# 2012 年臺灣國際科學展覽會優勝作品專輯

編號:030035

作品名稱

DCPIP 變色比一比

得獎獎項

大會獎:四等獎

作者姓名:陳韋丞、林佳萱、陳昱楹

就讀學校:國立羅東高級中學

指導教師:李建勳、林兆駿

關鍵字:氧化還原、藍瓶反應、DCPIP

# 作者簡介



我是陳韋丞,來自宜蘭,我熱愛騎車,這項運動培養出我陽光開朗的個性,更造就了我對事物的專注度。做任何事情就像騎車一樣,在終點線前每分每秒的踩著踏板、毫不鬆懈,我也將這份熱忱投注在對化學的實驗中。與夥伴一同在實驗室中奮鬥,有實驗失敗的苦,卻也嘗過成功後的喜悅,高中沉重的課業中,有著夥伴一起努力的經過而更加充實。



我是林佳萱,來自美麗純樸的宜蘭。對於科學,有著莫名的熱情。我們為了 科展,日夜埋首於實驗室,這段日子雖然辛苦,卻很充實、很快樂。我與隊友們 一起流過失敗的淚水,一起分享成功的快樂,培養出特殊的革命情感,而這對我 來說,是僅次於專業知識的最大收穫。未來,希望我能繼續為這未知而廣大的科 學殿堂奉獻微小的心力,也定會繼續做更深入的鑽研與學習。



我是陳昱楹,來自美麗的宜蘭,國中的理化老師是我科學的啟蒙老師,他細膩的理論推演,揭開了科學在我人生中的序幕。高中更深入的課程和科展初體驗,更加深了我對科學的熱誠。夥伴間的情誼以及合作無間的默契使在實驗室的持久耗戰,氣氛總是充滿歡樂和熱血!往後期望自己朝科學研究方面努力發展,並願有幸奉獻自己的微薄心力。

# 壹、 摘要

"藍瓶反應"是一個常見的趣味實驗,以亞甲藍的藍色◆→無色瞬間的變化令人稱奇。經過實驗,我們從許多不同的染色劑中,發現除亞甲藍之外,亦有能夠進行藍瓶反應的── "DCPIP"。於是我們進一步探討 "DCPIP"的結構,並探討其可能的反應過程,及在不同條件下之反應速率。於是我們就發現了不僅葡萄糖、果糖、半乳糖可出現藍瓶現象,只要可以繼續氧化的官能基(例如羟基或醛),在其官能基附近有拉電子基的存在,亦產生效果絕佳的藍瓶反應。

亦以葡萄糖本身為探討的主題,到底是哪一個官能基最有可能先開始反應? 也探討 DCPIP、氧氣、葡萄糖及氫氧化鈉四者之間可能發生的機制。我們也發現 了藍瓶反應的現象要發生,四者的條件缺一不可。另我們亦以氧化電位及還原電 位去探討其中可以變色的原因。於是就慢慢揭開藍瓶反應神秘的面紗。

The "blue bottle reaction" is an interesting experiment in which a blue solution of methylene blue changed to colorless. Except for methylene blue, we found another dye, DCPIP, which can be applied in the blue bottle reaction. Therefore, the structure of DCPIP, the reaction mechanism and the reaction rate under different conditions were investigated. Not only glucose, fructose, galactose, but also the compound which possesses electron-withdrawing groups near the hydroxyl or aldehyde functional groups have produced excellent results in blue bottle reaction.

In the blue bottle reaction of DCPIP and glucose, we want to understand the functional group which is most likely to react with DCPIP in the beginning. Then, the reaction mechanism between DCPIP, oxygen, glucose, and sodium hydroxide was explored. The four conditions are required during a blue bottle reaction. The reason of color changing by considering the oxidation-reduction potential was investigated. Thus, the mystery of the blue bottle reaction is unveiled.

# 貳、 研究動機

從搜尋資料中,我們發現很多人探討過藍瓶反應這個內容,大部分人使用亞甲藍做為染劑並觀察其反應過程之顏色變化。但是在這麼多種染料之中,難道只有亞甲藍會有如此現象嗎?於是我們再進一步仔細探討、規劃實驗,果然有了新發現——DCPIP,這是生物光反應中常用的氧化劑。並希望藉由本次的科展,發表我們的實驗過程及結論,讓更多人認識不一樣的"藍瓶反應"。

# 參、 研究目的

- 一、尋找除了亞甲藍以外亦能呈現"藍瓶反應"的染色劑。
- 二、以不同化合物含有 R-OH 官能基取代,並討論其可能的反應。
- 三、以不同化合物含有 R-CHO 官能基取代,並討論其可能的反應。
- 四、測氧化電位及還原電位,並討論其與變色的可能條件。
- 五、探討藍瓶反應中,可能的反應機制。

# 肆、 研究設備及器材

# 一、實驗器材:

實驗器材		
試管	錐形瓶	
<b>燒杯</b>	溶氧電極	
攪拌棒	溫度計	
Micropipette	碼表	
電子天秤	試管塞	
刮勺	拭鏡紙	
加熱板	秤紙	
pH 劑	500 介面	
磁石	試管架	
CV		

# 二、實驗藥品:

實驗藥品	品(結構式)	
NaOH		
甲醛	O    H—C—H	<b>秀醛</b> H H O
乙二醇	H H H-C-C-H I I OHOH	甲醇 H H—C—OH I H
乙醇	H H H-C-C-OH I I H H	1-丙醇 H H H H—C—C—C—H ———————————————————————
2-丙醇	H H H H-C-C-C-H I I I H OHH	異-丁醇 H <sub>3</sub> C——C——CH ——————————————————————————————
1,3 丙二	醇(1,3propanediol)  H H H I I I H—C—C—C—H I I I OHH OH	丙三醇(甘油) H H H I I I H-C-C-C-H I I I OHOHOH

戊五醇 HHHHH	[   己六醇
H-C-C-C-C-C	-H $H-C-C-C-C-C-H$
ОНОНОНОНО	
2,6-dimethyl cyclohexanol	2,3-dimethyl cyclohexanol
ÒН	
	ОН
$\downarrow$	
<u> </u>	41.1.21
3-Hexanol HO	4-hydroxy-2-butanone O
/	
Furfuryl alcohol	Tetrahydrofulfuryl alcohol
	OH
\\	\
Acetol	Acetoin /
/	\\
	o" OH
HO ,	0 011
葡萄糖 H	
直鏈式結構 С=О	lpha-葡萄糖 $eta$ -葡萄糖
	·
H-Ċ-OH	H H
HO-C-H	Н-С-ОН Н-С-ОН
	└──O OH
Н—С—ОН	OH
н-с-он	
	OH OH
Н—С—ОН	ОН
H	O11
半乳糖 H	
直鏈式結構 С=О	α-半乳糖 (半縮醛) β-半乳糖
	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Н—С—ОН	H I H
HO-C-H	u_с_оп
HO-C-H	
	OH OH OH
Н—С—ОН	( OH )
H-C-OH	OH
Н	OH ÔH

## 伍、 研究過程及方法

#### 一、藍瓶反應原理:

#### 亞甲藍結構式如下:

亞甲藍在酸性條件下為氧化態其顏色是藍色,得到電子呈現還原態其顏色是 無色。在強鹼之下亞甲藍呈現藍紫色,加入葡萄糖轉為無色。在藍瓶反應中未搖 動之前為無色,經一搖動瞬間為藍色,隨後顏色又消失,表示亞甲藍在整個過程 中先失去電子(氧化態)呈現藍色,馬上又得到電子(還原態)呈現無色。

#### 本實驗發現的新的染料 DCPIP 亦有相同的現象:

#### DCPIP 結構式如下:

#### 二、實驗方法:

- 1. 固定 NaOH、葡萄糖(果糖、半乳糖)的濃度及量並加入染劑,觀察其氧化還原反應過程中的顏色變化,找出可行藍瓶反應之染劑。
- 2. 以分光光度計(波長611nm)測量反應所需的時間,並使反應重複進行10次, 記錄其反應所需時間之異同。
- 3. 配製不同濃度的葡萄糖溶液及 NaOH 溶液, 搖動 15 下使之變回藍色, 並記

錄其最佳的關係。

- 4. 分別以及半乳糖、果糖重複實驗一的步驟。
- 5. 以不同含有 R-OH 官能基的不同化合物,重複實驗一的步驟(藥品如表列)
- 6. 以不同含有 R-CHO 官能基的不同化合物,重複實驗一的步驟(藥品如表列)
- 7. 以溶氧電極分別實驗不同糖類、丙三醇、戊五醇、己六醇......等的耗氧速率。
- 8. 在不同 NaOH 濃度下以溶氧電極偵測葡萄糖的耗氧速率。
- 9. 實測 DCPIP 的氧化電位及還原電位並紀錄之。

# 陸、 實驗結果

# 一、在表列的化合物中,可以變色反應,其結果如下:

## 1.單糖部分:

化合物名稱	反應結果
葡萄糖	V (快)
半乳糖	V (快)
果糖	V (快)

## 2.R-CHO 部分:

甲醛	X
丙醛	X

# 3.R-OH 部分:

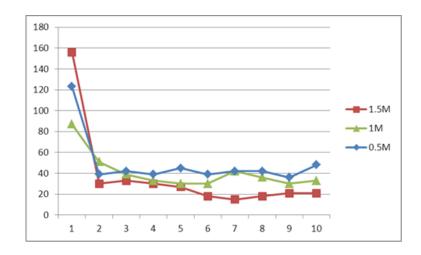
<u> </u>
X
X
X
X
X
X
X
V (很慢)
V (慢)
V (略慢)
V (慢)
V (慢)

# 4.有拉電子基或烷基的不同化合物

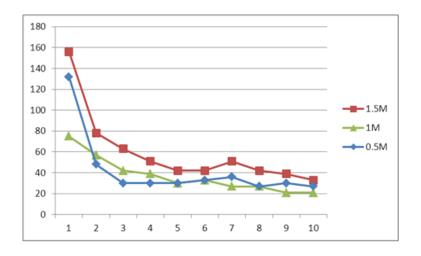
Acetoin	V (快)
Acetol	V (快)
Tetrahydrofulfuryl alcohol	V (慢)
2,3-dimethyl cyclohexanol	X
2,6-dimethyl cyclohexanol	X
Furfuryl alcohol	X
4-hydroxy-2-butanone	X

二、不同濃度的單糖溶液及 NaOH 溶液,搖動 15 下後藍色變回無色,其時間與速率關係如下:

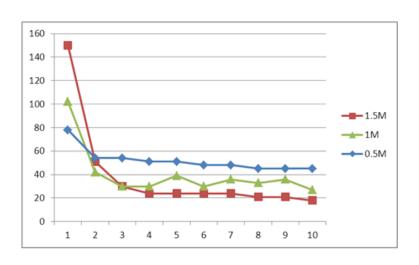
## 1.葡萄糖:



#### 2.果糖:



#### 3.半乳糖



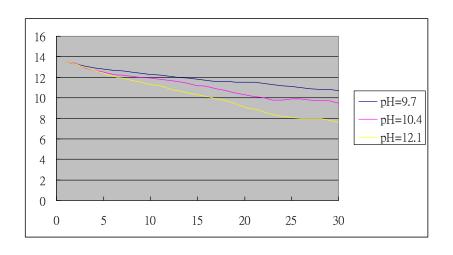
#### 說明:(1)由上列表中,可得到兩個結論:

- ①第一次所變色的時間都比較長,隨著搖動次數愈多變色的時間愈縮短。
- ②單糖克數愈多,變色的時間都較長,其時間差距相當的接近。

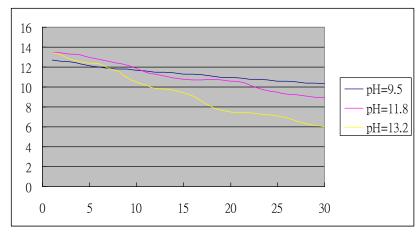
#### 我們探討的結果是:

- ①剛開始反應時,葡萄糖進行氧化還原,大量的電子需要靠相互的碰撞才發生轉移,所以 DCPIP 變色時間比較長
- ②單糖克數愈多,變色的時間其差距變小,是因為大量的分子、離子及氧氣之間需要相互碰撞,才有機會進行氧化還原。並且電子在液態的環境下亦要進行轉移,才有機會產生藍瓶現象。所以當葡萄糖克數多時,因有大量的"粒子"要碰撞進行氧化還原,電子在溶液中轉移較慢,所以呈現變色的時間差異性就變小了。
- ③顏色變化的時間長不是代表反應慢,而是表示著有大量的電子正準備轉移, 進行氧化還原反應。
- 3. 在不同 pH 值下以溶氧電極偵測溶液中的耗氧速率:

#### (1)葡萄糖



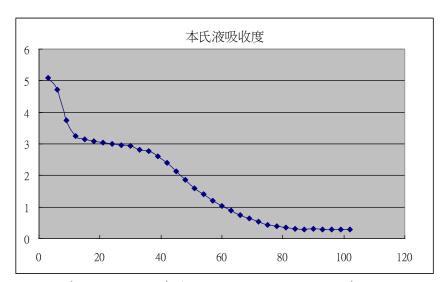
#### (2)丙三醇



說明:pH 值愈高,測溶液中的耗氧速率愈快

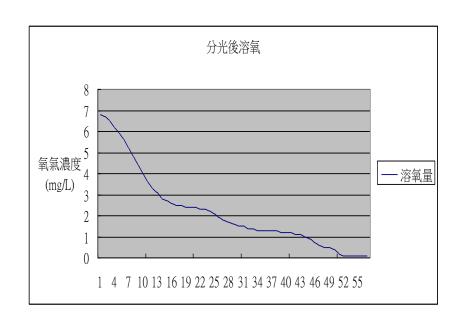
#### 4. 分光度計吸收度實驗

以 0.1 克葡萄糖、1 M NaOH、亞甲藍進行反應每 3 分鐘取 1ml 溶液加入固定 體積本氏液進行分光度計實驗,其吸收度如下表所示:

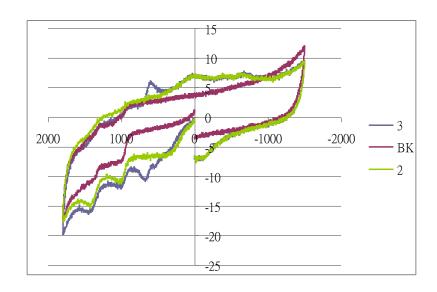


說明:前12分鐘時下降較快,其後趨於緩和;約40分鐘時又開始往下掉;約81分鐘左右所加入的本氏液其顏色已經沒有變化,表示所加入的葡萄糖已經沒有"半縮醛基"可以與本氏液產生反應。

之後再以溶氧電及測試,其溶氧速率如下所示:表示葡萄上的羥基開始反應



# 5.實測 DCPIP 的氧化電位及還原電位並紀錄之



## 柒、 討論

#### 一、實驗部份

- 1. 在找最佳濃度的實驗中,我們發現不同葡萄糖及不同 NaOH 溶液的濃度之間, 其顏色的變化速率明顯的不同。後決定以 NaOH 溶液 1.0M 3ml 為定量實驗, 進而改變不同的糖類或可能的化合物濃度,以作為操作變因。
- 2. 因每次實驗中所加入的 DCPIP 是固定量,所以先配製好固定的濃度及加入 固定的體積,作為控制變因。
- 3. 為要證明氧氣的確有參與反應,所以在氮氣系統下進行藍瓶反應,並確定在 氮氣系統下無法變色,並攝影記錄之,所以才會繼續以溶氧電極以進行實驗, 以偵測溶液中的溶氧量。
- 4. 為要證明葡萄糖是哪個官能基參與反應,所以本實驗分成兩大部分不同的官 能基為主要的討論內容。
  - (1) 以 R-OH 不同化合物為主要的實驗設計及討論的內容
  - (2) 另一是以 R-CHO 不同化合物為主。

#### 二、實驗設計部分:

由分子結構(官能基)作為實驗設計、比對及討論:

1. 化合物含有-CHO 官能基

甲醛	О    Н—С—Н	不反應
丙醛	H H O          H—C—C—C—H     H H	不反應

有-CHO 官能基與葡萄糖的末端相似,但是甲醛及丙醛均不反應,表示在相同的條件下進行實驗,醛基無法進行氧化。本實驗中,化合物僅有甲醛及丙醛,因 4 個碳以上的化合物對水的溶解度很差,故不易進行實驗及探討。

## 1. 化合物含有-OH 官能基

甲醇	H H-C-OH I H	不反應
乙醇	H H 	不反應
乙二醇	H H H-C-C-H I I OHOH	反應
1-丙醇	H H H       H—C—C—C—H       OHH H	不反應
2-丙醇	H H H       H—C—C—C—H       H OHH	不反應
異丁醇	H <sub>3</sub> C — С — С — ОН       СН <sub>3</sub>	不反應
1,3 丙二醇	H H H       H—C—C—C—H       OHH OH	反應
丙三醇	Н Н Н         Н—С—С—С—Н       ОНОНОН	反應
戊五醇	Н Н Н Н           Н—С—С—С—С—С—Н           ОНОНОНОНОН	反應
己六醇	Н Н Н Н Н Н-С-С-С-С-С-С-Н П П П П П ОНОНОНОНОНОН	反應
2,3-dimethyl cyclohexanol	ОН	不反應
3-Hexanol	НО	不反應

2,6-dimethyl cyclohexanol	OH	不反應
Furfuryl alcohol	О	不反應
Acetol	HOO	反應
Acetoin	ООН	反應
Tetrahydrofulfuryl alcohol	О	反應
4-hydroxy-2-butanone	НО	不反應

#### 結果:

(1)含有-OH官能基上表所列的化合物中,其中若沒有拉電子基,則一元醇均不反應(含一級醇、二級醇),包含本實驗中使用的甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、異丁醇、2,3-dimethyl、3-Hexanol、2,6-dimethyl cyclohexanol(除了 acetoin之外),無法呈現藍瓶反應。但 acetoin、acetol、Tetrahydrofulfuryl alcohol 卻可以呈現效果佳的藍瓶反應,從結構上來看提供了我們一個很重要的訊息----R-OH官能基旁邊多了一個拉電子基,可以使-OH官能基進行氧化反應,而且是效果佳的藍瓶

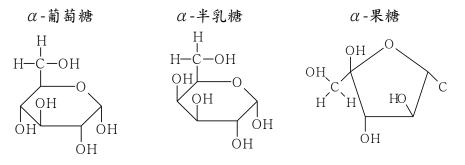
反應。但是 Furfuryl alcohol OH 及 4-hydroxy-2-butanone HO 卻 沒有這樣的現象,我們推論的結果是 Furfuryl alcohol 上有 $\pi$  鍵降低了其拉電子的能力。而 4-hydroxy-2-butanone 是上的"酮"拉電子較弱且與"羥基"的距離較遠,所造成的結果。

(2)含有多元醇的化合物中乙二醇、1,3 丙二醇、丙三醇、戊五醇、己六醇 均呈現藍瓶反應,但反應的速率不同。其中丙三醇反應速率稍快,其次是戊五醇、 己六醇,最慢是乙二醇。 另外我們亦以分子的結構仔細推究其原因,可以發現多元醇中-OH 均是相鄰的位置,且-OH 本身也是拉電子基,而-OH 之間亦會產生氫鍵,是故丙三醇、戊五醇、己六醇雖亦能進行藍瓶反應,但反應速率上明顯緩慢很多。

且以戊五醇、己六醇而言,其分子式與葡萄糖的分子結構(直鏈式結構)更相似。其結構相較如下:

以此推論,葡萄糖上的羥基亦有可能氧化而產生藍瓶現象。

(3) 而在水溶液中大部分的單糖是以環狀結構存在(以α結構而言),其結構如下:



在進行本實驗時,就已發現除葡萄糖外,半乳糖及果糖亦均能產生藍瓶反應。 就以其分子的環狀結構作為討論,發現:

- ①半縮醛基先進行氧化反應
- ②-OH 仍會繼續氧化,使藍瓶反應的時間上會比較久。

(4) 以 Tetrahydrofulfuryl alcohol 及戊五醇與 α-葡萄糖作比較及推論:

#### 結果說明如下:

① Tetrahydrofulfuryl alcohol 有藍瓶反應,表示其環上的"醚"(-O-)是拉電子基使"羥基"發生氧化;亦表示 $\alpha$ -葡萄糖半縮醛基旁邊的"羥基"亦有機會發生氧化。另由本氏液證明 $\alpha$ -葡萄糖半縮醛基是會參與反應的。由上述的本氏液實驗及Tetrahydrofulfuryl alcohol 有藍瓶反應,可間接推論得知: $\alpha$ -葡萄糖有兩處的官能基,最有機會最先氧化而產生藍瓶現象:一是環上的半縮醛基,另一是環上半縮醛基旁邊的"羥基"。

②丙三醇、戊五醇及己六醇有藍瓶反應,表示其上的"某一羥基"有發生氧化,但速率較慢。這也是葡萄糖在本氏液實驗中證明-----"半縮醛基"已經反應結束後,葡萄糖仍呈現了藍瓶反應。這也是葡萄糖可以連續反應多次的主要原因。

(5) 另外氫鍵造成的影響在本實驗中暫時無法量化求出,以及哪一個位置的 輕基先進行氧化,則需要更精密的儀器才可偵測。

#### 3. 分光度計吸收度實驗

每3分鐘進行分光度計的吸收度實驗:以 Micropipette 吸取 1ml 的混合液,調其 pH 值約7,並加入 1ml 本氏液,最後加入蒸餾水使總體積為 10ml,測其吸收度 (波長 560nm)。發現吸收度一直下降,表示其半縮醛基一直減少,約81分鐘後

吸收度不再改變,曲線趨於水平,表示半縮醛基已經反應完畢。而又繼續進行藍 瓶反應,當一搖動試管時,顏色亦有變化,但反應速率已經變慢,測其溶氧量仍 繼續下降,也表示其上的羥基發生氧化,反應的速率也較緩和。

## 捌、 結論

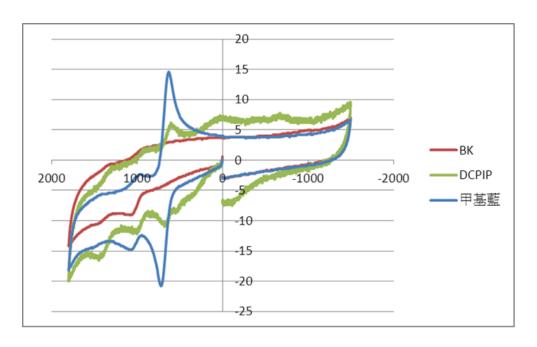
- 一、從實驗中得知:藍瓶反應是一不可逆反應。每一搖動錐形瓶時,瓶內空氣中的 O2 便參與反應,溶液呈藍色又褪色,表示所加進去的單糖或其他的反應物已經開始氧化,使亞甲藍或 DCPIP 從氧化態藍色,又瞬間得電子成還原態而變為無色。當所加進去的單糖或其他的反應物已經反應而氧化完畢,造成藍瓶反應最後會終止。
- 二、本實驗中發現葡萄糖、半乳糖及果糖,可以反覆產生藍瓶反應的連續次數及時間均比其他的化合物久。經本實驗中的實驗推論:是因為其上的幾個官能 基均有機會繼續反應而持續氧化,所以可以多次的連續進行而反應。
- 三、本實驗非可逆反應的幾個重要原因:
  - 1.溶氧電極去偵測水溶液中的氧氣含量,得到氧氣的濃度一直下降,氧氣是有 參與反應的。另外在氮氣的系統下,則不會有藍瓶現象發生。
  - 2.由本氏液去偵測葡萄糖的剩餘含量,確知葡萄糖的半縮醛基會參與反應。
  - 3.本實驗中所列化合物,只要會呈現藍瓶現象的,最後這個現象都會終止。
- 四、本實驗所有的合物中,會產生藍瓶反應的,主要是官能基----- "醛基"及 "經基"因 " 因可氧化,所以均有機會產生藍瓶反應。但有另一個重要的條件是:其 相鄰或附近的位置上必須要有一個拉電子基存在,才會使相鄰的 " 醛基"及 " 經基 " 有條件的氧化。拉電子基的位置近其反應速率會較快,例如:

; 而拉雷子基的位置遠, 則觀察不到藍瓶現象, 例如:

五、大部分生物染劑皆不進行藍瓶反應,如甲基紫(龍膽紫)及甲基藍為不可逆,即變色後再行搖晃不再變色,表示在藍瓶反應的條件下其氧化後,但無法獲得電子而還原變色,在本實驗中可測得 $\mathbf{E}_{ox}^o$ 無法測得 $\mathbf{E}_{red}^o$ 或者其 $\mathbf{E}_{red}^o$ 過高。惟

DCPIP 與亞甲藍一樣,靜置變色後,再進行搖晃又會變色,且可重複進行。

下圖中,可看出 DCPIP 可測得  $\mathbf{E}^o_{ox}$  及  $\mathbf{E}^e_{red}$  ,但甲基藍只測得  $\mathbf{E}^o_{ox}$  無法測得  $\mathbf{E}^o_{red}$  。



#### 六、本實驗反應機制的推測:

#### 1.強鹼下:

- (1)OH-去抓 DCPIP 上的"H",在 O2下 DCPIP 氧化失電子成氧化態(藍色)。
- (2)OH 同時去抓葡萄糖羥基上的"H",在 O2 下同時進行氧化。
  - 2.葡萄糖氧化失去大量的電子,並在水溶液中藉由碰撞,而將電子轉移給氧化態的 DCPIP 或亞甲藍,當 DCPIP 或亞甲藍一得電子馬上又呈現還原態(無色)。
  - $E^o_{ox} \mathcal{A}^{E^o_{red}}$  的大小會是藍瓶反應可否成功的重要因素。

	$\mathrm{E}_{ox}^{o}$	${ m E}^o_{red}$
亞甲藍	0.01	0.53
DCPIP	0.13	0.56
甲基紫	1.153	1.013
甲基藍	1.235	X

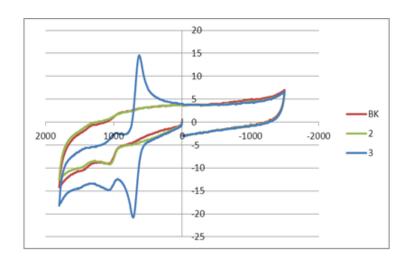
(X 表實驗中,目前實驗偵測不到)

# 玖、 参考資料及其他

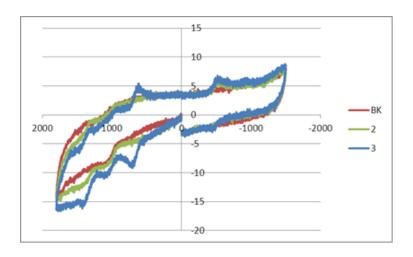
- 一、 http://zh.wikipedia.org/zh-tw/ 維基百科
- 二、中國大百科全書/化學 I / P.478/還原.還原劑.還原顏料
- 三、大美百科全書/23/ P.166/氧化還原
- 四、http://pckchem.ncue.edu.tw/laboratory/chemdemo/84/8424032/藍瓶反應.htm
- 五、http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene\_blue 甲基藍本身結構
- 六、http://www.deliabw.edu.hk/klip/uit/Redox.htm
- t、http://home.kimo.com.tw/pj8559/a/a008403.htm
- 八、第 48 屆中小學科學展覽會高中組化學科/作品編號 040214/搖哩!搖勒!變色水

# 壹拾、 附錄

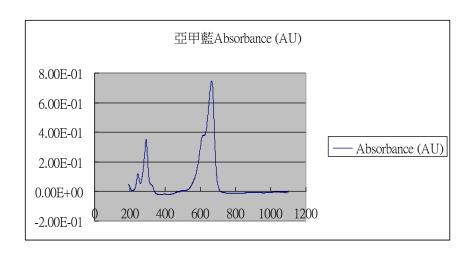
## 一、甲基藍的 CV 圖



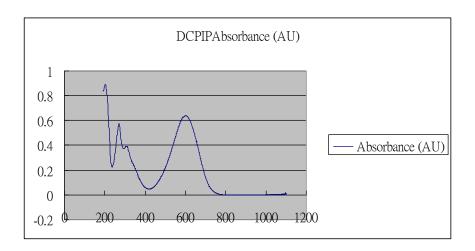
# 二、甲基紫的 CV 圖



三、亞甲藍的 uv 吸收圖



## 四、DCPIP 的 uv 吸收圖



## 評語

本作品由亞甲藍之藍瓶反應,衍生出類似結構之 DCPIP(=氣靛酚)具有與亞甲藍相似之藍瓶反應特性。除了測試產生藍瓶反應之糖類外,作者設計一系列含醛基或醇基小分子化合物與 DCPIP 反應,結果發現簡單之甲醛或丙醛無法反應,而單醇類也無反應,但多醇或鄰位酮醇則可產生藍色反應,這是有趣的結果。作者也測量亞甲藍及 DCPIP 具相近之氧化還原電位,及相近之可見光吸收區。實驗結果豐富,並提出藍瓶反應之化合物之必要條件,但多醇類或酮醇反應變化則未探討。