

B R 反応における新しい振動の発見 ～指示薬が与える影響～

静岡市立高等学校 科学探究科 3 年

袴田彩仁 杉森仁奏 杉山伊吹

1. 研究目的

BR 反応で指示薬として使われるデンプンの役割や反応系で発生する H^+ の効果などを探る手がかりを求め、溶液に新たな指示薬を入れる実験を行った。指示薬が振動に及ぼす効果を探ることで BR 反応の反応機構の解明を目指した。

	reagents	mmol	mol/L	mL
A	KIO ₃	4.4	2.0×10^{-1}	22
	H ₂ SO ₄	1.2	5.6×10^{-2}	
B	H ₂ O ₂	76	3.8	20
C	CH ₂ (COOH) ₂	3.1	3.1×10^{-1}	10
D	MnSO ₄	0.7	7.0×10^{-2}	10
E	starch	—	1 %	2.0
	indicators	1.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	0.2

表 1 使用した試薬

2. BR 反応の測定方法

表 1 の試薬を A、C、D、E の順に試験管に加え、マグネティックスターラー（350 回転/分）で攪拌しながらさらに B を加え、溶液の電圧、色の変化を測定した。図 1 中の①は電圧測定器（T&D MCR-4 V）、②は電極（Pt、Pt）である。試験管の脇から③の白色 LED ライト（黄色または青色セロハンを被せた）を照射し、透過光を④のカラーセンサ（レゴマインドストーム EV3）で検知して溶液の色の変化を数値化した。電圧、光のデータはともに⑤の PC で管理した。反応溶液の電圧の振動だけでなく色の振動も同時に測定する方法は他に例のない新しい実験方法である。なお、電極には Pt（BAS、カウンター電極 5.7 cm）を用い、実験 2 のみグラッシーカーボン（BAS、サイクリックボルタンメトリー測定用）電極をマイナス端子に接続した。

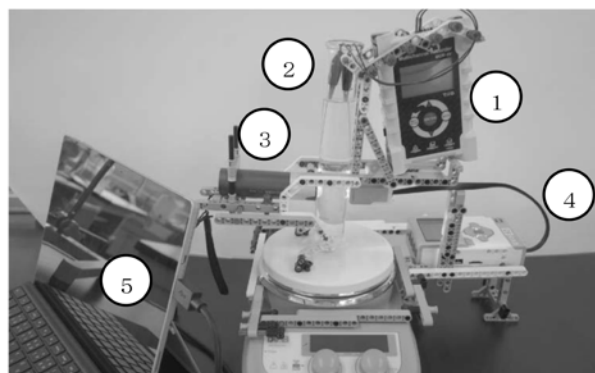


図 1 測定装置

3. 実験

<実験 1>

(1) 目的

開発した装置が、BR 反応の色と電圧の振動を正しく測定するか確認する。

(2) 実験方法

表 1 の試薬（指示薬 E にデンプン）を用い、図 1 の装置で測定した。なお測定は 5 回行った。

(3) 結果

色と電圧の振動がきれいに同調したグラフを描いた（図 2）ことから、図 1 の装置は正しく BR 反応の挙動を捉えたと判断した。振動時間は約 4 分間、振動回数は 20 回であり、これを「基本の BR 反応」の結果とした。

(4) 考察

指示薬のデンプンを入れなくても BR 反応が進

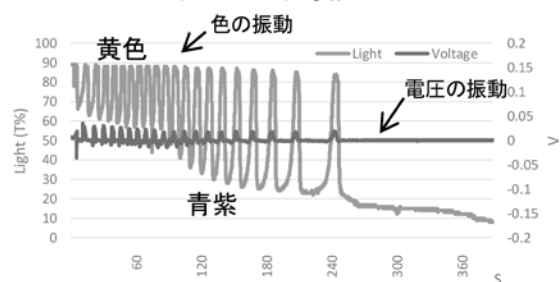


図 2 General BR reaction

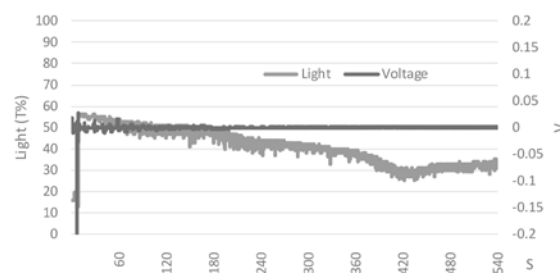


図 3 General BR reaction without starch

むか対照実験をしたところ、色の振動のみならず、電圧の振動もほとんど見られない結果が得られた(図3)。BR 反応におけるデンプンは、指示薬としてヨウ素デンプン反応の青紫色を発色させるだけで無く、振動反応そのものを誘起する重要な役割を果たしている可能性が高い。

<実験2>

(1) 目的

文献には5種類の反応が組み合わさって振動が生じると予想されており^①、その化学反応式の両辺で H^+ が増減する様子が見られることから、酸塩基指示薬である BTB をデンプンの代わりに添加し、この指示薬に由来する色の変化が見られるか、そして振動反応が観測されるか確認する。

(2) 実験方法

表1のA~Dに、デンプンの代わりに BTB 溶液 ($8.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) $200 \mu\text{L}$ を添加し、混合して反応させた。なお、この実験では図1に示す①電圧測定器のプラス端子に Pt を、マイナス端子に C (カーボン) を用いた。また、pH メーターを取り付けて反応溶液の pH 変化もモニターした。

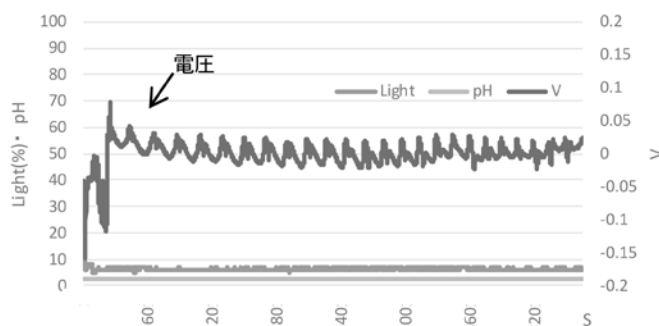


図4 Adding BTB without starch

(3) 結果

pH は7から変化しなかったので色の振動は見られなかった。しかし電圧の振動が現れ、しかも7分以上も続いた。実験1の結果(図3)から、電圧の振動は発現しないことを予想していたが振動が現れ、さらに、電圧の振動のそれぞれのピークの上部に分裂波が生じる新しい振動も発見した。

(4) 考察

BR 反応におけるヨウ素の供給源である KIO_3 4.4 mmol (表1) に対し、添加した BTB は $1.7 \times 10^{-4} \text{ mmol}$ にすぎない。こんなに少量の BTB が BR 反応を促進したのはとても興味深いことである。振動時間の伸長に加えて電圧に分裂波を生じさせたのは、BTB 自身が BR 反応の系の中の何かによって酸化還元され、同じく酸化還元反応である BR 反応に影響を与えたからではないだろうか。そこで、BTB の酸化還元のされやすさを把握するために BTB の CV (サイクリックボルタンメトリー) を測定したところ、 490 mV 付近にピークが見られたことから BTB は比較的容易に酸化される物質であることがわかった。しかし、BTB の添加により振動時間が伸長した原因は依然不明であった。そこで、「酸化還元されやすい物質の添加が BR 反応の振動時間を伸長する」と仮説を立て、実験3を実施した。

<実験3>

(1) 目的

酸化還元されやすい物質の添加が BR 反応の振動時間を伸長するか確かめる。

(2) 実験方法

表1のA~Dに、高い酸化還元活性を示す物質として知られる $K_3[Fe(CN)_6]$ ($5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 水溶液 $200 \mu\text{L}$) をデンプンの代わりに添加して BR 反応を測定した。なお測定は5回行った。

(3) 結果

黄色、淡黄色の振動を繰り返し、振動時間は17分、振動回数は121回に伸びた(図5)。BTB を添加した場合(図4)よりさらに振動が伸長し、図2の「基本の BR 反応」の振動時間、振動回数を大きく上回る振動が発現した。

(4) 考察

実験2の考察で立てた仮説は正しく、酸化還元されやすい指示薬の添加はBR反応に大きな影響を与えることが分かった。実験2と同様に興味深いのは、ヨウ素の供給源である KIO_3 4.4 mmol (表1) に対し $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は 1.0×10^{-3} mmol しか存在しないことである。 KIO_3 の1/1000程度しか存在しない $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ がどのようにBR反応に影響を与えるのか。 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ と $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の間で酸化還元反応が起こり、これがBR反応に影響を与えている

と仮説を立て、デンプンの代わりに $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (5.0×10^{-3} mol/L 水溶液 200 μL) を添加してBR反応を測定したところ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を添加した時とほぼ同様の振動が見られた。これにより、2つの錯体の間で起こる酸化還元反応がBR反応に影響を与えていることが裏付けられた。反応物質に比べて指示薬の物質質量が非常に僅かであることから、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ がBR反応における触媒として機能している可能性があり、この仮説を検討するために、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度を変化させてBR反応を測定した。 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ が触媒的に関与しているのであれば、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度が変化しても振動回数等は変わらない、と予想したが、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度が濃くなるにつれて振動回数と振動時間が有意に増加し、振動の周期時間が短くなる傾向が見られた。振動回数等に $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度依存性が見られたことは、この錯体の働きが触媒的ではなく、BR反応の系に直接的に関わっていることを示唆している。水溶液中の何らかの物質と $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ との間で電子の移動が起こり、その頻度が高いほど振動時間を伸長させたのではないだろうか。酸化還元活性な物質の添加により、 I^- と I_2 の間の酸化還元反応が効果的に促され、振動反応の伸長につながったと考えられる。

実験1の結果からは、酸化還元活性ではないデンプンが振動に大きく影響を与えることが既にわかっており、これらの結果は、BR反応の振動に影響を与える要因は複数存在することを示唆している。そこで、実験1の「基本のBR反応」にさらにBTB、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を加えてBR反応を測定した。

<実験4>

(1) 目的

「基本のBR反応」(表1の試薬A~D及びデンプン)にさらに酸化還元活性な指示薬を添加し、振動にどのような影響を与えるか調べる。

(2) 実験方法

基本のBR反応に①実験2と同量のBTB溶液、②実験3と同量の $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液を添加して測定した。なお測定は5回ずつ行った。

(3) 結果

いずれも図2の「基本のBR反応」とは全く異なる、これまでに例を見ない色の濃さの変化を伴うBR反応が発現(図6、7)した。

(4) 考察

酸化還元活性な指示薬が、直接的にBR反応

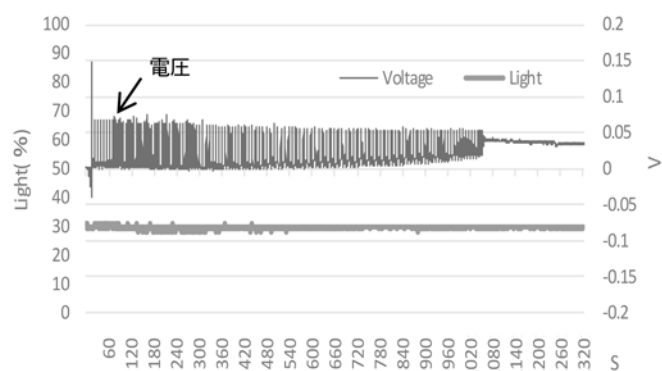


図5 Adding $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ without starch

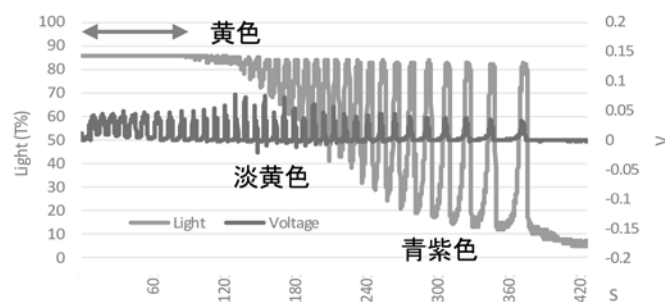


図6 Adding BTB *with* starch

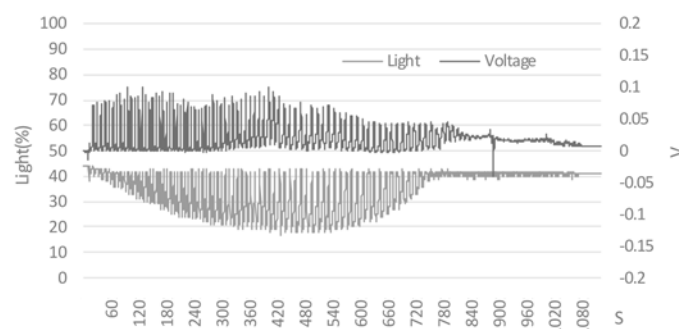


図7 Adding $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ *with* starch

に關与していた。また、指示薬とデンプンが共存している BR 反応（図 6、7）とデンプンが存在しない溶液に指示薬を添加した BR 反応（図 4、5）の比較からは、デンプンは BR 反応における単なる指示薬ではなく、振動反応そのものに大きく關与する物質であることが改めて示唆された。

＜実験 5＞

（1）目的

デンプンの濃度を変えて「基本の BR 反応」を測定し、振動時間等がデンプンの濃度に依存して変化するかどうか確かめる。

（2）実験方法

0.10 %、0.50 %、1.0 %、1.5 % デンプン水溶液を作り、表 1 の A～D に 2.0 mL ずつ添加して BR 反応を測定した。測定は 5 回ずつ行った。

（3）結果

デンプンの濃度が上がるにつれて振動時間と振動周期が長くなり、振動回数も増加した。

（4）考察

BR 反応におけるデンプンは単なる指示薬ではなく、振動に大いに影響を与える物質であることが確認できた。デンプンの存在により、振動を引き起こす何らかの物質が系内に作られ、振動を伸長したと予想できる。

なお、これまでに使用したデンプンはすべて昭和化学製である。参考までに、協和化学、和光化学製のデンプンと、和光化学製デキストリン用いて基本の BR 反応を測定する実験を行ったところ、図 8 の結果を得た。デキストリンを除くどのメーカー製のデンプンでも同様の振動が見られると予想していたが結果は異なった。メーカーごとにデンプンの分子量が異なり、これが振動に影響を与えた可能性を考えたため、文献⁽⁵⁾を参考に各デンプンの分子量を測定した（表 2）。表 2 と図 8 の結果を対応させると、分子量の違いが振動に影響を与え、分子量が大きいほど振動時間が長くなったと予想された。しかし図 8 では分子量が異なるデンプンを同質量添加しているため、各溶液内に存在するデンプンの粒子数は同一ではないことから、各デンプンの粒子数を同一にして BR 反応に添加する実験を再び行ったところ、図 9 の結果を得た。図 9 には、デンプンの分子量が大きいほど振動時間と振動周期が長くなり、振動回数も増加する傾向が見られる。ただし、この傾向は重合度が 10 から 130 までのデンプンについては顕著に観測されたが、重合度が 2,500 のデンプ

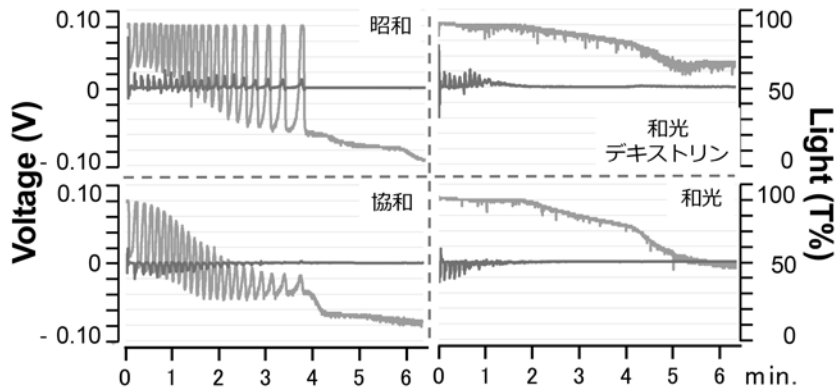


図 8 Comparison of the general BR reactions with 3 kinds of “starch”

	平均分子量	重合度
①昭和化学 starch	2.1×10^4	130
②協和化学 starch	4.1×10^5	2,500
③和光化学 starch	3.9×10^3	24
④和光化学 dextrin	1.9×10^3	10

表 2 各デンプン、デキストリンの平均分子量と重合度

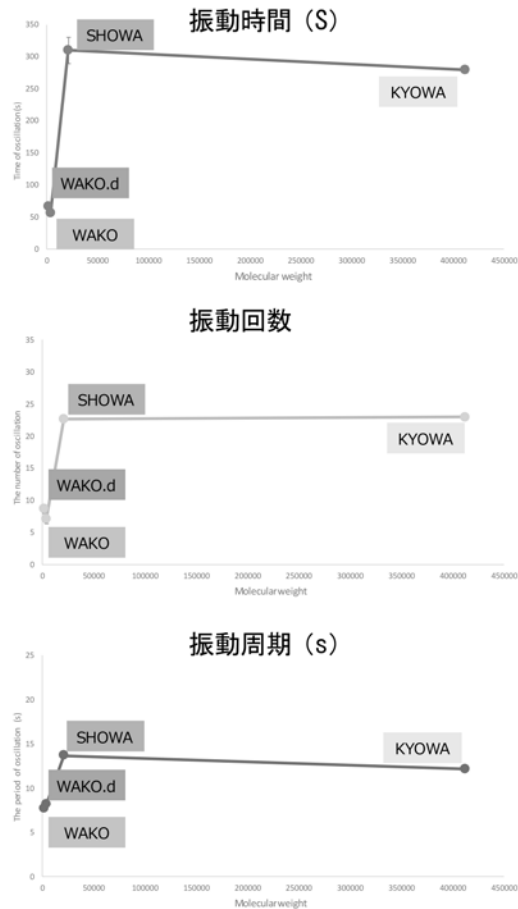


図 9 Adding the same number of moles of starch with different molar weight

ンの数値は 130 のものとほぼ同様のものであった。

各試薬の濃度を変えて (0.1%, 0.5%, 1%, 1.5%) 振動に与える影響についても調べてみた。すると昭和化学製のデンプン (重合度 130) では振動回数等が濃度変化に依存して変化したのに対し、協和化学 (重合度 2,500) と和光化学 (重合度 24) 製のデンプンでは濃度を変化させても振動回数等にほとんど影響を与えないことが分かった。昭和化学製のデンプン程度の分子量、つまり螺旋の長さが BR 反応に最適な条件を作り出しているものと考えられる。

4. 結論

- ① BR 反応におけるデンプンの働きは、ヨウ素デンプン反応の指示薬としての働きだけでなく、BR 反応を引き起こす大事な役割を果たしている。
- ② 酸化還元されやすい指示薬をデンプンの代わりに添加すると、振動時間が伸長し、振動回数も増加する。
- ③ 電圧や色の振動パターンは、添加する指示薬の種類によって変化する。
- ④ デンプンの平均分子量、つまり重合度の違いが振動に大きく関係している。デンプンを構成する螺旋の長さは、振動に何らかの影響を与えている。

反応機構の全容を解明するには至らなかったが、BR 反応の振動現象の解明につながる示唆に富む実験結果を得ることができた。今後は指示薬デンプンの働きに注目し、その螺旋構造が BR 反応に与える影響を調べたい。ヨウ化物イオンとヨウ素の濃度比も測定したいと考えている。考察はさらに複雑になることが予想されるが、開発した測定装置を使って BR 反応の機構の解明につなげたい。

5. 謝辞

本研究を終始熱心にご指導してくださった本校の戸塚滋子先生、本研究を支援頂きました静岡大学の FSS プログラム (未来の科学者養成スクール)、ならびに近藤満教授には大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- (1) <http://yamamoto-akira.org/butsuriya/BRshindou/>
- (2) 教師のための化学実験デモンストレーション 6
- (3) Observing the Effect of Various Amounts of Reagents on the Briggs-Rauscher Reaction: Creating on Instrument for Measuring the Reaction's Oscillation (ノートルダム清心学園)
- (4) The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. 3. A Skeleton Mechanism for Oscillations 1 (Richard M. Noyes Stanley D. Furrow)
- (5) 化学と教育 2015, 63, 228 (矢島博文)