慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	インジゴカルミン水溶液中の信号反応および分解退色
Sub Title	Traffic signal reaction and decoloration of indigo carmine in an aqueous solution
Author	小畠, りか(Obata, Rika) 大場, 茂(Oba, Shigeru)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2016
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.59 (2016. 3) ,p.21- 33
JaLC DOI	
Abstract	インジゴカルミン水溶液をアルカリ性条件下で還元すると, 緑から赤を経て黄色になる。これを利用した化学マジックが信号反応である。このときの吸収スペクトルの変化を測定し, 色素の酸化還元状態との対応を検討した。また, インジゴカルミン水溶液は数カ月のうちに徐々に退色していく。アルカリ性条件下では, 退色が非常に速くなる。その反応機構について関連する文献を調べたところ, 過酸化水素存在下でインジゴ骨格中央のC=C 結合にOH· とOOH· ラジカルとが付加して解裂することがわかった。同様の分解反応が, 溶存酸素によっても進むと推定される。信号反応の溶液は, 一晩放置すると橙色に近い黄色となり, 1カ月後には赤褐色となる。これはインジゴカルミンが分解して生じたアミンと還元剤のグルコースとが, メイラード反応を起こすためと考えられる。
Notes	研究ノート
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20160331-0021

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 59, 21–33（2016）

インジゴカルミン水溶液中の信号反応および分解退色

小畠りか・大場　茂

Traffic signal reaction and decoloration of indigo carmine in an aqueous solution

Rika Obata and Shigeru Ohba

概　要

インジゴカルミン水溶液をアルカリ性条件下で還元すると，緑から赤を経て黄色になる。これを利用した化学マジックが信号反応である。このときの吸収スペクトルの変化を測定し，色素の酸化還元状態との対応を検討した。また，インジゴカルミン水溶液は数カ月のうちに徐々に退色していく。アルカリ性条件下では，退色が非常に速くなる。その反応機構について関連する文献を調べたところ，過酸化水素存在下でインジゴ骨格中央の C=C 結合に $OH^{\bullet}$ と $OOH^{\bullet}$ ラジカルとが付加して解裂することがわかった。同様の分解反応が，溶存酸素によっても進むと推定される。信号反応の溶液は，一晩放置すると橙色に近い黄色となり，1 カ月後には赤褐色となる。これはインジゴカルミンが分解して生じたアミンと還元剤のグルコースとが，メイラード反応を起こすためと考えられる。

1. はじめに

インジゴは植物のアイの葉からとれる天然色素であるが，水に溶けにくい。そこで，スルホ基を導入して溶けやすく改良したものがインジゴカルミンである（図 1）。実用面としては，食品着色剤（青色 2 号）などとして使用されている。この化合物は酸化還元状態に応じて色が変化するので，分析化学の分野では酸化還元指示薬として使われる。それを応用した化学マジックも知られている。すなわち，インジゴカルミン（略号 IC）水溶液をフラスコなどの容器

慶應義塾大学自然科学研究教育センター（〒 223–8521 神奈川県横浜市港北区日吉 4–1–1）：Research and Education Center for Natural Sciences, Keio University, Hiyoshi 4–1–1, Kohoku-ku, Yokohama 223–8521, Japan. [Received Sep. 29, 2015]

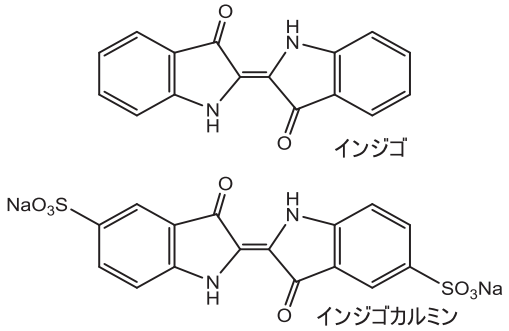


図 1. インジゴとインジゴカルミン

に入れ，アルカリ性条件下でグルコースにより還元すると，緑から赤を経て黄色になる。その容器を激しく振ると溶存酸素によって酸化されて元の緑色に戻るが，それを静置するとまた黄色になる。くり返し色が変わるので，これを交通信号の 3 色に例えて「信号反応」とよぶ[1)]。

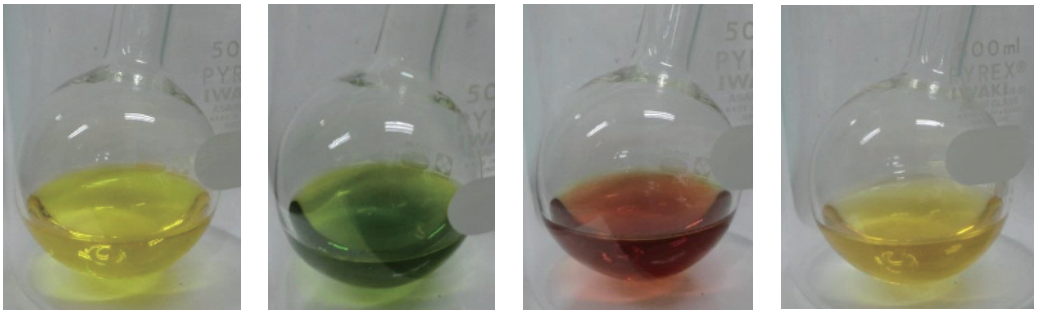
IC の代わりにメチレンブルー（略号 MB）を使うと，フラスコを振ったときに青色になるが，それを静置すると色が消えるというくり返しの変化が起こる。この「青いフラスコ」の溶液は，翌日には変質して黄色になる。その原因は，MB の分解生成物であるアミンと還元剤グルコースとの褐変化反応であることをすでに報告した[2)]。「信号反応」の溶液のほうもすぐ変質する[3)]。IC 水溶液それ自体も徐々に退色するため，1 年以上にわたる長期保存には向かない。しかし，それらの理由はあまり知られていなかった。そこで，IC の分解反応機構などについて文献を調べ，また吸収スペクトルの測定を行なって，疑問点を明らかにすることにした。

2. 信号反応

2-1. 実験操作

信号反応の試薬の調製は多くの場合，（分量をわかりやすくするために）水酸化ナトリウムの固体を水に溶かすと記されているが，実験室に常備している一定濃度の溶液があれば，それを使ったほうが便利である。そこで，ここでは 3 M NaOH 溶液が使えるものとして，実験内容を以下に述べる。なお，インジゴカルミン（IC）水溶液はつくり置きすると徐々に退色するため，実験の直前に調製するのが望ましい。IC 0.01 g を水 1 mL に溶かすと，溶液の濃度が約 1 % となる。

100 mL ビーカーに 30 mL の水を入れ，撹拌しながら 1 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，3 M 水酸化ナトリウム水溶液 3 mL を加え，続いて 1 % IC 水溶液 1 mL を加えたのち，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，溶液が黄色になるまで放置する。このフラスコをまた激しく振ると，溶液の色は黄色から緑色（ただし最初の数回は緑黒色）になるが，しばらく放置すると赤を経



(a)　(b)　(c)　(d)

図 2. 信号反応溶液の色変化。(a) 試薬を混合して静置（黄色），(b) 激しく振ったとき（緑色），(c) 弱く振ったとき（赤褐色），(d) 一日放置後（橙色に近い黄色）。

て黄色になる（図 2)。フラスコの振り方を弱くすると，黄色から赤になり，そして黄色へ戻る。この信号反応はくり返すことができるが，連続して 7 回程度（約 10 分）行なうと色変化が不明瞭となり，そしてそれ以降は溶液を強く振っても黄色のままとなる。この溶液は一晩たつと橙色に近い黄色となり，そのまま放置すると 1 カ月後には赤褐色となる。

2–2. 反応機構

青いフラスコの実験と同様に，グルコースを還元剤，溶存酸素を酸化剤としたときの，色素の酸化還元反応が色の変化として現われる[2)]。反応系全体の概要を図 3 に示す。なお，インジゴカルミンはナトリウム塩であるが，水中では電離しているので，図では Na^+ イオンを除いた形で表わしている（記号 ic^{2-}）。グルコースから生じたグルコシドイオン（G^-）によって，それが 1 電子還元を受けると赤色の溶液に対応する ic^{3-} となり，さらにもう 1 段階還元されて黄色のロイコインジゴカルミン（ic^{4-}）となる。それらの分子構造を図 4 に示した。フラスコ

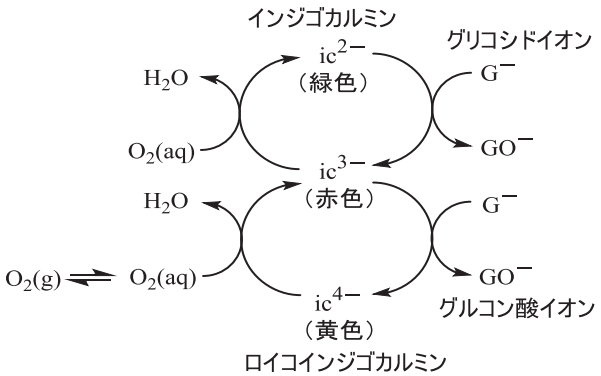


図 3. 信号反応系の概要。$O_2(g)$ は空気中の酸素，$O_2(aq)$ は溶液中に溶けている酸素を意味する。

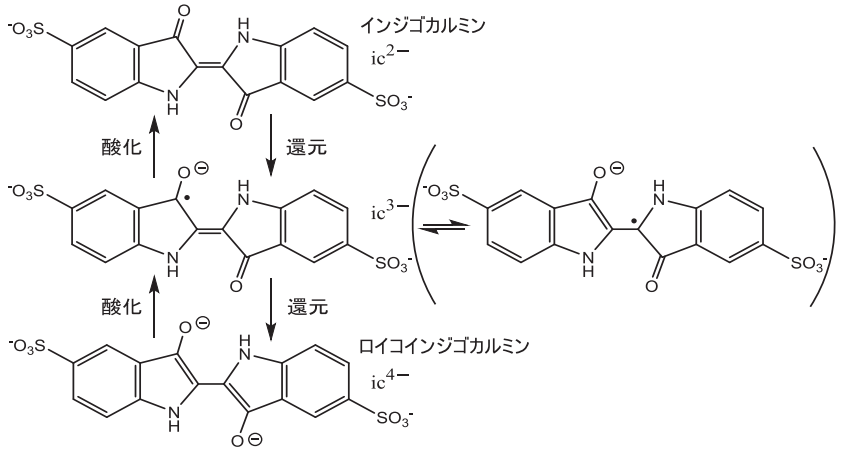


図 4. インジゴカルミンの分子構造とその還元反応に伴う変化。ただし，Na^+イオンは省略している。1 電子還元体の構造については，共鳴構造式が他にいくつか書けるが，そのうちの 1 つをカッコの中に示している。なお，アルカリ条件下では，NH 基のプロトンが脱離している化学種も一部混ざっているが，この図では省略している。

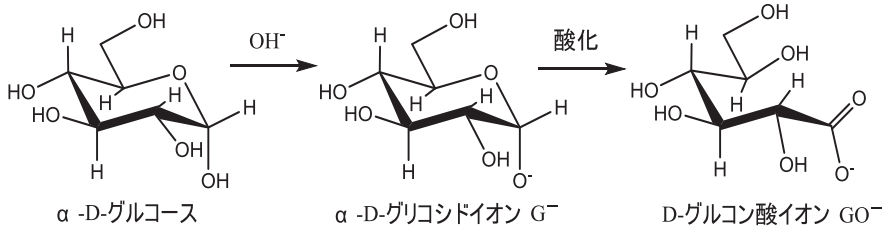


図 5. グルコースの酸化反応。グルコースはアルカリ条件下でグリコシドイオンとなり，これが還元剤としてはたらく。

を振ると，空気中の酸素が水溶液に溶けて酸化剤としてはたらき，ic^{4-}の 1 段あるいは 2 段階の酸化反応が起こるが，溶液中に還元剤が存在することでつねにその逆反応が起こり，溶存酸素が尽きた時点で元の黄色に戻る。フラスコを弱く振ることで，酸化反応を 1 段階だけでとどまるようにすると，黄色から赤，そしてまた黄色へ戻ることになる。グルコースはアルカリ条件下でグリコシドイオン（G^-）となり，それが還元剤としてはたらく（図 5）。そして，このG^-は酸化されて，グルコン酸イオン（GO^-）となる。なお，亜ジチオン酸イオン$S_2O_4^{2-}$によるインジゴカルミンの 2 段階還元反応について，反応速度の測定にもとづいた反応機構の解析結果が報告されている[4)]。

3. 可視吸収スペクトル

3–1. インジゴ

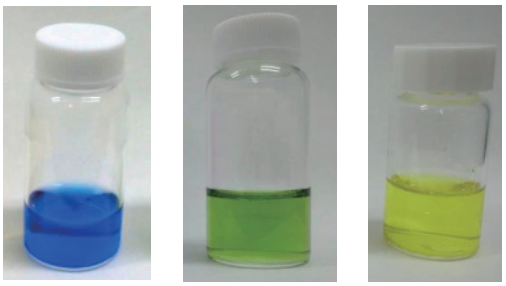
インジゴの可視吸収スペクトルは，実験ならびに理論計算によって詳しく調べられている。気相中でインジゴは赤色を呈するが（吸収帯のピーク波長 $\lambda_{max} = 540$ nm），テトラクロロメタン溶液は紫色（$\lambda_{max} = 588$ nm），エタノール溶液は青色（$\lambda_{max} = 606$ nm）である。また，溶液の濃度が 1×10^{-5} M 以上になると，700 nm 付近に（水素結合を介した）2 量体あるいは 3 量体形成による吸収帯が現われる[5]。

3–2. インジゴカルミン

インジゴカルミン（IC）の水溶液は青色である（図 6（a））。そのスペクトルを図 7（a）に示す。pH を 7 以下にしても，この吸収帯の強度ならびに吸収極大波長（$\lambda_{max} = 609$ nm）はほとんど変化しない[6]。ところが，$7 < \mathrm{pH} < 13$ の範囲で pH を大きくするほど，この約 610 nm の吸収帯は次第に弱まり，450 nm と 760 nm の吸収帯が現われる（図 7（b））。pH が 13 のとき溶液は淡黄色であるが（図 6（c）），塩酸を加えると青色に戻ることから，強アルカリ性条件下では NH 基が脱プロトン化して 3 価あるいは 4 価の陰イオンが生じると考えられる（pKa は約 12.1）[6]。信号反応の溶液の調製の際に，IC の青色水溶液（pH = 7）に水酸化ナトリウムを加えると緑色となるのは，pH 指示薬としての変色域にあたるからである。

信号反応溶液を強く振ったときの緑，しばらくして赤，そして黄色に変わる際のスペクトル変化を図 8 に示す。実際には石英セル中の溶液にピペットで空気をバブリングさせ，その後にスペクトルを 5 秒ごとにくり返し測定することで，中間の赤色の状態に対応するスペクトル（b）を得た。それには空気を混ぜたときの直後（a：緑色）と 20 秒後以降（c：黄色）には見られない，550 nm の吸収帯が現われている。

IC 溶液が退色しやすいことを，スペクトル測定で確かめた。IC の 0.1 M NaOH 水溶液（緑）



（a）　（b）　（c）

図 6. インジゴカルミンの pH による色変化。左から（a）水溶液（pH 7，青），（b）0.1 M NaOH 溶液（pH 12.5，緑），（c）1 M NaOH 溶液（pH 13.2，黄）。なお，インジゴカルミンの濃度はいずれも 1 % で，調製直後に撮影した。

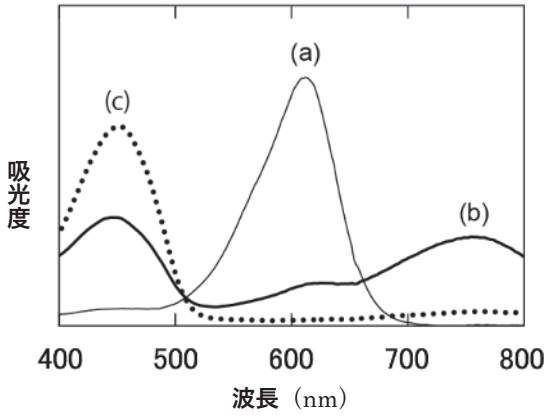


図 7. インジゴカルミンの吸収スペクトル。(a) 水溶液（pH 7，青，細線），(b) 0.1 M NaOH 溶液（pH 12.5，緑，太線），(c) 1 M NaOH 溶液（pH 13.2，黄，点線）。図 6 (a)，(b)，(c) の色にそれぞれ対応する。吸収極大波長は次のとおり。(a) 610 nm，(b) 450 と 760 nm，(c) 450 nm。測定には SEC–2000 UV/VIS を使用した。

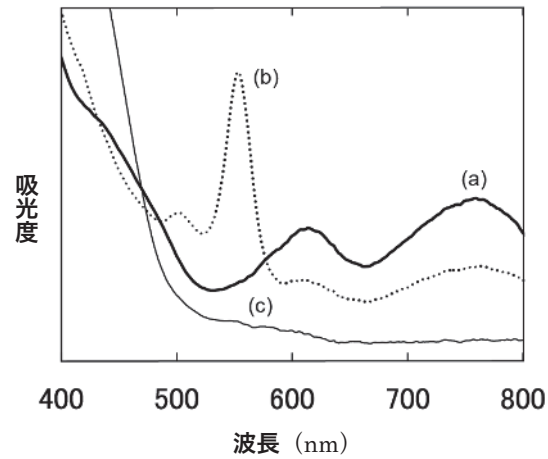


図 8. 信号反応溶液の吸収スペクトル。(a) 強く振った直後の緑（撹拌 0.5 秒後，太線），(b) 次に赤色（5.5 秒後，点線），(c) さらに黄色となる（20 秒後，細線）。吸収極大波長は次のとおり。(a) 610 と 760 nm，(b) 550 nm。

では，調製直後から 450 nm と 760 nm の吸収が時間とともに急激に減衰していく（図 9 (a)；測定の間隔は 30 秒）。この溶液の pH は 12.5 であり，信号反応溶液と同程度のアルカリ性である。これよりもアルカリ性を少し弱めた 0.01 M NaOH 水溶液（青）におけるスペクトルの時間変化を図 9 (b) に示す。こちらの測定のくりかえしは 30 分ごとであり，610 nm の吸収帯が徐々に減衰していく様子がわかる。蒸留水に溶かした IC（青）はこれほどまでは急に退色しないが，1 カ月後には 610 nm の吸収が 10 % 程度減少する。なお，一般に吸光度は溶質のモル濃度に比例する。よって，吸収帯の減衰はそのまま，濃度の減少の様子を表わしている。

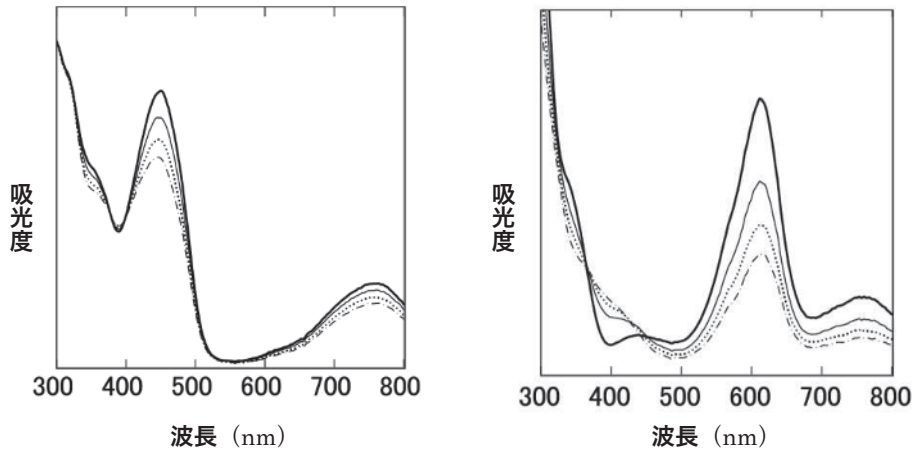


図 9. インジゴカルミン溶液のスペクトルの時間変化。(a) 0.1 M NaOH 溶液（緑，30 秒ごと），(b) 0.01 M NaOH 溶液（青，30 分ごと）。

4. 結晶中の分子配列

4–1. インジゴ

インジゴの結晶は昇華法で得られ，多形が存在することが知られている。10 Torr（＝1 / 76 atm）の低圧で昇華させると，A 形のほかに B 形が約 10 % 混ざる。常圧において 290 ℃で昇華させると，ほぼ B 形の結晶だけが成長する[7]。ただし，A 形と B 形の結晶中における分子配列は似ている。すなわち，どちらの結晶中でも分子は結晶学的な対称心をもち，分子内 N–H…O 水素結合を形成して平坦な分子構造をしている。1 つの分子面の横隣には，（それに対して面が傾いている）4 分子が接近して N–H…O 水素結合を形成し，また分子面の斜め上方向では（面が平行な）分子が接近して，π–π スタッキングをしている。そして，これらの相互作用によって分子の層が形成されており，その層と層を積み重ねる際の横方向のずれのちがいが，結晶の A 形と B 形とを生じさせている[7]。

なお，有機半導体などをつくる原料として，インジゴの誘導体が注目を集めている。その理由は，有機素子として環境負荷が低いことにある。誘電体結晶表面にインジゴ化合物をエピタキシャル成長させてトランジスターを作成する研究が行なわれている。その薄膜の構造は広角 X 線散乱法で知ることができる。その格子定数ならびに π–π スタッキングの傾きが，単結晶のときと同じ場合もあるが，ちがう場合もみられる[8]。

4–2. インジゴカルミン

インジゴ骨格をもつ化合物についてケンブリッジ構造データベース[9] で検索したところ，17

件（12 種類の化合物）の結晶構造データが登録されていたが，そのなかにインジゴカルミンは含まれていなかった。ただし，論文検索を別途行なう過程で，インジゴカルミンの粉末 X 線解析が最近報告されていることがわかった。それによると，Na^+の層とインジゴ骨格の有機層とが交互に並ぶ結晶構造となっている。インジゴ骨格の中央に結晶学的な対称心が存在し，N-H···O の分子内および分子間水素結合によりリボン構造が形成されている。ただし，π–π スタッキングは見られない[10]。

5. インジゴカルミンの水溶液中での退色反応

5–1. 過酸化水素による酸化反応

色素の工業的な利用に伴う廃液処理の必要性から，インジゴカルミンの酸化分解反応について種々の酸化剤や触媒を用いた研究がなされてきた。ただし，どのような反応経路を通るのかについては，中間生成物の分離抽出操作にもとづく従来の分析法では不明な点が多かった。しかし，最近では電気スプレーイオン化質量分析法（electrospray ionization mass spectrometry）を用いることで，反応液中のイオン種（の質量）がその場観察できるようになり，反応過程がより明瞭となった。

インジゴカルミン水溶液に NaOH を添加して pH ＝ 8 に調整し，過酸化水素を加えると，15 分程度でやや退色する。過酸化水素のほかにヨウ化カリウム（KI）も加えると，5 分程度で急速に退色が進む。このときの分解生成物は，図 10 に示すアントラニル酸誘導体（5）であるが，過酸化物の中間体（2）に対応する質量のピークもわずかながら検出されている[11]。この反応ではヨウ化物イオン I^-が還元剤としてはたらき，過酸化水素からヒドロキシラジカル $OH^{\bullet}$が生成すると推定される。

$$H_2O_2 + 2\,I^- \longrightarrow OH^{\bullet} + I_2 + OH^- + e^-$$

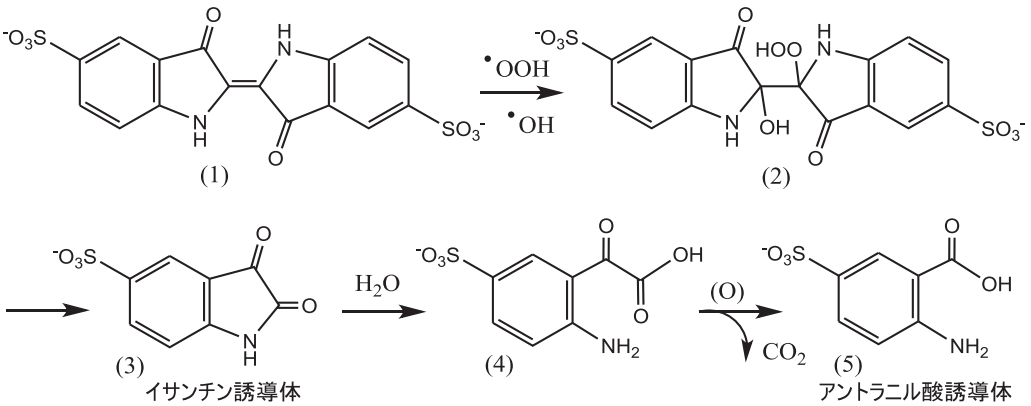


図 10. インジゴカルミンの過酸化水素による分解反応

H_2O_2 が分解する過程で活性種としてヒドロキシラジカルだけでなく，ヒドロペルオキシラジカル $OOH^{\bullet}$ も生成することが一般に知られている。KI を加えないときでも，同様の退色反応が過酸化水素によって進行すると推定される[11]。このほか，次亜塩素酸ナトリウム（NaOCl）によるインジゴカルミンの酸化分解反応の過程も調べられており，インジゴ骨格の中央 C=C 結合に OH や Cl が付加して分解が始まる点は上記と類似している[12]。

5–2. オゾンによる退色

インジゴカルミン水溶液に NaOH を添加して pH ＝ 8 に調整し，オゾンを吹き込むと，10 分程度で退色する。この場合，他の不飽和化合物のオゾン酸化のときと同様に，オゾニド中間体（2′）が生じ（図 11），それが解裂して図 10 のイサンチン誘導体（3），さらにはアントラニル酸誘導体（5）へと分解されると推定される[11]。なお，学習用実験テーマとして，インジゴカルミン水溶液にオゾンを通すことで，次第に脱色されていく様子を観察する実験も提案されている[13]。

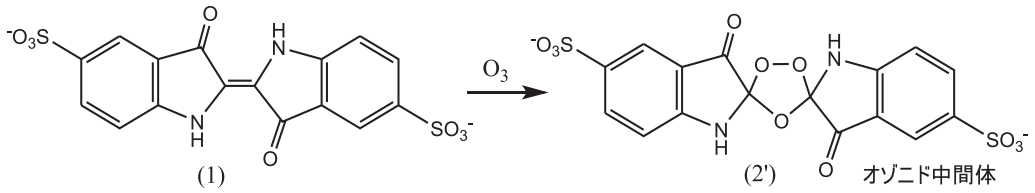


図 11. インジゴカルミンのオゾンによる分解反応の中間体

5–3. 光による退色

インジゴカルミン水溶液に対して，酸化チタン（IV）TiO_2 を触媒として用いて紫外光を約 10 分照射すると，ほぼ完全に退色する。このとき色素は酸化され，無機化合物（CO_2，NH_4^+，NO_3^{2-}，SO_4^{2-}）へと分解される。分解中間生成物として，アントラニル酸などが検出されていることから，まずスルホ基が脱離して硫酸イオン SO_4^{2-} になると推定される。また，TiO_2 の光触媒作用によって水酸化物イオン OH^- からヒドロキシラジカル $OH^{\bullet}$ が生じ，それがインジゴ骨格の中央 C=C 結合を解裂させると考えられる[14]。TiO_2 存在下，可視光でも照射 20 時間程度で水溶液は完全に退色する[14]。

6. 考　察

6–1. 溶存酸素による酸化

0.0033％インジゴカルミン（IC）水溶液を調製し，30 mL スクリュー管に 15 mL 入れて通常の室内照明下（L と略記する）で保存した。また，濃度がこの約半分の溶液を 30 mL 調製してそれを 2 分割し，一方のスクリュー管をアルミホイルで遮光し（D），他方は室内照明下

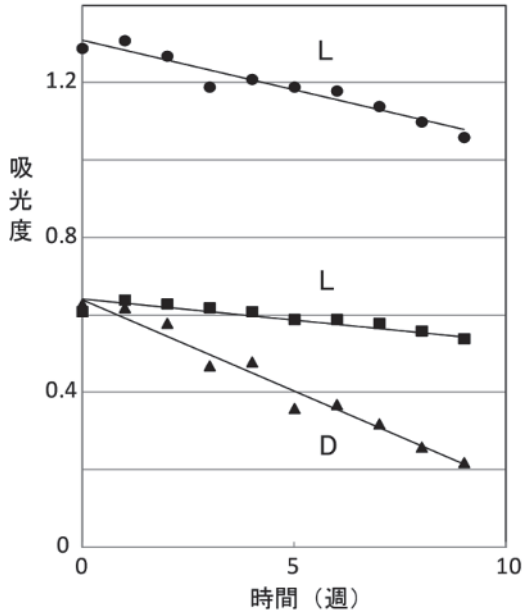


図 12. インジゴカルミン水溶液の退色。吸収帯（λ_{max} = 610 nm）における吸光度の時間変化を，2 種類の濃度について示している。L は日常の室内照明下，D は遮光して保存（室温 22 ～ 27 ℃）。

（L）で保存した。そして，これら 3 本の溶液の吸収スペクトルを 1 週間ごとに 2 カ月間測定した（石英セルに入れた試料液は測定後にスクリュー管に戻した）。この期間の室温は 22 ～ 27 ℃であった。吸収帯（λ_{max} = 610 nm）における吸光度の時間変化を図 12 に示す。意外なことに，濃度が薄いほうの溶液について，室内照明下にさらしたほう（L）の吸光度の減衰が，遮光したほう（D）に比べて少なかった。冷暗所に保存しても IC 溶液が徐々に退色することが知られているので，分解の原因は光ではなくて溶存酸素と推定される。また，吸光度の減衰の速さが，図 12 の 3 つの測定データで明らかに異なる。その理由として，使用したスクリュー管が新品でなかったことから，これまでの利用経過や洗浄の履歴がちがう可能性が考えられる。たとえば，ガラス容器に対してアルカリ性の洗浄剤を用いると，ていねいに水でゆすいでも，その後に入れた水溶液の pH が多少ともアルカリ性側に偏ってしまう。このことは，以前に（アルカリ性洗剤を用いて）超音波洗浄した滴びんに pH 指示薬（BTB など）の溶液を入れたとき，元の色と変わったことで経験している。したがって，IC 水溶液の退色を抑えるには，容器内を少しでも酸性にしておくことが有効と思われる。

酸素が還元される反応は，次のように進むと考えられる。

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2$$

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$$

溶液のアルカリ性が強くなると退色が速くなるのは，H_2O_2 からプロトンが脱離して OOH^-

イオンが生じやすくなるためであろう。このヒドロペルオキシイオンがインジゴカルミンの中央 C=C 結合に付加することにより，分解が進むと推定される。

6–2. 信号反応

信号反応の溶液を強く振って緑色にしたあとで，色が途中で赤くなる。すなわち，セル中の溶液に空気を何回かバブリングして放置すると，まず 610 nm の吸収帯が生じ，それが減衰すると入れ代わるようにして 550 nm の吸収帯が現われる（図 8（b））。この吸収に該当する化学種は，1 電子還元体（図 4 中の ic^{3-}）と推定される。ただし，溶液中に純粋にそのイオン種だけが存在するというわけではないので，別の化学種（たとえば N–H のプロトンが脱離したもの）も混ざった結果，全体として赤く見えるということである。

信号反応の溶液が，次第に色変化がわかりにくくなってくるのは，アルカリ条件下でインジゴカルミン（IC）の分解が急速に進むためである。ただし，ロイコインジゴカルミンの状態であれば，分解反応は進みにくい。このことは，信号反応の溶液が調製直後でも，調製後に 1 時間静置してから使っても溶液の色変化の応答や性能はほとんど同じことからわかる。

信号反応の溶液を一晩以上放置しておくと，次第に黄色から黄褐色へと変わっていく。1 カ月後には赤褐色となる。これは，IC の分解によりアントラニル酸誘導体（図 10 中の（5））などのアミンが生じ，それがグルコースとメイラード反応を起こすためであろう。これはメチレンブルーを使った青いフラスコの実験における溶液の褐変化とまったく同じ反応である[2)]。

6–3. 化合物名の表記

英語では indigo carmine であるが，これを表わすのに文献では「インジゴカルミン」と「インジゴカーミン」の 2 とおりが見られる。そこで，どちらが正しいのかを検討した。日本化学会が定めた学術用語集によると，化合物名は字訳することが原則となっている[15)]。そして，r の次に（m などの）子音字が続く場合は「ル」と字訳する決まりである。一方，「カー」のほうは car の音訳に対応する。このような音訳はとくに工業原料や製品に使われ通用しているため，一概に誤りというわけではない。ただし，同じ化合物であるのに 2 とおりの表記が使われていることは，混乱を招きかねない。また，化学実験の図書[1, 3, 13)] や試薬のカタログなどでは，ほとんどの場合「インジゴカルミン」と記載されている。このことから，実験に用いる試薬名としては「インジゴカルミン」と表記したほうが妥当と思われる。

謝　辞

信号反応に用いるインジゴカルミンがアルカリ性水溶液中で分解退色しやすいという情報を提供していただいた戸谷義明博士（愛知教育大学理科教育講座教授）に感謝する。

参考文献

1）「化学が好きになる実験」（宮田光男編，裳華房，第 3 版 1992 年），pp. 30–33

2）向井知大，大場茂「青いフラスコの実験におけるメチレンブルーの脱色と分解」慶應義塾大学日吉紀要，自然科学 No. 48，pp. 11–30（2010 年）

3）「理科が役に立つことが実感できる化学教材実験集」（戸谷義明，山名賢治，鈴木喜隆著，愛知教育大学，2012 年），pp. 37–44

4）Srividya, N., Paramasivan, G., Seetharaman, K. & Ramamurthy, P. (1994) “Two-step reduction of indigo carmine by dithionite: A stopped-flow study,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. **90**, 2525–2530

5）Amat, A., Rosi, F., Miliani, C., Sgamellotti, A. & Fantacci, S. (2011) “Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye,” *J. Mol. Struct*. **993**, 43–51

6）Roberts, E. L., Burguieres, S. & Warner, I. M. (1998) “Spectroscopic studies of indigo carmine dye in organized media,” *Appl. Spectros*. **52**, 1305–1313

7）Kettner, F., Hüter, L., Schäfer, J., Röder, K., Purgahn, U. & Krautscheid, H. (2011) “Selective crystallization of indigo B by a modified sublimation method and its redetermined structure,” *Acta Cryst*. **E67**, o 2867

8）Klimovich, I. V., Leshanskaya, L. I., Troyanov, S. I., Anokhin, D. V., Novikov, D. V., Piryazev, A. A., Ivanov, D. A., Dremova, N. N. & Troshin, P. A. (2014) “Design of indigo derivatives as environment-friendly organic semiconductors for sustainable organic electronics,” *J. Mater. Chem*. **C2**, 7621–7631

9）Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.36, 2014 Nov); Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014) “The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect,” *Angew. Chem. Int. Ed.,* **53**, 662–671

10）Tao, M., Kuratani, K., Kojima, T., Takeichi, N., Senoh, H. & Kiyobayashi, T. (2014) “Indigo carmine: An organic crystal as a positive-electrode material for rechargeable sodium batteries,” *Sci. Rep*. **4**, 3650 ; DOI: 10. 1038 /srep 03650

11）Dalmázio I., de Urzedo, A. P. F. M., Alves, T. M. A., Catharino, R. R., Eberlin, M. N., Nascentes, C. C. & Augusti, R. (2007) “Electrospray ionization mass spectrometry monitoring of indigo carmine degradation by advanced oxidative processes,” *J. Mass Spectrom*. **42**, 1273–1278

12）de Urzedo, A. P. F. M., Nascentes, C. C., Diniz, M. E. R., Catharino, R. R., Eberlin, M. N. & Augusti, R. (2007) “Indigo carmine degradation by hypochlorite in aqueous medium monitored by electrospray ionization mass spectrometry,” *Rapid Commun.*

Mass Spectrom. **21**, 1893–1899

13）「もっと化学を楽しくする 5 分間」（日本化学会近畿支部編，化学同人，2003 年），pp. 38–41

14）Vautier, M., Guillard, C. & Herrmann, J.-M. (2001) “Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine,” *J. Catal.* **201**, 46–59

15）「学術用語集化学編」増訂 2 版（日本化学会，1986 年），pp. 659–665