

PVA で迫る！BR 反応におけるデンプンの本当の役割

静岡市立高等学校

青嶋 妃菜・小田 実来・木村 日鞠・鶴見 梨菜

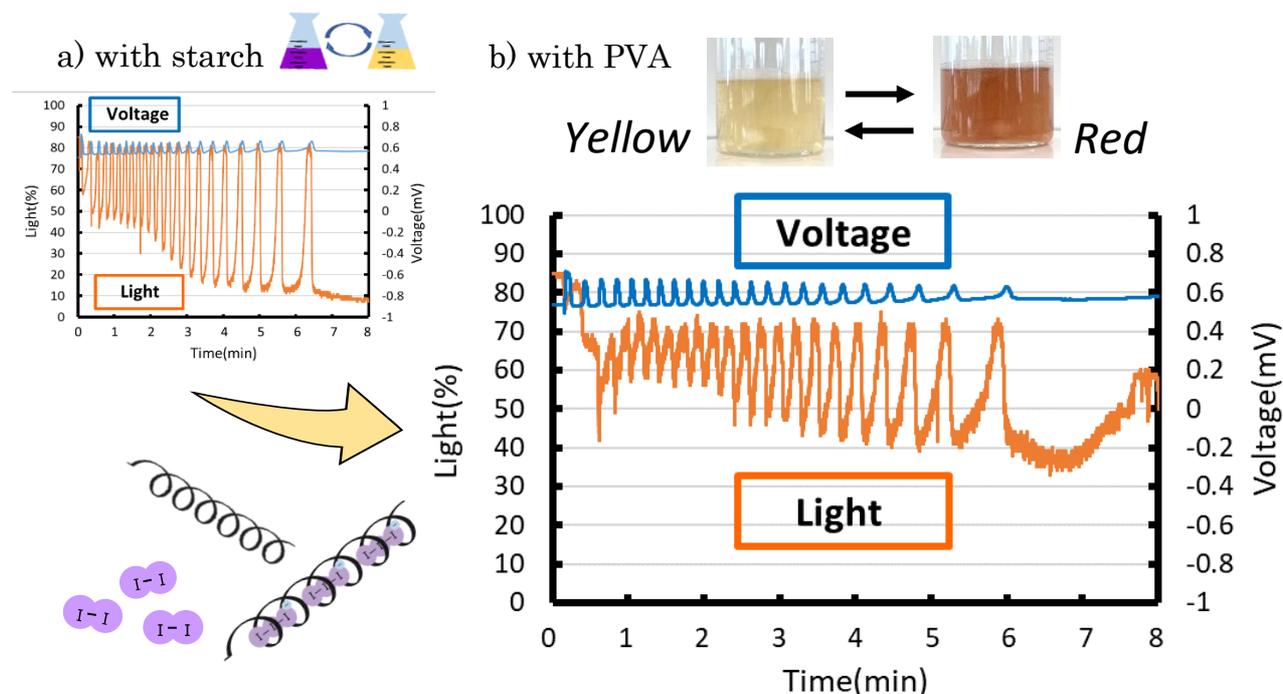
指導教員：戸塚滋子

研究概要

Briggs Rauscher 反応 (BR 反応) は I^- と I_2 が繰り返し生成する振動反応の一種で、 I_3^- または I_5^- をヨウ素デンプン反応により青紫色に呈色させることで、黄色と青紫色の溶液が繰り返し現れると考えられている。しかし、ヨウ素デンプン反応の指示薬として加えるデンプンが実は振動の発現に大きな役割を果たすことはあまり知られておらず、詳細に検討した研究事例も見当たらない。本校では、先行研究により、この反応においてデンプンは必須で、デンプンが存在しないと振動反応が起こらないことを明らかにした。特にデンプンの螺旋骨格が BR 反応の振動の発現に必須で、これは、その骨格内部に反応物質を捕捉する過程が関係していると仮説を立てた。この仮説が正しければ、螺旋骨格を形成する高分子であれば、デンプンでなくとも BR 反応の振動を誘起できると考えられる。

ポリビニルアルコール (PVA) はデンプンと同様の螺旋骨格を形成し、その骨格内部に I_3^- を取り込んでヨウ素呈色反応を示す場合があることが知られている²⁾。本研究では、けん化度や粘度が異なる種々の PVA について、その螺旋骨格の形成とヨウ素呈色反応との関係を明らかにした。さらに、螺旋骨格を形成することが確認された PVA をデンプンの代わりに用いて BR 反応を発現させることに成功した。これは、PVA を利用して成功した振動反応の初の例である。

Oscillations in BR reaction was induced with PVA



It has previously been reported that the presence of starch is necessary for BR reaction, which is the oscillation reaction that produces I_2 and I_3^- repeatedly. In this work, we investigated the iodine-test reaction activities of polyvinyl alcohols (PVAs) with different saponification degrees and found that the PVAs that bear helical structures can induce BR reaction when they are used instead of starch.

1. 背景と目的

ヨウ素デンプン反応は、デンプンの螺旋骨格に I_3^- または I_5^- が捕捉された際に発色すると考えられており³⁾、Briggs Rauscher 反応 (BR 反応) は、この呈色を利用した振動反応として知られる。本校での先行研究により、BR 反応におけるデンプンの役割は単なる指示薬ではなく、本反応に必須であることが示唆された¹⁾。ポリビニルアルコール (PVA) もデンプンと同様の螺旋骨格を形成し、ヨウ素呈色反応を示す場合があることが知られている²⁾。研究概要で述べた仮説が正しければ、PVA を用いても BR 反応を発現させることができると考えられる。そこでまず、洗濯のりとして身近に販売されている PVA をデンプンの代わりに用いて BR 反応の発現を検討したが、実際には何ら振動反応は観測されなかった。この原因を探るために、本研究では、PVA の構造的特徴とヨウ素呈色反応との関係解明、さらには PVA を用いた BR 反応の発現を目的として研究を進めた。

2. 実験方法、結果、考察

2-1. 実験 1 ; PVA の構造的特徴とヨウ素呈色活性の関係

2-1-1. 方法

けん化度と粘度の異なる 8 種類の PVA を用意した (Table 1)。それぞれの PVA ①~⑧水溶液 (3.7%) 5.0 mL に 0.010 mol/L ヨウ素液 200 μ L を加え、ヨウ素呈色反応が現れるかどうかを観察し、それぞれの溶液の吸収スペクトルを測定した。スペクトルの測定には、光路長が 1.0 cm のセル以外に 0.10 cm および 0.20 cm のセルを用いて測定を行ったが、Figs にあるスペクトルの Absorbance は光路長が 1.0 cm のセルを用いた場合に換算して示している。

2-1-2. 結果、考察

PVA①~③は呈色を示さず④~⑧は赤色の呈色を示したことから、主に PVA①~③で見られた 300~350 nm のピークはヨウ素液中の I_3^- に由来し⁴⁾、PVA④~⑧で見られた 500 nm のピークが、 I_3^- が PVA の螺旋構造内に取り込まれた構造 (PVA \cap I_3^-) に由来する吸収であると帰属した。PVA \cap I_3^- が示す 500 nm の吸収強度は PVA のけん化度によって変化し、けん化度が低いほど吸光度が大きくなる傾向があった。一方、粘度による違いは

見られなかった。この結果から、完全けん化体である PVA①~③は螺旋構造をとらず、部分けん化体である PVA⑤~⑧は螺旋構造をとっていることが示唆された。中間けん化体の PVA④は 500 nm 付近に極大吸収が観測されたものの強度が弱く、十分に螺旋構造が生成していないと推定される。

2-2. 実験 2 ; ホウ酸を加えた PVA によるヨウ素呈色反応活性

2-2-1. 方法

PVA の螺旋骨格はホウ酸の添加により強固になる可能性を示唆した文献があったことから^{5,6)}、ホウ酸を加えた PVA では、ヨウ素呈色反応がどのように変化するかを検討した。PVA①~⑧水溶液 (3.7%) 5.0 mL に、ホウ酸水溶液 (4.0%) 1.0 mL、0.010 mol/L ヨウ素液 200 μ L の順に加え、生じた沈殿物

Table 1 試薬 (Kuraray Poval™)

種類	けん化度 (mol %)	粘度 (mPa.s)
①	完全けん化 (98.0-99.0)	3.2-3.8 低
②		25.0-31.0 中
③		54.0-66.0 超高
④	中間けん化 (95.5-96.5)	24.0-30.0 中
⑤	部分けん化 (87.0-89.0)	3.2-3.6 低
⑥		27.0-33.0 中
⑦		40.0-48.0 高
⑧	部分けん化 (79.0-81.0)	29.0-35.0 中

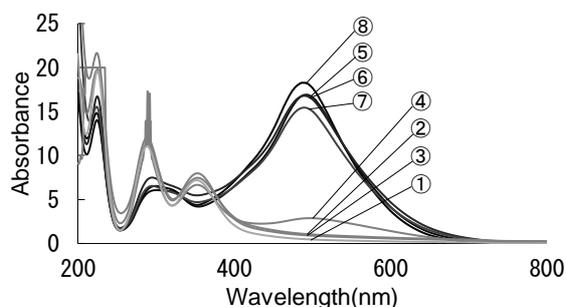


Fig.1 PVA にヨウ素液を加えた水溶液の吸収スペクトル

を 60 °C の湯浴で溶かし、放冷した後に吸収スペクトルを測定した。

2-2-2. 結果、考察

ホウ酸を加えた試料について、加温前の PVA①～③は青色、PVA④～⑧では赤色に呈色し、湯浴で加温中はいずれの試料も黄色に変化した。放冷後、PVA④～⑧は加温前と同様の赤色に戻ったが PVA①～③は元の青色には戻らず、少し青味を帯びた黄色になった。

得られたスペクトル (Fig.2) を Fig.1 のスペクトルと比較すると、PVA④～⑧のヨウ素呈色反応に基づく吸光度が小さくなり、むしろ $PVA \cap I_3^-$ 構造の減少が示唆された。PVA①～③については Fig.1 とほとんど違いが見られず、ホウ酸を加えても螺旋構造が構築されないことがわかった。しかし PVA①～③では湯浴で処理する前に青色に呈色することが確認されている。この青色は、PVA④～⑧でヨウ素呈色反応が起こった場合に現れる 500 nm 付近に吸収をもつ赤色とは異なる色であり、これは、PVA①～③においても、ホウ酸の添加により、 I_3^- を取り込んだ構造を形成できることを示唆している。

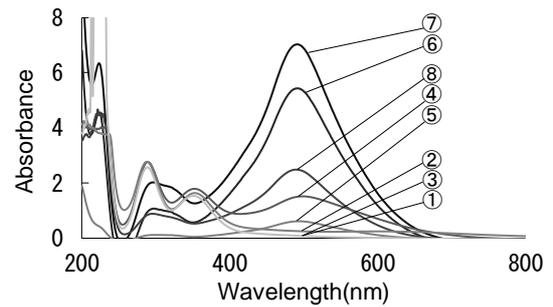


Fig.2 PVA にホウ酸水溶液とヨウ素液を加えた水溶液の吸収スペクトル

2-3. 実験 3 ; ホウ酸の濃度に依存した PVA によるヨウ素呈色反応活性

2-3-1. 方法

実験 2 において、けん化度が高い PVA①～③が、ホウ酸の添加により、青色に呈色する現象が確認された。この現象をより詳細に明らかにするため、ホウ酸を加えても沈殿を生じないという点で取り扱いが容易な PVA①について、ホウ酸の濃度を変化させて実験 2 の手順による呈色実験を行った。

2-3-2. 結果、考察

PVA①にヨウ素液を加え、これに加えるホウ酸の濃度を徐々に高めていくと、水溶液の色は黄色から青色を経て濃青色を呈色した。吸収スペクトルは 500 nm と 650 nm 付近に肩吸収が、700 nm 付近に強い吸収が現れ、ホウ酸の量が多いほど吸光度が増大した。500 nm 付近の吸収は PVA の螺旋骨格に I_3^- が捕捉された $PVA \cap I_3^-$ 構造 によるものと考えられ、より長波長に現れた強い吸収は、ホウ酸により三次元的に連結された、ゼオライトのような PVA-ホウ酸骨格に、 I_3^- が取り込まれた構造をとっていると予想している。

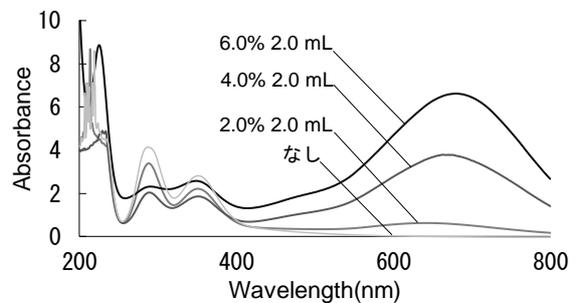


Fig.3 PVA①に異なる濃度のホウ酸水溶液を加え、さらにヨウ素液を加えた水溶液の吸収スペクトル

2-4. 実験 4 ; PVA を用いた BR 反応

2-4-1. 方法

実験 1 から 3 で得られた知見をもとに、PVA①、⑤、⑧ (3.7%)、PVA① (3.7%) 1.0 mL にホウ酸 (4.0%) 1.0 mL を加えた溶液を用意し、これらをデンプンの代わりに 2.0 mL ずつ添加して BR 反応の振動を測定した。なお、試薬 η (Table 2) は A→C→D→B の順に加え、

Table 2 BR 反応に用いた試薬

	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	3.80 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	1.0 %	2.0 mL
(D')	PVA	3.7 %	

振動の測定は文献¹⁾に示す方法を改良して行った。

2-4-2. 結果、考察

PVA①を加えた溶液では、電圧の振動が5回観測されたものの色の振動は観測されなかった (Fig.4)。この挙動は、対照実験として行った BR 反応 (Table 2 の A,B,C だけで行う BR 反応) と同様の結果であることから、螺旋骨格を形成しない PVA①を加えても BR 反応は発現しないことが確認された。また、PVA①にホウ酸を加えて PVA-ホウ酸骨格を生じさせた水溶液を添加しても、Fig.4 と同様に BR 反応は発現しなかった。これは、PVA-ホウ酸骨格にヨウ素が取り込まれる前に、Table 2 に示す試薬 A,B,C が PVA-ホウ酸骨格を破壊してしまったのではないかと考えている。

一方、Fig.1 から螺旋骨格の形成が示唆された PVA⑤と⑧を添加した場合は赤と黄色を繰り返す色の振動が現れ、同調する電圧の振動も見られた (Fig. 5)。振動回数は、PVA⑤は 20 回、PVA⑧は 23 回であり、デンプンを用いた基本的な BR 反応の振動回数 22 回とほぼ同じであった。これらの結果より、BR 反応の発現には“螺旋骨格をもつデンプンや PVA” の存在が不可欠であることが強く支持された。

3. 結論

けん化度や粘度が異なる種々の PVA を用いて、ヨウ素呈色反応の発現を検討した。それらの PVA において、螺旋骨格を形成することが示唆された PVA をデンプンの代わりに用いた場合に、デンプンを用いた場合と同様の BR 反応が発現することを見出した。これらの結果から、BR 反応におけるデンプンの働きは単なる指示薬ではなく、系中に発生するヨウ素の量を調節する包接化合物として重要な役割を担っていることが明らかになった。

4. 今後の課題

PVA のけん化度や粘度、重合度が与える振動時間や振動回数への影響について明らかにしていく。

5. 謝辞

分光スペクトルの測定に便宜を図って下さった静岡大学理学部 近藤 満 教授と PVA を提供頂いた (株) クラレに深く感謝します。

6. 参考文献

- 1) 静岡県小・中・高等学校児童生徒 理科研究発表論文集 2019 年版 高校生の部 p.1
- 2) 竹本喜一 (1978) 「包接化合物の化学」東京化学同人 p.79~81
- 3) 矢島博文, “化学と教育” 日本化学会 2015, 63, 228
- 4) M.Mizuno et al., J. Phys. Chem., 1981, 85, 1789-1794
- 5) 岡田隆之介, 「第 15 回科学の芽」
<https://www.tsukuba.ac.jp/community/students-kagakunome/shyo-list/pdf/2020/j6.pdf>
- 6) M.M.ZWICK, J. Appl. Polym., 1965, 9, pp. 2393-2424
- 7) [物理屋さん] 山本屋本舗 <http://yamamoto-akira.org/butsuriya/BRshindou/>

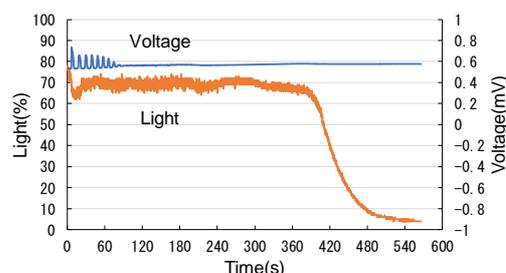


Fig.4 PVA①を加えた時の振動

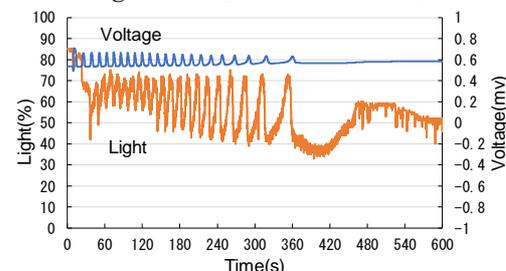


Fig.5 PVA⑧を加えた時の振動