

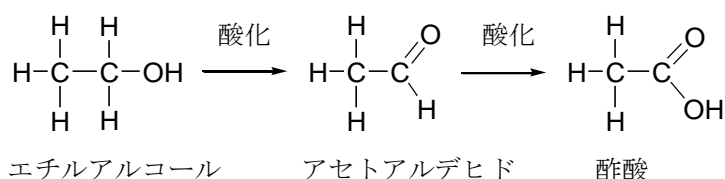
## 4. メチレンブルーの酸化と還元

[目的] 酸化還元を例にとり、反応の速度が温度によって変わることを学ぶ。

[解説]

### 1. 酸化と還元

鉄(Fe)はさびて酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)になる。エチルアルコール(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)はお酒の成分であり、体内で酸化されてアセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)となり、さらに酸化されて酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)となる。このように、物質が酸素と結びつく(あるいは化合物から水素原子がはずれる)ことを酸化という。その逆で、酸素原子が取り除かれる(あるいは水素原子が付加する)ことを還元という。ただし、特定の原子に着目した場合、その原子から電子が失われること(例えば Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>)を酸化といい、電子を得ること(例えば Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → Cu)を還元という。

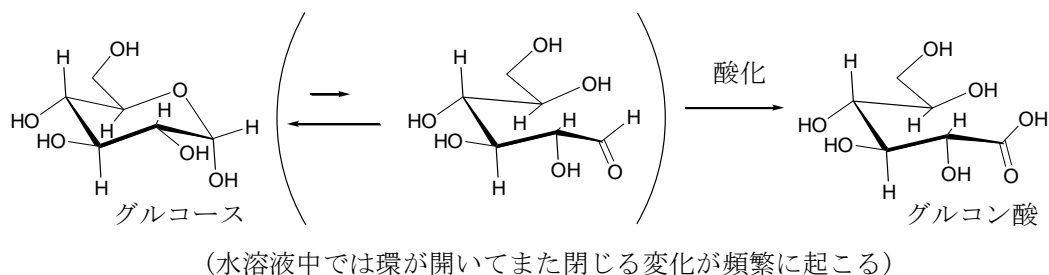


### 2. メチレンブルー

結核菌を発見したことで有名な Koch(コッホ)の弟子に、Ehrlich(エールリッヒ)という人がいた。彼はメチレンブルーが生きた細胞によって還元され、無色になることや、結核菌が抗酸化性を示すことなどを見出した。「病原体の細胞だけに結合してそれを殺し、他の細胞には害を与えないような色素ができないだろうか」という彼の発想が、化学療法の扉を開いた。1908年に「免疫に関する研究」の業績によりエールリッヒはノーベル医学生理学賞を受賞した。

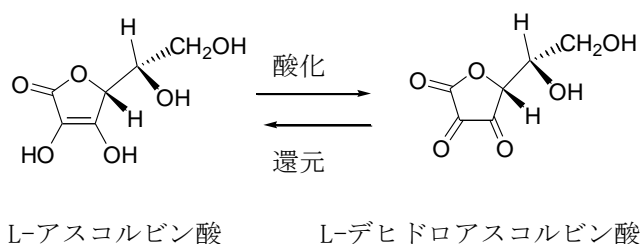
### 3. グルコース

グルコースはブドウ糖とも呼ばれる。グルコースの分子は通常は6員環の構造をとっているが、水溶液中では環が開いてアルデヒド基(CHO)をもつものも生じる。アルデヒド(R-CHO)は酸化されてカルボン酸(R-COOH)になりやすいので、還元剤として働く。アルカリ条件下にすると、アルデヒドは特に酸化されやすくなる。



### 4. ビタミンC

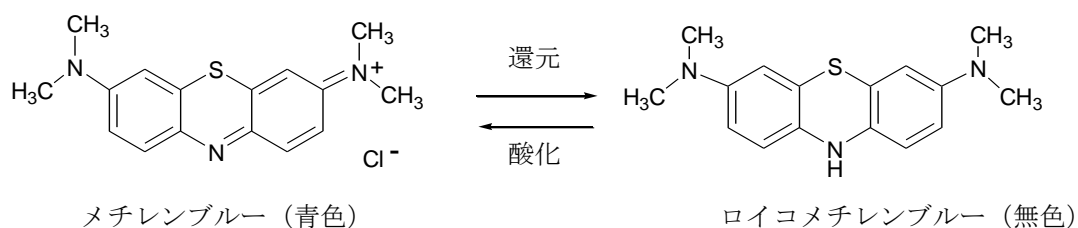
アスコルビン酸には、L形とD形が存在するが、通常は抗壊血病因子(ビタミンC)として知られているL-アスコルビン酸をさす。酸化されてデヒドロアスコルビン酸になり、還元されるとアスコルビン酸にもどる。



## [実験]

### 1. メチレンブルーの酸化還元反応

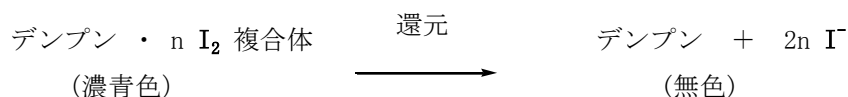
100 ml ビーカーに約 30 ml の水を入れ、攪拌しながら 2 g のグルコースを少しずつ入れて溶かす。それを 100 ml 丸底フラスコに入れ、3M 水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH) 4 ml を加え、続いて 0.05% メチレンブルー水溶液を 1 ml 加えて、フラスコに栓をする。まず、試薬を混ぜるためにフラスコを激しく振ってから、溶液の青い色が消えるまで放置する。このフラスコをまた激しく振ると、無色だった溶液が深い青色になるが、しばらく放置すると再び無色になる。色が消えるのに要する時間 (脱色時間) は、振る操作を何回したか (振動回数) に依存する。振動回数を変えて脱色時間をストップウォッチ (あるいは時計) で何回か測定し、グラフを作成する。ただし、各実験の前に、フラスコの栓をあけて、確実に充分な量の酸素が存在するようにしなければならない。また、溶液の調製直後では脱色時間が安定しないので、良く振り混ぜて脱色の試運転を数回くりかえし行ってから、脱色時間を測定する。



脱色時間は温度にも依存する。そこで振動回数を一定にして、温度を室温から 10℃下げたときと 10℃上げたときの脱色時間を測定し、グラフを作成する。なお、温度変化の実験の際には、氷水あるいはウォーターバススターラー (9 ページ参照) を用いて、目的の温度の湯浴を準備する。そして、メチレンブルー溶液が入ったフラスコを氷水 (あるいは湯) の中に入れてあらかじめ (3 分程度) その温度に保ち、湯浴からフラスコを取り出して (設定した回数だけ) 振動させてから、また湯浴中にもどして脱色に要する時間を測定する。この操作を 2 回くりかえして、その温度における脱色時間の平均値を求める。

### 2. ヨウ素デンプン反応とビタミンC

試験管に可溶性デンプンを薬さじ (小) ですりきり 1 杯入れ、水を 5 ml 程度加えてよくかき混ぜて溶解させる。このデンプン水溶液を 50 ml 三角フラスコに移し、水を 30 ml の目盛まで加えて軽く攪拌する。これにヨウ素液 ( $I_2$  と  $KI$  の混合液であり、局方希ヨードチンキを水で 100 倍に薄めたもの) を約 3 ml 入れると、デンプン-ヨウ素複合体 (アミロースのらせん構造の中心にヨウ素分子  $I_2$  や  $I_3^-$  が入り込んだ包接化合物) ができるため、濃青色になる。これにビタミンCを薬さじ (小) の半分くらい (約 0.05 g) 入れ、少し静置してからフラスコ全体を攪拌すると、瞬時に溶液の色が消える。これはヨウ素が還元されてヨウ化物イオン  $I^-$  になるためである。



## [課題]

1. メチレンブルーの実験で、グルコースと NaOH はそれぞれどのような役割をしているのか。
2. メチレンブルーとヨードチンキはどちらも殺菌性がある。これは、それらの物質のどのような性質 (酸化と還元に関連して) によるのか、考えなさい。