

BR 反応の主役はデンプン！？

静岡市立高等学校 科学探究科 3 年

加藤善大 後藤大貴 小林佳都 大長幸奈

1. 概要

Briggs Rauscher 反応 (BR 反応) は、ヨウ化物イオンとヨウ素が繰り返し生成する振動反応の一種であり、ヨウ素デンプン反応を利用して黄色と濃い青紫色の溶液が繰り返し現れる特徴がある。興味深いのは、通常の BR 反応では振動が 19 回、660 秒継続するのに対し、指示薬であるデンプンを加えないと振動がほとんど現れない (5 回、120 秒) ことである。“指示薬に過ぎない” デンプンが、実は BR 反応における振動の継続に大きな役割を果たしているかと推察できるものの、この事実が記載されている論文は過去に一例しか見当たらず、指示薬デンプンに注目した研究事例はひとつもない。そこで本研究ではデンプンの代わりにグルコースやマルトース、アミロースやアミロペクチンなどの様々な糖を加えて振動を測定し、糖の構造と振動との関係を考察した。さらに、これらの「ヨウ素親和力」についても測定し、振動との関連についても考察した。その結果、デンプンのらせん構造の存在が振動を継続させること、それぞれの糖のヨウ素親和力の違いが振動回数に影響を与えることが分かった。

2. 研究背景

サイエンスショーでよく扱われる BR 反応だが、その反応機構には不明な点が多い²⁾³⁾⁴⁾。反応機構の解明を目的に研究を始めた先輩方は、BR 反応で生じる色と電圧の振動を数値化することに成功し、酸化還元活性な指示薬の添加が振動に影響を与えること、特に、デンプンの代わりにフェリシアン化カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$ を添加すると通常の約 3 倍長く振動が継続することなどについて報告した⁵⁾。指示薬デンプンの働きに注目することを決めた私達だが、最初に取り組んだのは測定方法の改善である。先輩方が開発した測定方法⁵⁾では振動の再現性が低かったことから、まずこれを改良し、改良した測定方法を用いて、指示薬デンプンが BR 反応に与える効果の解明を目指した。

3. 研究目的

指示薬として加えるデンプンが BR 反応の振動継続に与える影響を解明する。

4. BR 反応の振動測定方法【改良版】

図 1 に示す装置を組み、表 1 に示す試薬を A、C、D (D') 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 B を加えた。参考文献⁵⁾では電圧の振動を白金電極で測定していたがこれを Ag/AgCl 参照電極に変更し、データロガー (SPARK, 島津理化) で記録した。色の振動は、試験管の脇から白色 LED ライト (黄色セロハンを被せた) を照射し、透過光をカラーセンサ (レゴマインドストーム EV3) で検知してこれを数値化した。さらに、試験管の底部を氷水で冷却することで参考文献⁵⁾の測定方法による振動の再現性を 60% から 100% に向上させることに成功した。なお測定は 3 回ずつ行い、「基本の BR 反応」で用いる指示薬 D には

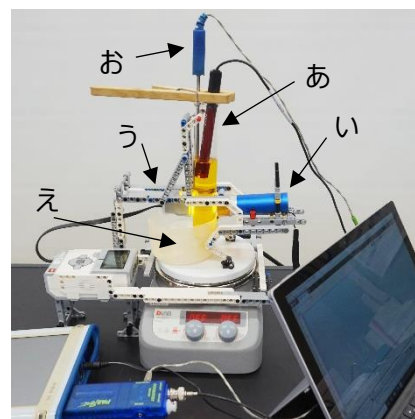


図1 測定装置 あ: Ag/AgCl 参照電極、
い: LED ライト う: カラーセンサ、え: 氷冷
お: 温度センサー

デンプン（昭和化学）を用い、これをアミロース等の様々な糖（D'）に替えて振動を測定した。

5. 実験

5-1 実験 1

(1) 目的

改良した測定方法で「基本の BR 反応」の振動を測定し、新しい基本データを取得する。

(2) 方法

4. に示す方法で、指示薬に 1 %デンプン水溶液を用いて「基本の BR 反応」を測定し、対照実験としてデンプンを加えない場合の振動を測定した。

(3) 結果

図 2 に示すオレンジ色のチャートが色の振動を、緑色のチャートが電圧の振動を表している。デンプン存在下では 19 回、660 秒の振動が現れた（図 2 a）のに対し、デンプンが存在しないと振動は 5 回、120 秒しか継続しなかった（図 2 b）。この結果を基本データとし、これらと実験 2 以降の結果とを比較する。

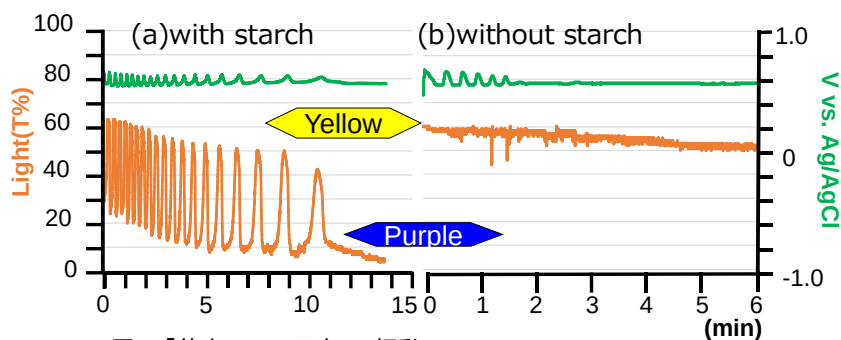


図2 「基本の BR 反応」の振動

(4) 考察

指示薬であるデンプンが無いと振動が継続しないことから、デンプンには BR 反応の振動を継続させる効果があると考えられる。BR 反応において溶液の色が何度も黄色から青紫色に変化する様子は、反応系に生じたヨウ素がデンプンのらせん構造に活発に出入りする様子を想像させる。振動の継続に必要なのはデンプンの「らせん構造」であると仮説を立てて、これを検証するため実験 2 を行った。

5-2 実験 2

(1) 目的

デンプン以外の糖を指示薬として加え、振動が継続されるか調べる。

(2) 仮説

らせん構造を持たない糖を添加しても振動は継続されない。

(3) 方法

デンプンの代わりに、表 2 に示す様々な糖の 1 %水溶液を加えて BR 反応を行った。

(4) 結果

図 3 のように、グルコース(a)、マルトース(b)、ガラクトオリゴ糖(c)、フルクトオリゴ糖(d)、可溶性セルロース(e)では 5 回、120 秒程度の振動が現れたが、これらは図 2 (b)の結果と同じであり、これらの試薬を添加しても振動が継続されないことがわかった。

表1 使用した試薬

	試薬	濃度	体積
A	KIO ₃	0.20 mol/L	22 mL
	H ₂ SO ₄	0.054 mol/L	
B	H ₂ O ₂	3.8 mol/L	20 mL
C	CH ₂ (COOH) ₂	0.15 mol/L	20 mL
	MnSO ₄	0.035 mol/L	
D	デンプン	1 %	2 mL
(D')	アミロース等		

表2 デンプンの代わりに加えた試薬

	試薬	分類	らせん構造
(a)	グルコース	単糖	無
(b)	マルトース	二糖	無
(c)	ガラクトオリゴ糖	オリゴ糖	無
(d)	フルクトオリゴ糖	オリゴ糖	無
(e)	可溶性セルロース	多糖	有
(f)	デキストリン	多糖	有
(g)	馬鈴薯デンプン	多糖	有
(h)	トウモロコシデンプン	多糖	無

一方、デキストリン (f)、馬鈴薯デンプン (g)、トウモロコシデンプン(h)を加えた場合は振動が継続された。

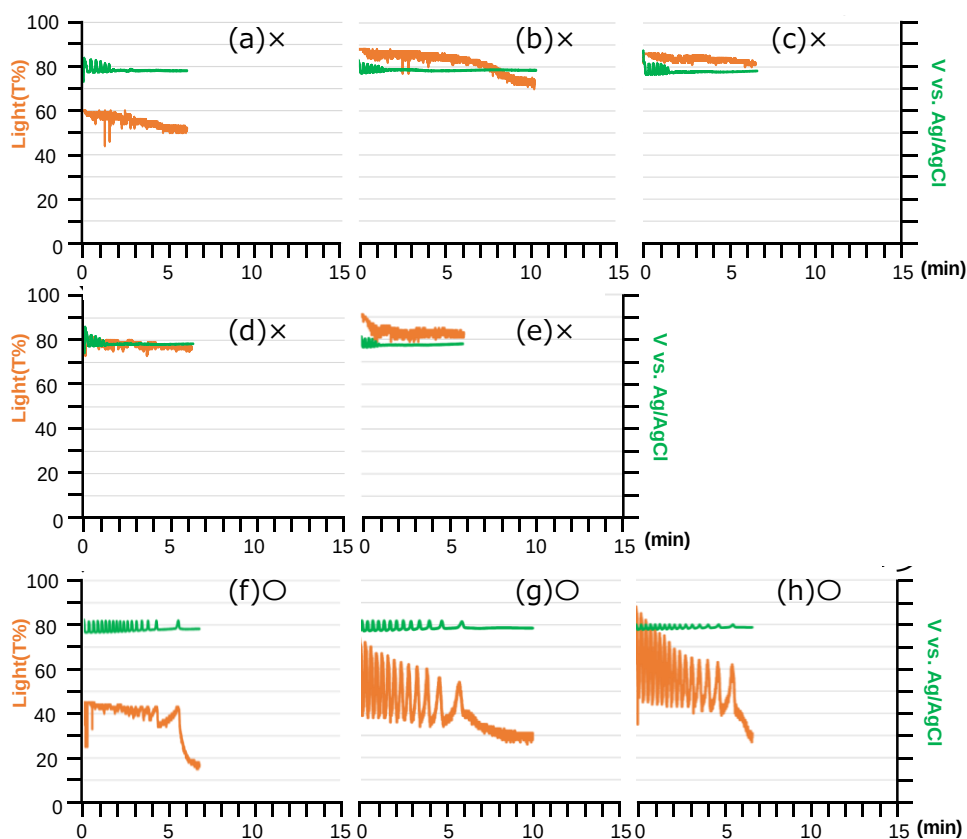


図3 デンプンの代わりに様々な糖を添加して測定した結果
(a)グルコース、(b)マルトース、(c)ガラクトオリゴ糖、(d)フルクトオリゴ糖、(e)可溶性セルロースでは振動が継続せず、(f)デキストリン、(g)馬鈴薯デンプン、(h)トウモロコシデンプンでは振動が継続した

(5) 考察

らせん構造を持たない糖をデンプンの代わりに加えても振動が継続されないことが分かった。これらの結果は、デンプン特有のらせん構造が振動の継続に何らかの影響を与えることを示唆していると言えるだろう。

ここで、デンプンは枝分かれらせん構造を持つアミロペクチンと直鎖らせん構造を持つアミロースの混合物であることに注目した。それぞれの試薬を入手し、どちらの構造が振動により影響を与えるかを調べる実験を続けて行った。

5-3 実験3

(1) 目的

デンプンの主成分であるアミロペクチンとアミロースが、それぞれ振動にどのような影響を与えるか調べる。

(2) 仮説

アミロースよりも分子量が大きいアミロペクチンはアミロースより多くのらせん構造を持つと考え、直鎖らせん構造をとるアミロースよりも、枝分かれ部分を含む多くのらせん構造を持つアミロペクチンの方が多くのヨウ素を取り込むと予想した。アミロペクチンを添加した時の方が、アミロースを添加した時よりも振動が継続されると仮説を立てた。

(3) 方法

デンプンの代わりにアミロースまたはアミロペクチンの1%水溶液を加えてBR反応を行っ

た。

(4) 結果

アミロースを加えた場合は19回、600秒の振動が現れ(図4a)、アミロペクチンを加えた場合は16回、540秒(図4b)の振動が現れ、アミロースよりも常に少ない振動を示した。また、アミロペクチンを加えた

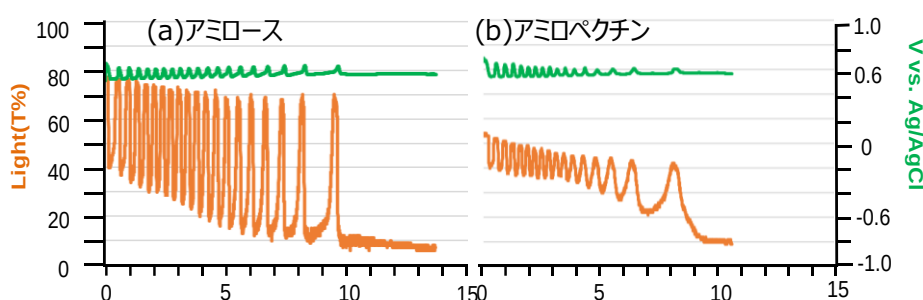


図4 (a)アミロース、(b)アミロペクチンを加えた場合の結果 (a)の振動は「基本のBR反応(図1(a))」の振動によく似ている

時の色の振動の振幅は常にアミロースの振幅より小さく、何度測定してもこの違いが生じた。

(5) 考察

予想に反し、アミロペクチンよりアミロースの振動回数の方が多かった。また、アミロースの振動回数は「基本のBR反応(図2a)」と同じ19回であるのに対し、アミロペクチンの振動回数は「基本のBR反応(図2a)」より少なかった。(2)で述べた仮説に加え一般的に“デンプン”に含まれるアミロペクチンとアミロースの割合はおおよそ8:2である⁶⁾ことから、振動に影響を与えているのはアミロペクチンであろうと予想していただけに、この結果は意外であった。デンプン中の含有量も少ないアミロースの結果が「基本のBR反応」とよく似ていたことは、アミロペクチンの枝分かれらせん構造部分ではなく、アミロースの直鎖らせん構造部分こそが振動に影響を与えると考えることができる。

ここで文献調査⁶⁾をしたところ、アミロペクチンにはヨウ素が入りづらいこと、アミロペクチンよりもアミロースの方がよりヨウ素と複合体を作りやすいことがわかった。これを受け、アミロースとアミロペクチンのヨウ素との親和性の違いが振動回数に影響を与えているのではないかと考え、それぞれの「ヨウ素親和力」を測定する実験を行った。

5-4 実験4

(1) 目的

実験1で使用したデンプン、実験3で使用したアミロペクチン、アミロースの「ヨウ素親和力」を測定し、振動回数との関係性を探る。なお、ヨウ素親和力とは「100mgの試料に結合できるヨウ素量(mg)のこと」である。

(2) 仮説

実験1、実験3においてともに振動回数が19回だったデンプンとアミロースのヨウ素親和力は等しく、これらよりも振動回数が少なかったアミロペクチンのヨウ素親和力はデンプン、アミロースよりも小さい。

(3) 方法

文献⁶⁾を参考に図5に示す装置を組み、「電流滴定法」を用いてヨウ素親和力を測定した。

- ① アミロースB(ナカライテスク) 10mg、アミロペクチン(和光純薬) 40mg、デンプン(昭和化学) 40mgを少量の0.50mol/L KOH aq.に溶かした。

- ② ビーカーを3つ用意し、それぞれに0.50mol/L KI aq. 5mLと1.0mol/L HCl aq. 10mLを加え、それぞれに①を溶かした。

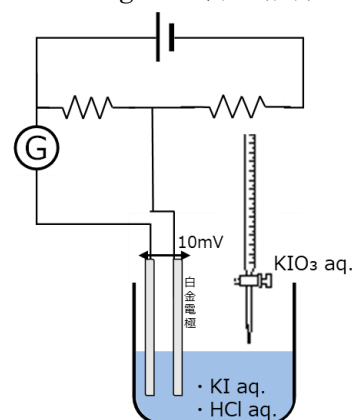


図5 「ヨウ素親和力」測定図

- ③ ②の水溶液に、可変抵抗器を用いて約 10mV の電圧をかけた。
- ④ ③に $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ヨウ素酸カリウム水溶液 0.20 mL を 2 分ごとに加え、電流の値を測定した。ヨウ素酸カリウム水溶液の滴下量と電流値から終点を求め、この値をもとに、それぞれの試料 100mg あたりのヨウ素親和力を算出した。

(4) 結果

予想に反し、アミロースのヨウ素親和力が最も大きくなった（表 3）。

(5) 考察

アミロペクチンのヨウ素親和力はアミロースの 0.054 倍、デンプンの 0.238 倍と小さく、アミロペクチンの枝分かれ構造にはヨウ素が入りづらいことを確認することができた。一方、同じ振動回数を示したデンプンとアミロースが異なるヨウ素親和力を示したのは予想外の結果であった。実験 4 の結果だけでヨウ素親和力と振動回数との関係性を考察することは難しいと判断し、デンプンとアミロペクチンについて、追加実験を計画することにした。

表3 ヨウ素親和力の測定結果

試薬	メーカー	ヨウ素親和力 I ₂ mg/試料 100 mg
デンプン	昭和化学	2.44
アミロペクチン	和光純薬	0.58
アミロース B	ナカライテスク	10.81

5-5 実験 5

(1) 目的

表 3 をもとに 1 % アミロペクチン aq. 2 mL が取り込むことできるヨウ素量を計算し、これと同量のヨウ素を取り込むことできる水溶液をデンプン用いて調整し（「擬似アミロペクチン水溶液」と呼ぶ）、これを BR 反応に加えて振動を測定する。

(2) 仮説

異なるヨウ素親和力を示す試薬であっても、取り込むヨウ素量が等しくなるように水溶液の濃度を調整すれば、BR 反応における振動回数を等しくすることができる。

(3) 方法

アミロペクチンのヨウ素親和力はデンプンの 0.238 倍であった（表 3）ことから、デンプン（昭和化学）濃度を 1 % から 0.238 % に減らした「擬似アミロペクチン水溶液」を調製し、いずれも 2mL を表 1 の A,B,C に添加して振動を測定した。

(4) 結果

図 6 のとおり、擬似アミロペクチンでは 16 回、360 秒の振動が現れ（図 6 a）、これはアミロペクチン（図 6 b）と同じ振動回数であった。

(5) 考察

添加するデンプン（昭和化学）水溶液とアミロペクチン水溶液中について、両者を取り込む

ヨウ素量が等しくなるように意図的に濃度を調節することで、BR 反応における振動回数を等しくさせることに成功した。ヨウ素を捉えることができる物質、即ち「直鎖らせん構造」が水溶液中にどのくらい存在するか、これが振動回数に大きく影響を与えよう。

ここで、改めて実験 1、3 と表 3 の結果を表 4 にまとめた。「ヨウ素親和力の値はヨウ素を取り込むことが出来るらせんの数と関係がある」と仮定した場合、表 4 から、らせんの数と振動回数

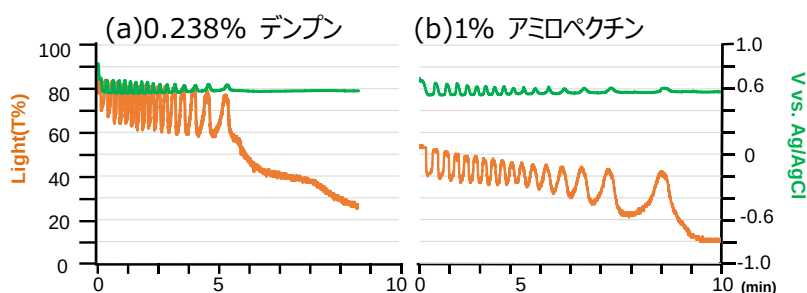


図6 (a)「擬似アミロペクチン」、(b)アミロペクチンを加えた場合の結果
(b)の結果は、図4(b)を再掲した

との間に何らかの関連性を見出すのは難しい。しかし実験5では、直鎖らせん構造が振動回数に大きく影響を与えると考察した。この矛盾は、BR反応で直鎖らせん構造に取り込まれるヨウ素量には上限があることを示唆し

ていると言えないだろうか。反応系中に発生するヨウ素のすべてが直鎖らせん構造に取り込まれるのではなく、ある一定割合のヨウ素が直鎖らせん構造に取り込まれることが振動継続の大きな鍵であり、その上限を上回る数のらせん構造がデンプンに存在しても実際はヨウ素を取り込まず、振動回数に影響を与えないことを示唆しているのではないかと考えている。

表4 振動回数とヨウ素親和力との関係

振動回数		ヨウ素親和力 I ₂ mg/試料 100 mg	
デンプン	アミロース	デンプン	アミロース
19回	19回	10.81	2.44

6. 結論

BR反応に欠かせないのはデンプンに含まれるアミロースの直鎖らせん構造であり、ここにヨウ素が取り込まれ、再び放出される過程こそがBR反応の振動継続の要であることが考えられる。BR反応においてデンプンは、ヨウ素の発生を確認したり、色の変化を見て楽しんだりするために加えられる指示薬と言うよりは、その存在なくしては振動が継続されない鍵物質であり、文字通りの「主役」であると結論づける。

7. 今後の展望

デンプンが取り込むヨウ素量と振動回数との関係に注目した実験5を継続したい。今回は0.238%デンプン水溶液についてしか測定しなかったが、この濃度を小刻みに変化させて振動を測定することで、実験5の考察で述べた「上限」に関する何らかの知見を得ることができるのではないかと考えている。反応系中にどのくらいヨウ素が生じているかについても測定したい。また、ヨウ素がアミロース鎖に取り込まれた後に放出される過程にも注目している。ヨウ素を包接することができるデンプン以外の物質を探し、これをBR反応に添加しても振動が継続されるか否かについても試してみたい。

8. 謝辞

本研究にご助言くださった静岡大学理学部 近藤 満先生に心より感謝申し上げます。

9. 参考文献

- 1) 福永勝則 “化学と教育” 日本化学会 1988, 36, 296
- 2) S.D.Furrow and R.M.Noyes, J. Am. Chem. Soc., 104, 38 (1982)
- 3) S.D.Furrow and R.M.Noyes, J. Am. Chem. Soc., 104, 42 (1982)
- 4) 山本 明 [物理屋さん] <http://yamamoto-akira.org/butsuriya/BRshindou/>
- 5) 静岡県小・中・高等学校児童生徒 理科学研究発表論文集 2019 年版 高校生の部 p.1
- 6) 二國二郎「澱粉科学ハンドブック」朝倉書店 1977
- 7) 矢島博文 “化学と教育” 日本化学会 2015, 63, 228
- 8) フォトサイエンス化学図録 数研出版 三訂版
- 9) Bassam.Z.Shakhashiri 教師のための化学実験ケミカルデモンストレーション6 丸善株式会社 1997