテキン **4a** も抗酸化物質として知られており、酸化されて 1,2-ベンゾキノン誘導体 **4b** に変化する (Scheme 4)。

また、酸化還元反応は中学校までの『理科』の学習では「酸素の授受」として教えられているが、高等学校の『化学』の分野においては「電子の授受」という広義な定義が導入される。酸化還元反応における目に見えない電子の授受を、物質の色の変化により確認することができれば、酸化還元反応について実感をもつ



**Scheme 3.** Oxidation of vitamin C (ascorbic acid) **3a**



**Scheme 4.** Oxidation of catechin **4a**

て学ぶことができると考えられる。また、実際の電子の授受については、中学校2年生の理科第一分野において、電子の流れが電流の正体であり、電流の向きと電子の流れる向きは逆であることを学習していることから、乾電池や電流装置を用いて電流を流すことで、反応系中での溶液の色の変化が観察されることにより、電子の授受が関係していることを実感することとなると考えた。そこで、インジゴカルミン **1a** の酸化還元教材としての可能性を提示するために、電流を流すことによって生じるインジゴカルミン **1a** 水溶液の色の変化を観察する教材の開発を行った。

## 2. 交通信号反応

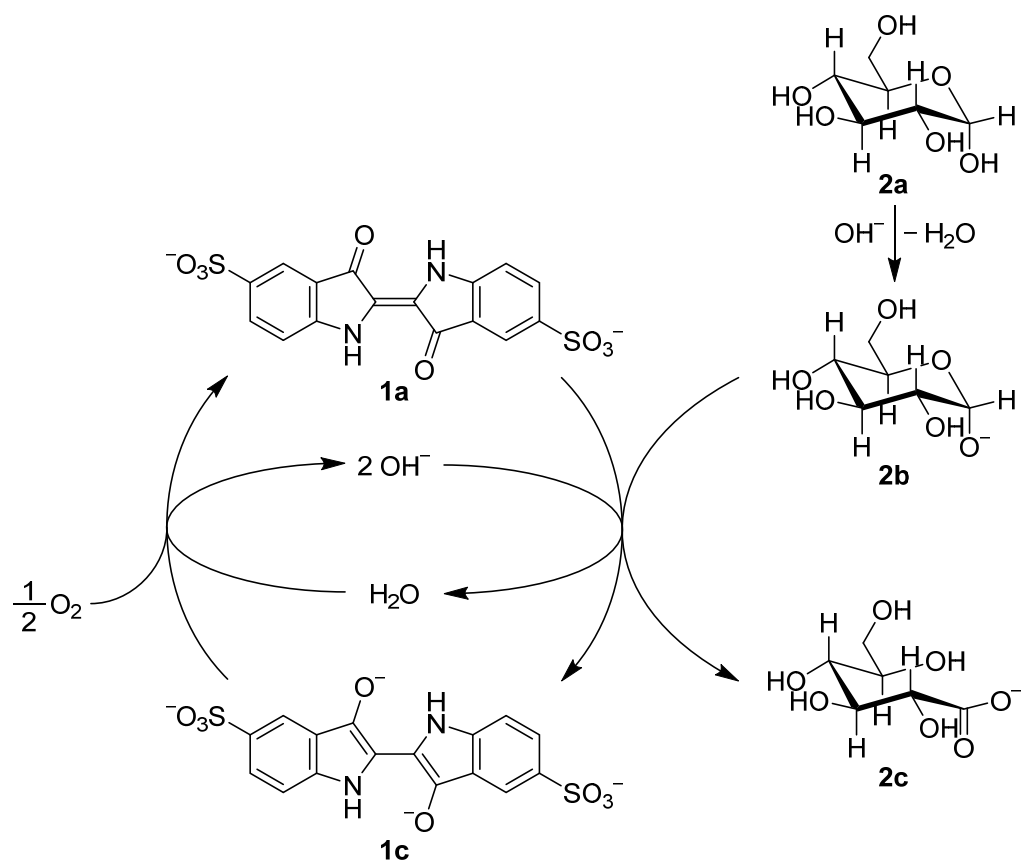
### (1) 一般的な「交通信号反応」とその反応機構

100 mL スクリュー管瓶に 5.0%水酸化ナトリウム NaOH 水溶液 50.0 mL および 1.0%インジゴカルミン **1a** 水溶液 1.0 mL を入れた後、20%グルコース **2a** 水溶液 15.0 mL を加え、栓をして軽く振り混ぜた後に静置し、水溶液の色の変化を観察した。静置した直後は緑色を呈するが、静置してから 20 秒経過すると赤色に変化し、静置 60 秒後には黄色へと変化した。黄色に変化した後、水溶液が容器内の空気と混ざるように振り混ぜると、水溶液の色は赤色を経て緑色へと戻った。

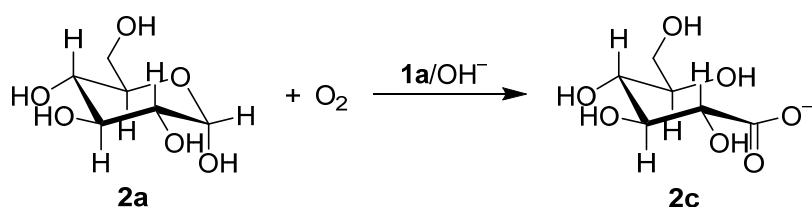
インジゴカルミン **1a** 水溶液の色は pH 依存性がある。色の变化領域は pH 11.4~13.0 の間で、青色から黄色へと変化する。5%水酸化ナトリウム水溶液は pH 12.5 程度であるため、実験開始直後の水溶液は緑色を呈する。ここに、還元糖であるグルコース **2a** を加えるとインジゴカルミン **1a** が還元され、その色は赤色の中間体 **1b** を経て黄色のロイコ体 **1c** へと変化した。黄色い水溶液が入った容器をゆっくり振ると水溶液の色は赤くなり、さらに容器を激しく振って空気中の酸素を水溶液に溶け込ませると、水溶液の色は緑色に戻った。これは還元されて生じたロイコ体 **1c** が水溶液に溶け込んだ酸素  $O_2$  によって酸化され、インジゴカルミン **1a** に戻ったためである。推測される反応機構を **Scheme 5** に示す。

グルコース **2a** は、水酸化物イオン  $OH^-$  によって水素イオン  $H^+$  を引き抜かれてグルコシドイオン **2b** になる。インジゴカルミン **1a** は、水酸化物イオン  $OH^-$  およびグルコシドイオン **2b** と反応し、**1a** は 2 電子還元されてロイコ体 **1c** に、**2b** は酸化されてグルコン酸イオン **2c** になる。その際に水  $H_2O$  も生成する。次いで、水  $H_2O$  と酸素  $O_2$  が **1c** と反応し、**1c** は酸化されてインジゴカルミン **1a** に戻り、水酸化物イオン  $OH^-$  が再生する。このサイクルからも分かるように、インジゴカルミン **1a** およびロイコ体 **1c**、水  $H_2O$ 、水酸化物イオン  $OH^-$  は、サイクルの中で消費・再生を繰り返している。また、このサイクルに入ってく

る化合物はグルコシドイオン **2b** と酸素  $O_2$  であり、出ていく化合物はグルコン酸イオン **2c** である。つまり、この反応では、インジゴカルミン **1a** は、水酸化物イオン  $OH^-$  存在下でグルコース **2a** を空気（酸素）酸化してグルコン酸イオン **2c** に変換する触媒として働いていると言える（Scheme 6）。



Scheme 5. Plausible reaction mechanism of “Traffic Signal Reaction”

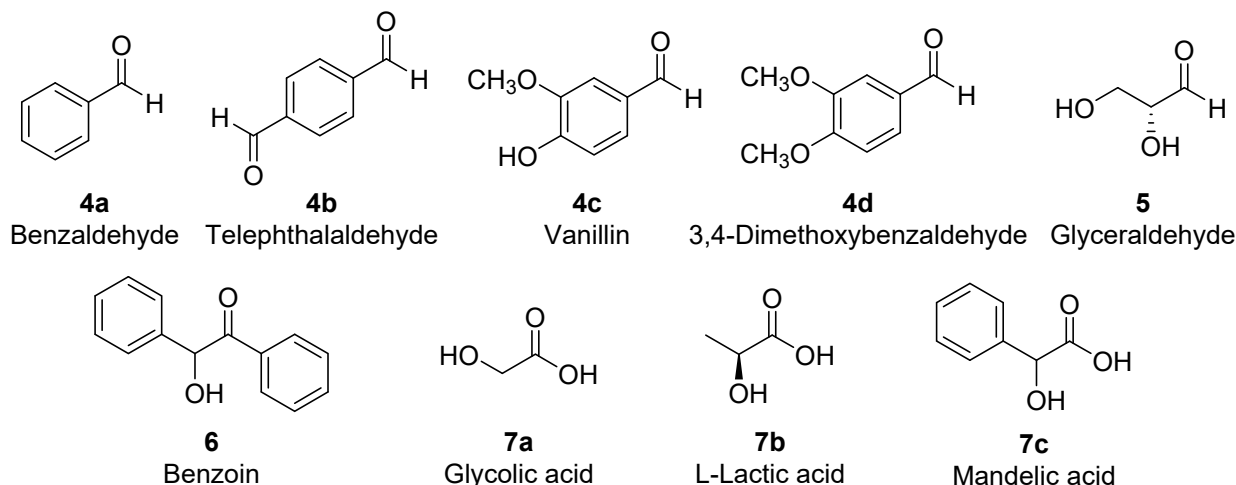


Scheme 6. Aerobic oxidation of glucose **2a** to gluconate **2c** catalyzed by indigo carmine **1a**

(2) 「交通信号反応」を利用したインジゴカルミンを触媒とする有機化合物の空気酸化反応<sup>6</sup>

「交通信号反応」では、Scheme 5 および 6 に示すように、インジゴカルミン **1a** はグルコース **2a** の空気（酸素）酸化触媒として働いている有機分子触媒<sup>7</sup>である。したがって、インジゴカルミン **1a** は、グルコースに限らず、他の還元糖やアルデヒドなどの空気（酸素）酸化触媒となりうる可能性がある。そこで、グルコース **2a** の代わりに様々な有機化合物を用いて「交通信号反応」を行い、反応が進行した化合物を Figure 2 に示す。

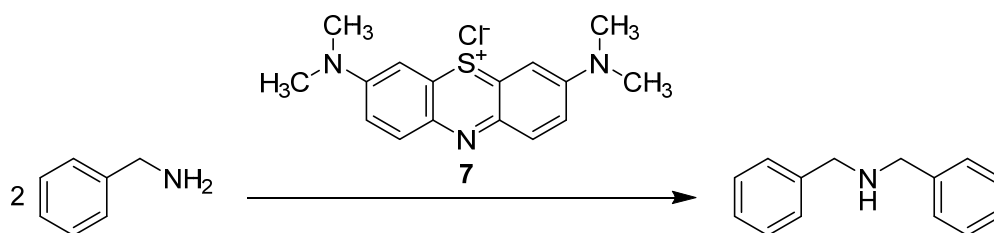
ベンズアルデヒド **4a**、テレフタルアルデヒド **4b**、バニリン **4c**、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド **4d** などの芳香族アルデヒドだけでなく、 $\alpha$ -ヒドロキシアルデヒドのグリセルアルデヒド **5** や  $\alpha$ -ヒドロキシケトンベンゾイン **6**、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸のグリコール酸 **7a**、L-乳酸 **7b**、マンデル酸 **7c**、を用いると、反応溶液の色が緑色から黄色へと変化したことから、インジゴカルミン **1a** が触媒となってこれらの化合物を空気酸化していることが推測される。



**Figure 2.** Active compounds for "Traffic Signal Reaction"

従来の酸化反応は、クロム酸  $\text{CrO}_3$  等のクロム酸化物、過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$ 、四酸化オスミウム  $\text{OsO}_4$ 、四酸化ルテニウム  $\text{RuO}_4$  等の金属酸化物を当量以上用いる量論的な反応が主であったが、後に、金属触媒を用いることにより、過酸や過酸化物を酸化剤とする金属酸化物を用いない酸化反応が開発された<sup>8</sup>。例えば、酸化剤として過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  を用いると副生物も無害な水のみであるという点において、量論量の金属酸化物を用いる酸化反応よりも優れているが、過酸化水素を使用しなければ酸化反応が起こらず、有害な物質を使用しているという点においては改善の余地が残されている。そのため、有害な酸化剤を使わず、かつ、有害な副生物が生じない酸化剤が求められ、分子状酸素や空気のようなクリーンな酸化剤を使う反応が望まれている。酸素は容易に入手でき、副生物も水だけであるという点において、経済的にも環境的にも非常に優れた酸化剤である。このような理由から、ここ数年の間で、ルテニウム<sup>9</sup>、パラジウム<sup>10</sup>などをベースにした遷移金属錯体触媒を用いる空気酸化が非常に発展してきている。筆者ら<sup>11,12</sup>およびその共同研究者<sup>13</sup>のグループにおいても、独自に開発したルテニウム錯体<sup>14</sup>を触媒として用いる空気酸化反応を開発してきた。しかしながらルテニウム、パラジウムなどの分子状酸素による酸化を可能とした金属は希少金属に属するものも多いため、不足、高騰などが懸念される。また、水や空気に対して不安定なものも多い。これらを解決するために、現在では有機分子触媒についても研究が進められているが、フラビン酵素を参考にした 5-Ethyl-3-methylflavin や 1-methyl-2-azaadamantane *N*-oxyl (1-Me-AZADO) 触媒<sup>15</sup>など、その数は極めて少ない。

本研究におけるインジゴカルミン **1a** の空気（酸素）酸化触媒としての利用は、まだ予備的な研究段階であるが、有機分子触媒としてアルデヒド等の有機化合物の空気酸化を行うことができれば、その意義は非常に大きい。なお、我々は、インジゴカルミン **1a** と同じく複素芳香族化合物であるメチレンブルー**7** を有機分子触媒として用いてベンジルアミンの二量化によるジベンジルアミンの合成についてすでに報告している (Scheme 7)<sup>16</sup>。



**Scheme 7.** Dimerization of benzyl amine to dibenzyl amine catalyzed by methylene blue **7**

### (3) 入浴剤を用いた「交通信号反応」

100 mL スクリュー管瓶に 5.0%水酸化ナトリウム NaOH 水溶液 50.0 mL および入浴剤（商品名：バスクリン COOL, 青色 2 号を含む）6.0 g を入れた後、20%グルコース **2a** 水溶液 15.0 mL を加え、軽く振り混ぜた後に静置し、溶液の色の変化を観察した。静置した直後は緑色を呈するが、静置してから 10 秒経過すると赤色に変化し、静置 35 秒後には黄色へと変化した。その後、水溶液が容器内の空気と混ざるように振り混ぜると、緑色へと戻った。

この結果より、入浴剤「バスクリン COOL」を用いても「交通信号反応」を行うことが可能であることが分かった。入浴剤にはインジゴカルミン **1a** の他にメントールなどの清涼剤はじめ、香料、炭酸塩などが含まれているが、上記の反応条件においては「交通信号反応」には大きな影響を与えなかった<sup>17</sup>。また、水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えない場合には反応は進行せず、入浴剤に含まれている炭酸水素ナトリウム NaHCO<sub>3</sub> による程度の弱アルカリ性では、「交通信号反応」は進まないことも確認された。

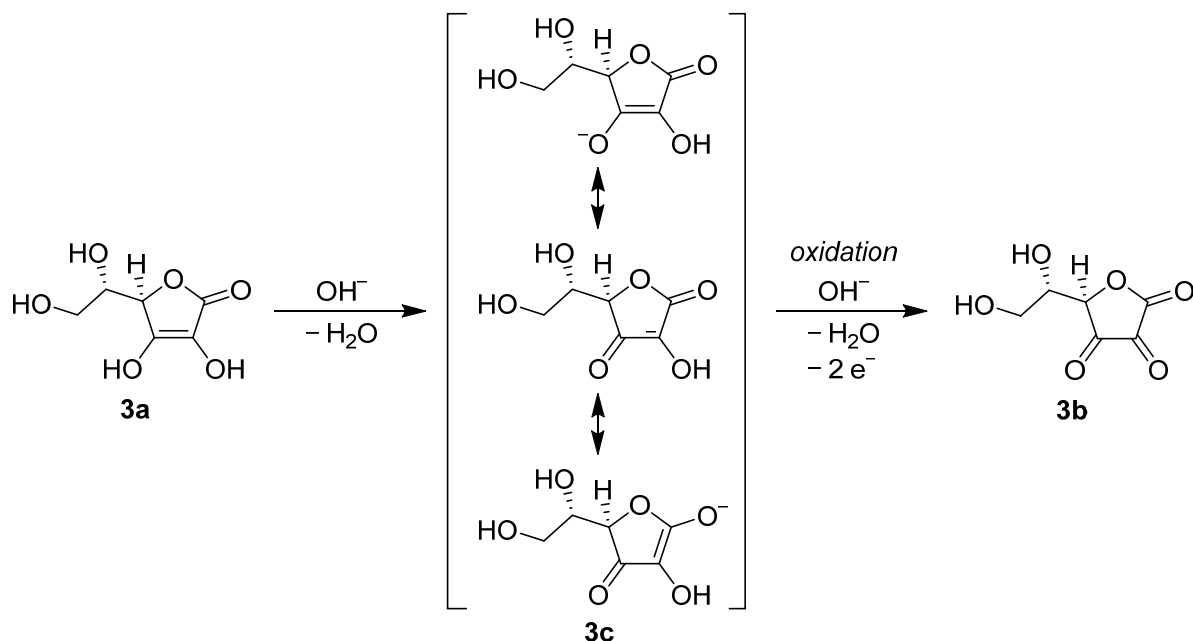
なお、青色の入浴剤には、青色 1 号を含むものもあるが、青色 1 号はブリリアントブルーFCF であり、インジゴカルミン（青色 2 号）とは分子構造が全く異なるため、「交通信号反応」を示さない。

### (4) ビタミン C を用いた「交通信号反応」

100 mL スクリュー管瓶に 5.0%水酸化ナトリウム NaOH 水溶液 10.0 mL, 水 H<sub>2</sub>O 50.0 mL, および 1.0% インジゴカルミン **1a** 水溶液 1.0 mL を入れた後、20%ビタミン C **3a** 水溶液 2.0 mL を加え、軽く振り混ぜた後に静置し、水溶液の色の変化を観察した。容器を振っている間は緑色を呈するが、静置すると速やかに赤色に変化し、静置 35 秒後には黄色へと変化した。黄色に変化した後、水溶液が容器内の空気と混ざるように振り混ぜると、水溶液の色は緑色に戻った。

ビタミン C **3a** は強い還元性を持つことが知られている。今回の実験では、グルコースの代わりにビタミン C を用いて実験をおこなった。グルコースに比べてビタミン C **3a** の還元性が強いいため、グルコース **2a** よりも少ない量で「交通信号反応」を行うことができた。この場合も、水酸化ナトリウムを加えないと反応は進行しなかった。

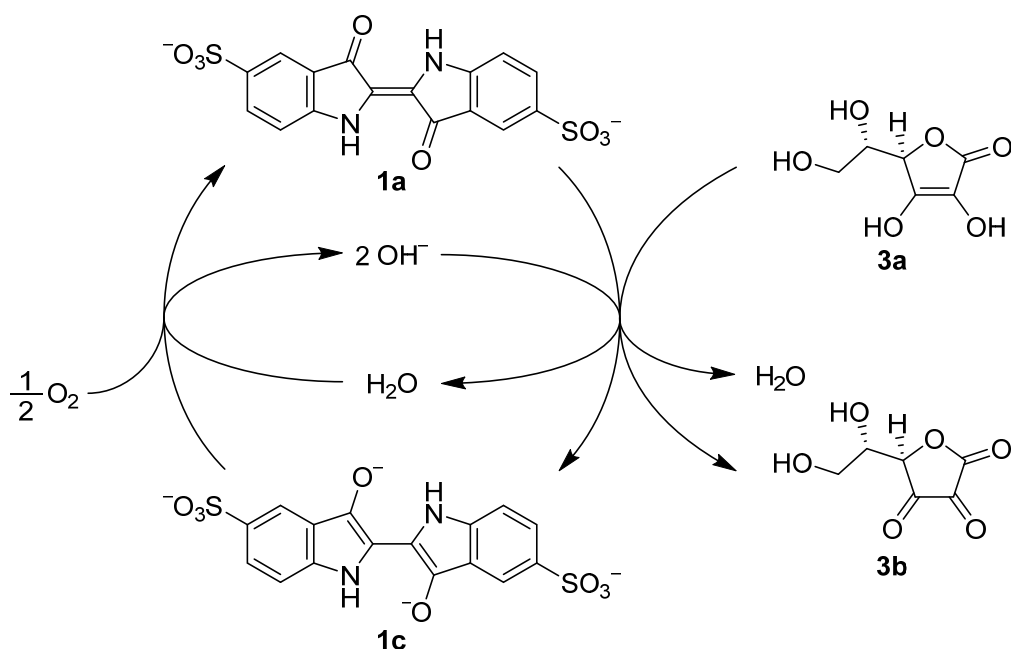
ビタミン C **3a** は、「アスコルビン酸」という名の通り酸であり、五員環の 2-位にカルボニル基があるため、水酸化物イオン OH<sup>-</sup>によって 4-位のヒドロキシ基の水素イオンが引き抜かれ、アニオン **3c** にな



Scheme 8. Oxidation of vitamin C (ascorbic acid) **3a** to dehydroascorbic acid **3b** in alkali solution

る (Scheme 8)。アニオン **3c** は、さらに水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  と反応するとともに 2 電子酸化されて、デヒドロアスコルビン酸 **3b** となる。

これを基に、ビタミン C を用いた「交通信号反応」の推定される反応機構を Scheme 9 に示す。ビタミン C **3a** は、1 当量の水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  によって水素イオンを引き抜かれてアニオン **3c** になり、さらにもう 1 当量の水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  およびインジゴカルミン **1a** と反応し、2 電子酸化されてデヒドロアスコルビン酸 **3b** になる。このとき、インジゴカルミン **1a** は還元されてロイコ体 **1c** になる。次いで、水  $\text{H}_2\text{O}$  と酸素が **1c** と反応し、**1c** は酸化されてインジゴカルミン **1a** に戻り、水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  が再生する。このサイクルからも分かるように、インジゴカルミン **1a** およびロイコ体 **1c**、水  $\text{H}_2\text{O}$ 、水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  は、サイクルの中で消費・再生を繰り返している。また、このサイクルに入ってくる化合物はビタミン C **3a** と酸素であり、出ていく化合物はデヒドロアスコルビン酸 **3b** と水  $\text{H}_2\text{O}$  である。つまり、この反応では、インジゴカルミン **1a** は、水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  存在下でビタミン C **3a** を酸素酸化してデヒドロアスコルビン酸 **3b** に変換する有機分子触媒として働いていると言える。



Scheme 9. Plausible mechanism of “Traffic Signal Reaction” using vitamin C **3a**

#### (5) 「交通信号反応」を利用したビタミン C の検出

100 mL スクリュー管瓶に 5.0%水酸化ナトリウム NaOH 水溶液 10.0 mL, PET ボトル飲料のお茶（今回は「綾鷹」を用いた）2.0 mL, および 1.0%インジゴカルミン **1a** 水溶液 1.0 mL を入れ、軽く振り混ぜた後に静置し、溶液の色の変化を観察した。静置した直後は深緑色を呈するが、静置後 30 秒たつ赤色に変化し、静置 10 分後には橙色へと変化した。橙色に変化した後に、溶液が容器内の空気と混ざるように振り混ぜると、緑色へと戻った。

お茶には、カテキン **4a** が含まれている。カテキン **4a** 自身も酸化されやすく、酸素と容易に反応してベンゾキノン誘導体 **4b** に変換する (Scheme 4) ため、抗酸化剤として用いられる。そのため、PET ボトル飲料のお茶の代わりに、ティーバックの茶葉にお湯を加えて抽出したお茶（ビタミン C を含まない）を用いて同様の実験を行ったところ、「交通信号反応」は見られなかった。このことから、カテキン **4a** は、インジゴカルミン **1a** を還元できるほどの還元力をもたず、ビタミン C **3a** よりも酸化されにくいことが分かる。

ビタミン C は天然有機化合物であり、大量に摂取してもその大半が体外に排泄されてしまうため、人

体への影響などを考慮する必要がないことから、PET ボトル飲料や紙パックの飲料に抗酸化剤として含まれている。本実験では PET ボトル飲料のお茶に含まれるビタミン C の検出方法として、「交通信号反応」を利用することが出来るか検討を行った。対象実験としてビタミン C を含まないお茶で実験を行ったが、「交通信号反応」は進まなかった。よって、この実験はビタミン C の検出実験として利用することができると言える。

### 3. インジゴカルミンを用いた電気化学実験

インジゴカルミン **1a** は、アルカリ性水溶液中、グルコース等の還元剤により 2 電子還元されて緑色から黄色に変化し、また、酸素  $O_2$  により酸化されて黄色から緑色へと変化する。そこで、インジゴカルミン **1a** の酸化還元が電子の授受により進行するかどうかを確認するために、電気化学実験を行った。

#### (1) 色変わり電気ペンを利用したインジゴカルミン **1a** の酸化と還元

1%インジゴカルミン水溶液をろ紙に染み込ませ、「色変わり電気ペン」(ケニス株式会社、型式 ID) を使用し、インジゴカルミン **1a** 水溶液に 9 V の電圧をかけ、電流を流した。すると、陰極であるステンレス板にセットした青色のろ紙上を陽極である電気ペンでなぞると、なぞった部分が青色から黄色へ変化する様子が見られた。また、黄色に変わった部分はすぐに青色に戻った。

「色変わり電気ペン」は、通常、酸塩基指示薬等の pH により色が変わる試薬などを含む水溶液をろ紙に染み込ませておくと、水の電気分解によって pH が変わり、呈色に変化することを観察する。本研究では、「色変わり電気ペン」を利用して、電子の授受によるインジゴカルミン **1a** の酸化還元挙動を観察した。インジゴカルミン **1a** のロイコ体 **1c** への還元が、陰極ではなく陽極において見られたことは、予想外の結果であった。また、還元されたロイコ体 **1c** は、すぐに空気中の酸素によって酸化され青色のインジゴカルミン **1a** に戻ることを観察した。

#### (2) 電気分解装置を利用したインジゴカルミン **1a** の酸化と還元

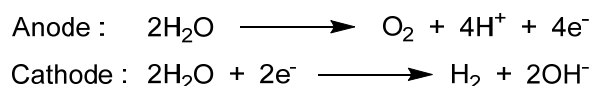
インジゴカルミン 0.10 g を 0.50 mol/L 塩酸水溶液 100 mL に溶かし、水の電気分解装置(ケニス株式会社、型式 YE)に入れた。これに 4 V の電圧をかけ、0.20 A の電流を流したところ、実験開始から 2 分程度経過した頃に陽極側でインジゴカルミン **1a** 水溶液が青色から黄色に変化する様子が観察された。

「色変わり電気ペン」を用いた場合と同様に、陽極においてインジゴカルミン **1a** のロイコ体 **1c** への還元が見られたことは、予想外の結果であった。

#### (3) 陽極におけるインジゴカルミン **1a** の還元

水の電気分解では、Scheme 10 に示すように、陽極(Anode)では電子の授与(還元)により酸素  $O_2$  が発生し、陰極(cathode)では電子の受容(酸化)により水素  $H_2$  が発生する。その点から考えると、インジゴカルミン **1a** 水溶液の電気分解では、陰極側において電子を受容して還元され、青色から黄色への色変化が観察されると予測されるが、実際には陰極側ではなく、陽極側において青色から黄色への色変化が観察された。また、陽極側と陰極側を入れ替えると、陰極側において黄色から青色への色変化が観察された。

その理由は、次のように考えられる。陽極では、まず、水の酸化により酸素分子  $O_2$ 、プロトン  $H^+$ 、および電子  $e^-$  が生じ、その一部の電子が陽極に渡らずにインジゴカルミン **1a** を 2 電子還元してロイコ体 **1c** が生成したと考えれば、青色から黄色への色変化が観察された理由も説明できる(Scheme 11)。一方、陰極では、まず、水の還元により水素分子  $H_2$ 、および水酸化物イオン  $OH^-$  が生じ、その水素分子

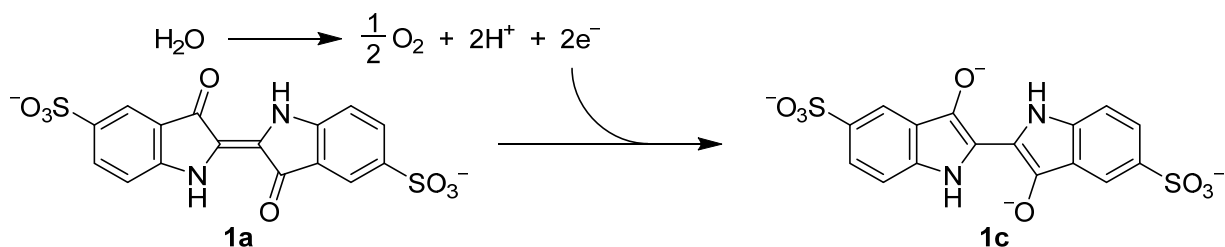


Scheme 10. Electrolysis of water

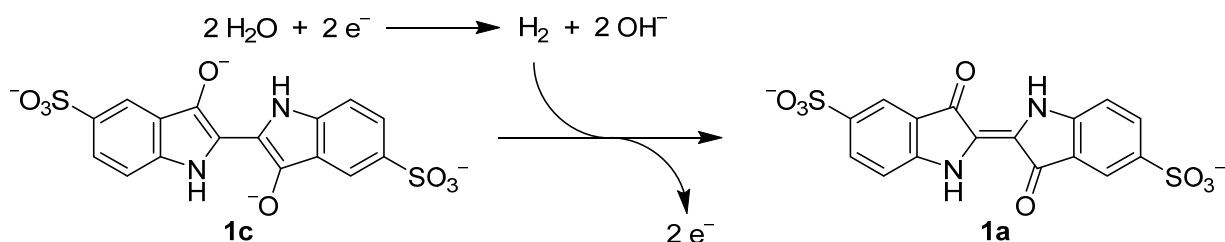


H<sub>2</sub>によりロイコ体 **1c** が2電子を放出することによってインジゴカルミン **1a** が生成したと考えれば、黄色から青色への変化が観察された理由も説明できる (Scheme 12)。

以上のように、インジゴカルミン **1a** の酸化還元は、電子の授受によっても可逆的に起こることが明らかになったが、インジゴカルミン **1a** 水溶液の電気分解においては、まず、水が電気分解され、それによって生じた化合物や電子の影響により、インジゴカルミン **1a** の酸化還元が起こると推測され、非常に複雑な反応系となっていると思われる。



Scheme 11. Oxidation of water and reduction of indigo carmine **1a** in the anode



Scheme 12. Reduction of water and oxidation of leuco indigo carmine **1c** in the cathode

#### 4. まとめ

「交通信号反応」は、その鮮やかな色の変化から「見せる実験」、「楽しむ実験」として扱われることが多い。しかし、ほとんどの実験書の実験方法では溶液の色が濃く、色の変化が分かりにくい。また、色の変化に時間がかかるといった問題点があった。本研究では、溶液が緑色から黄色に変わるまでの時間が60秒と短い時間で色の変化もはっきりと確認できるものとなった。

また、この反応は、インジゴカルミン **1a** の代わりに、着色料青色2号を含む入浴剤を用いることができたり、グルコース **2a** の代わりにビタミンC **3a** を用いたりすることもできる。さらには、PETボトル入りのお茶に含まれている抗酸化剤としてのビタミンCの検出にも応用でき、身近な物質を用いた実験としても応用範囲が広い。さらに、この実験は、酸素による酸化反応と同様の事象が電子の授受によって起こることを実感できる。酸化還元が「酸素の授受」という定義から「電子の授受である」と広げる際に、この実験が酸化還元概念の橋渡しとして利用できると考える。

『高等学校 化学』では、「触媒」について、「反応の前後でそれ自身は変化せず、反応速度を変えるはたらきをする物質」と記載されているが、実際にはどのような触媒サイクルで反応が進行しているのか理解するのは難しい。「交通信号反応」では、インジゴカルミン **1a** がなければ反応が進行しないこと、また、**1a** がグルコース **2a** の酸化触媒として働いており、緑色の **1a** が1分子のグルコースを酸化して触媒サイクルを1周すれば元の緑色に戻ることから、「反応の前後でそれ自身は変化しない」ということも生徒自身の目で視覚的に確認することができる。この点においても、「交通信号反応」は「触媒」を学ぶ上での化学教材としても有用であると考えられる。

## 参考文献

- 1 片山 脩 有機合成化学協会誌 **1974**, 32, 620.
- 2 (a) 木内 正太郎, 井上 雅文, 胤末 亮, 岩橋 頌二, 久米 慎一郎, 志波 直人 整形外科と災害外科 **2017**, 66, 657; (b) 加藤 穰, 上堂 文也, 濱田 健太, 東内 雄亮, 山崎 泰史, 松浦 倫子, 金坂 卓, 山本 幸子, 赤坂 智史, 鼻岡 昇, 竹内 洋司, 東野 晃治, 石原 立, 北村 昌紀, 谷口 智康, 飯石 浩康 胃と腸 **2017**, 52, 1485; (c) 宮里 実, 斎藤 誠一 臨床泌尿器科 **2017**, 71, 1028.
- 3 (a) Roesky, H. W.; Mockel, K. 「化学実験とゲーテー化学をおもしろくする 104 の方法」 戸嶋 直樹, 尾方 一郎, 大野 尚典 訳; 丸善(株), 2002; p. 202; (b) 江崎 士郎, 小坂 美貴子, 小松 寛, 荘司 隆一, 高梨 賢英, 宮本 一弘, 安川 礼子 「イラストでわかる面白い化学の世界 4 楽しむ実験」 山口 晃弘 編著; (株)東洋館出版社, 2011; p. 57; (c) 早稲田大学本庄高等学院実験開発班(影森 徹, 荻野 剛, 中川 基) 「魅了する科学実験」 (株)すばる舎リンテージ, 2015; p. 67.
- 4 Srividya, N.; Paramasivan, G.; Seetharaman, K.; Rmumurthy, P. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 2525.
- 5 高木 春光 化学と教育 **2008**, 56, 496.
- 6 木村 朋恵, 鈴木 俊彰, 長友 未希 第2回 CSJ 化学フェスタ 2012, P2-80.
- 7 (a) 柴崎 正勝 監修 「有機分子触媒の新展開」 (株)シーエムシー出版, 2006; (b) 日本化学会 編 「有機分子触媒の化学ーモノづくりのパラダイムシフト」 (株)化学同人, 2016.
- 8 日本化学会 編 「第5版 実験化学講座 17 有機化合物の合成 V」 丸善(株), 2004.
- 9 (a) Markó, I. E.; Giles, P. R.; Tsukazaki, M.; Chellé-Regnaut, I.; Urch, C. J.; Brown, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12661; (b) Hanyu, A.; Takezawa, E.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5557; (c) Dijksman, A.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. *Chem. Commun.* **1999**, 1591; (d) Miyata, A.; Murakami, M.; Iie, R.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7067.
- 10 (a) Nishimura, T.; Onoue, T.; Ohe, K.; Uemura, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6011; (b) Peterson, K. P.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3185; (c) ten Brink, G.-J.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. *Science* **2000**, 287, 1636.
- 11 (a) 張 丹洪, 大屋 優樹, 挾間 祥平, 鈴木 俊彰 横浜国立大学教育人間科学部紀要IV, 自然科学 **2017**, 19, 1; (b) 鈴木 俊彰, 大屋 優樹 日本化学会 第5回関東支部大会(2011), PA2b024; (c) 鈴木 俊彰, 大屋 優樹, 挾間 祥平 第2回 CSJ 化学フェスタ 2012, P3-18.
- 12 Kondo, T.; Tsunawaki, F.; Suzuki, T.; Ura, Y.; Wada, K.; Yamaguchi, S.; Masuda, H.; Yoza, K.; Shiro, M.; Mitsudo, T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 530.
- 13 Kondo, T.; Kimura, Y.; Kanda, T.; Takagi, D.; Wada, K.; Toshimitsu, A. *Green and Sustainable Chemistry* **2011**, 1, 149.
- 14 Mitsudo, T.; Suzuki, T.; Zhang, S.-W.; Imai, D.; Fujita, K.; Manabe, T.; Shiotsuki, M.; Watanabe, Y.; Wada, K.; Kondo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1839.
- 15 (a) 岩渕 好治 「有機分子触媒の新展開」 柴崎 正勝 監修; (株)シーエム出版, 2006; p.284; (b) 岩渕 好治 「有機分子触媒の化学ーモノづくりのパラダイムシフト」 日本化学会 編; (株)化学同人, 2016; p.146.
- 16 (a) 長友 未希, 鈴木 俊彰 横浜国立大学教育人間科学部紀要IV, 自然科学 **2017**, 19, 18; (b) 長友 未希, 鈴木 俊彰, 木村 朋恵 第2回 CSJ 化学フェスタ 2012, P4-34.
- 17 ただし, 水酸化ナトリウム NaOH の濃度の低い 1% NaOH 水溶液中で反応を行った場合には, インジゴカルミン **1a** を用いた場合には反応は進行するが, バスクリン COOL を用いると反応は進行しなかった。