

## アルコール添加による BZ 反応の振動促進

静岡市立高等学校 科学探究科 3 年

加藤颯都 佐藤笑大 樋口晃靖 本間大賀

### 1 概要

Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応は、複数の酸化還元反応が周期的に繰り返される振動反応として知られており<sup>1)</sup>、Ce(IV)錯体、フェロイン $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 、臭素酸カリウム、臭化カリウム、マロン酸、硫酸を混合する BZ 反応では、酸化還元反応による電圧の振動に加えて  $\text{Ce}^{3+}$ (無色) ⇌  $\text{Ce}^{4+}$ (薄黄色) と  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (赤色) ⇌  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ (青色) による色の振動も生じ、濃赤色の水溶液と濃青色の水溶液とが交互に現れる特徴がある (図 1)。溶液の温度変化や試薬の濃度変化が振動に与える影響<sup>2),3)</sup> を調べたり、溶液をシャーレに広げると現れる同心円状の模様注目したりする研究<sup>4)</sup>が知られるが、私達は、BZ 反応の混合溶液 (以下、BZ 溶液と呼ぶ) に別の試薬を添加 (以下、添加物と呼ぶ) する研究に取り組んだ。「還元力を有するヒドロキシ基を持つ試薬」を BZ 溶液に加えると振動周期が短くなる現象を見出し、特に、BZ 反応の還元過程が促進されることを明らかにした。私達の

“基本の BZ 反応”の振動周期 (色の振動の場合、赤→青→赤の振動 1 回に要する時間) は 20 秒だが、“基本の BZ 反応”で添加したイオン交換水 1.0 mL の代わりに 1.0 mol/L メタノール水溶液 1.0 mL を添加すると振動周期は 4 秒に短縮され、さらに条件を整えると振動周期が 2 秒の高速の BZ 反応を作り出すことにも成功した。BZ 反応に添加物を加える研究事例は過去に無く、この方法で振動周期にアプローチした研究も見当たらない。

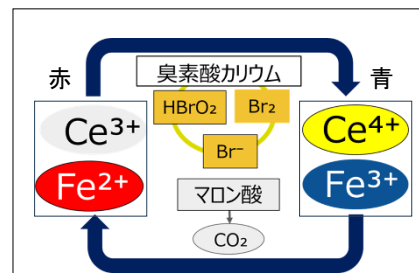


図 1 BZ 反応の振動の仕組み  
 $\text{Ce}^{4+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KBr}$ , マロン酸, 硫酸を混合する BZ 反応の場合

### 2 研究背景

本校では、BZ 反応と同様の振動反応である Briggs-Rauscher(BR)反応に関する課題研究が 2018 年から継続されている。BR 反応は  $\text{I}^-$  と  $\text{I}_2$  が繰り返し生成する振動反応であり、ヨウ素デンプン反応による黄色と青紫色が繰り返し現れる特徴がある。先輩方は、指示薬であるデンプンが実は振動の継続に大きな役割を果たしていることに注目し<sup>5),6)</sup>、昨年度は、デンプンの代わりにポリビニルアルコール (PVA) を添加して振動を誘起させることに成功した。そして、BR 反応の振動継続には「螺旋構造を持つ水溶性高分子」が必要であり、反応中に生じたヨウ素が螺旋構造に出入りする過程が BR 反応の振動継続に必須であることを明らかにした<sup>7)</sup>。

先輩方の研究報告を聞いた私達が BZ 反応に PVA を添加することを思いついたのは、BZ 反応では反応の途中で臭素が発生し、その臭素が PVA と何らかの相互作用をするのではないかと予想したからである。予備実験の際に、螺旋構造を有する PVA を BZ 溶液に添加したところ振動周期が短くなる現象を発見したことから、「螺旋構造を有する物質を BZ 反応に添加すると BZ 反応の振動周期が短くなる」と仮説を立てて研究を開始した。

### 3 研究目標

PVA を BZ 反応に添加すると振動周期が短くなる現象について、この原因を明らかにする。

### 4 実験

#### 4-1 私達の“基本の BZ 反応”の測定

##### (1) 目的

BZ 反応で使用する試薬の濃度と量を決定するとともに電圧の振動を測定する方法を確立し、私達の“基本の BZ 反応 (BZ 溶液にイオン交換水を添加した BZ 反応)”のデータを取得する。

##### (2) 方法

試薬の濃度は参考文献<sup>8)</sup>と同じだが、研究当初、電圧の振動だけでなく溶液の色の振動も追跡することを予定していた私達は、溶液全体の色を薄くすることを目的に参考文献<sup>8)</sup>よりも D (フェロイン) の量を減らし、表 1 に示す量を私達の基本とすることにした。なお、参考文献<sup>8)</sup>では D を A,B,C と同量加えている。

実際には電圧の振動だけを測定し、その測定にあたっては図 2 の装置を組み、表 1 の水溶液を A,B,C,E,D の順に特大試験管に注ぎ、マグネティックスターラー (200 回転/分) で攪拌しながら電圧の振動を測定した。電圧は Ag/AgCl 参照電極を用いて測定し、溶液の水温も常に温度センサーで測定してデータロガー (SPARK, 島津理化) で記録した。なお、BZ 反応の振動は長時間続くため、本研究では、どの実験においても測定時間は試薬投入後の 5 分間に限定し、5 回の振動に要した時間をグラフから読み取って電圧の振動周期を求めた。また、振動は 1 種類につき 5 回ずつ測定した。

##### (3) 結果

E としてイオン交換水 1.0 mL を添加して電圧の振動を測定すると、5 回の振動に 102 秒を要したことがわかった (図 3)。

この結果を受けて私達の“基本の BZ 反応”の振動周期は 20 秒と定めることにし、4-2 以降の実験では、E として様々な添加物を BZ 溶液に加えた場合の振動周期を“基本の BZ 反応”の振動周期と比較することにした。なお、図 3 に示す電圧の振動と溶液の色の振動は綺麗に同調していたことを確認している。

表 1 使用した試薬

|   | 試薬名                                                               | mol/L  | mL    | mmol   |
|---|-------------------------------------------------------------------|--------|-------|--------|
| A | KBrO <sub>3</sub>                                                 | 0.228  | 15    | 3.4    |
| B | KBr                                                               | 0.0588 | 15    | 0.88   |
|   | マロン酸                                                              | 0.223  |       | 3.3    |
| C | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                    | 0.0865 | 15    | 1.3    |
|   | Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> | 0.0124 |       | 0.19   |
| D | フェナントロリン                                                          | 0.0230 | 1.125 | 0.026  |
|   | FeSO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O                            | 0.0083 |       | 0.0093 |
| E | 添加物                                                               | 0.50   | 1.0   | 0.50   |

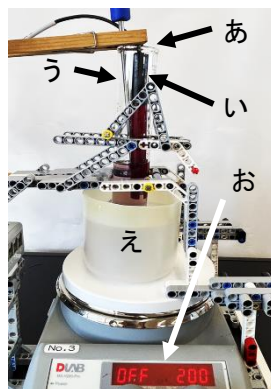


図 2 測定装置

あ: 特大試験管、い: Ag/AgCl 参照電極、う: 温度センサー、え: 40℃湯浴、お: マグネティックスターラー (200rpm)

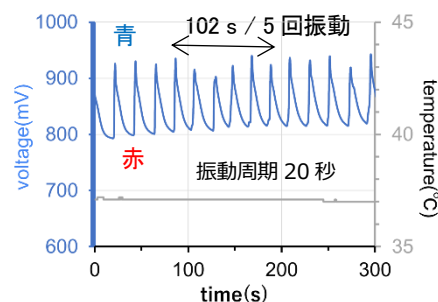


図 3 基本の BZ 反応 (イオン交換水を添加)

#### 4-2 PVA を添加した BZ 反応の検討 - I

##### (1) 目的

BZ 溶液に PVA を添加する BZ 反応を試み、PVA の螺旋構造が振動に与える影響を検討する。

##### (2) 仮説

螺旋構造を有する PVA を添加すると振動周期は短くなるが、螺旋構造を持たない PVA を添加しても振動周期は短くならない。

##### (3) 方法

本校での先行研究<sup>7)</sup>から、鹸化度の低い PVA は螺旋構造をとるが、鹸化度の高い PVA は螺旋構造をとらないことがわかっている。そこで、先行研究において螺旋構造の存在が確認された PVA (クラレ、鹸化度 87~89%) と、螺旋構造が無いことが確認された PVA (クラレ、鹸化度 98~99%) の 3.7%

水溶液を調整し、これらを E（表 1）として BZ 溶液に加えて振動を測定した。

#### (4) 結果

螺旋構造の有無に関わらず、どちらの PVA を添加した場合も振動周期が“基本の BZ 反応”よりも短くなり、いずれも 14 秒の振動周期を示した（図 4）。

#### (5) 考察

(2)に示す仮説を設定したのは、2で前述した予備実験の結果を受けて臭素水と PVA の吸収スペクトルを測定し（図 5）、螺旋構造を持たない PVA を臭素水に加えても臭素水の黄色は変化しないが、螺旋構造を有する PVA を加えると臭素水の色が橙色になる現象（図 5,c）を確認していたからである。先輩方の BR 反応に関する先行研究<sup>7)</sup>では、振動の過程で生じるヨウ素が PVA の螺旋構造に取り込まれる過程が振動継続の鍵であったことから、BZ 反応でも、振動の過程で生じる臭素が PVA の螺旋構造と相互作用し、それが振動に影響を与える可能性を予想していたが、PVA の螺旋構造は BZ 反応の振動に特に影響を与えないことが本実験から明らかになった。PVA の添加によって BZ 反応の振動周期が短くなった（図 4）のは、PVA の、螺旋構造とは異なる別の何かが影響したことが予想される。

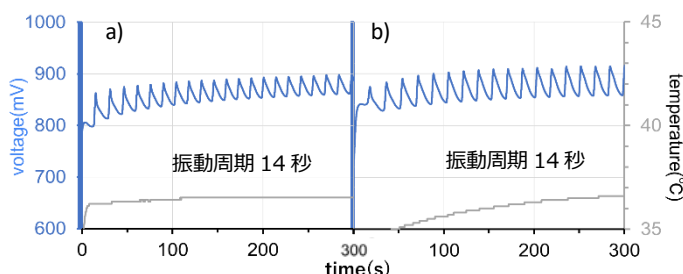


図4 PVA を添加した BZ 反応 a) 鹼化度 87~89%PVA(螺旋構造あり)、b) 鹼化度 98~99%PVA(螺旋構造なし)

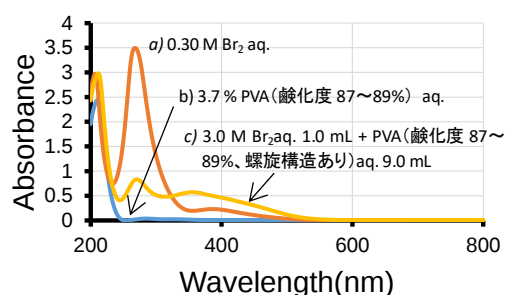


図5 吸収スペクトルの結果 b)と c)では光路長が 1.0 cm のセルを使用した、a)では 0.10 cm のセルを用いたので、図 5 に示す Absorbance は光路長が 1.0 cm のセルを用いた場合に換算した。

### 4-3 PVA を添加した BZ 反応の検討 - II

#### (1) 目的

PVA の濃度変化と振動周期の関係を調査し、PVA の添加が本当に BZ 反応の振動に影響を与えているか否かを確認する。

#### (2) 方法

PVA（鹼化度 87~89%、螺旋構造あり）の 5.0、7.5、10、12.5、15、17.5、20%水溶液を用意し、これらを E（表 1）として BZ 溶液に加えて振動を測定した。なお、この実験に限り、測定は室温下で行った。

#### (3) 結果

PVA の濃度を高くするほど振動周期は短くなった（図 6）。

#### (4) 考察

PVA が振動周期に影響を与えていることが確認された。PVA の濃度上昇とともに増加する螺旋構造の影響は4-2で否定されたため、私達は PVA に存在するヒドロキシ基（以下、OH 基）に注目し、OH 基を有する添加物を BZ 反応に加えると振動にどのような影響が生じるのか調査することにした。

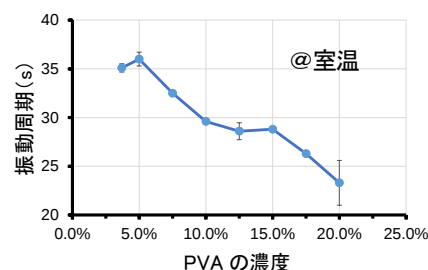


図6 PVA の濃度変化と振動周期との関係

### 4-4 糖類を添加した BZ 反応の検討

#### (1) 目的

OH 基を多く持つ物質として糖を選択し、糖を BZ 反応に添加して振動に与える影響を調査する。

## (2) 予想

糖を添加すると BZ 反応の振動周期は短くなり、OH 基の数が多いほどその効果は高まる。

## (3) 方法

グルコース (単糖)、マルトース (二糖)、スクロース (二糖) の 0.50 mol/L 水溶液と、デンプン (多糖) 1.0 %水溶液を調整し、これらを E (表 1) として BZ 溶液に加えて振動を測定した。

## (4) 結果

デンプンを添加しても振動周期は短くならなかったが (図 7,d)、その他の糖を添加すると振動周期は短くなり、いずれも PVA を添加した場合よりもさらに振動周期が短くなった (図 7)。

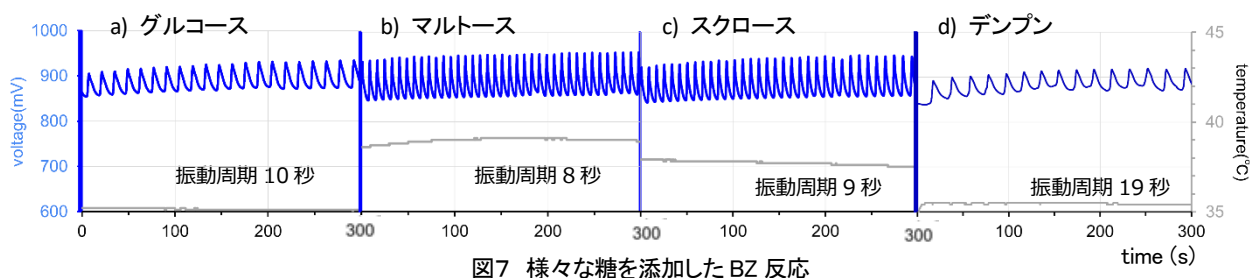


図7 様々な糖を添加した BZ 反応

## (5) 考察

糖が持つ OH 基は振動周期の短縮に影響を与え、しかし、その数の多少は振動周期の短縮に影響を与えないことが明らかになった。4-2、3で見られた PVA の効果は、螺旋構造ではなく PVA の OH 基による効果である可能性が高い。一方、振動周期が短くならなかったデンプンの結果 (図 7,c) はこの考察と矛盾する。これは、デンプンの OH 基がアミロースやアミロペクチンの複雑な立体構造の中に埋もれてしまい、振動短縮に係る物質と OH 基が十分に接触することが出来なかったためではないかと考えている。

## 4-5 アルコールを添加した BZ 反応の検討 - I

### (1) 目的

様々な価数を持つアルコールを BZ 反応に添加し、それらが振動に与える影響を調査する。

### (2) 方法

一価、二価、三価のアルコールとしてメタノール、エチレングリコール、グリセリンを用意し、それぞれの 0.50 mol/L 水溶液を E (表 1) として BZ 溶液に加えて振動を測定した。

### (3) 結果

どんな価数のアルコールを BZ 反応に添加しても振動周期は短くなり (図 8)、図 7 で見られた傾向と同様に、アルコールが持つ OH 基の数は振動周期の短縮に影響を与えないことが確認された。

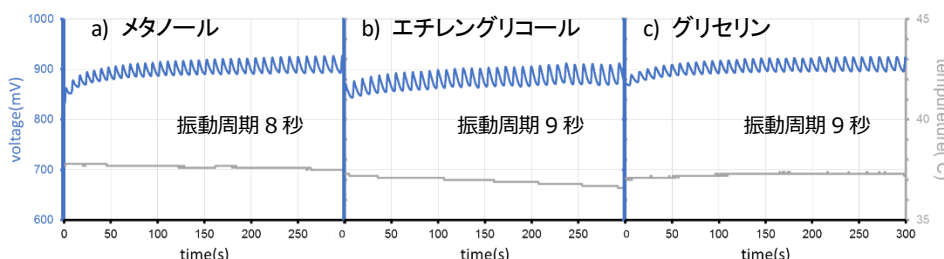


図8 様々なアルコールを添加した BZ 反応

### (4) 考察

OH 基は振動周期の短縮に影響を与え、その効果は OH 基の数の多少に関係ないことが明らかになった。

## 4-6 アルコールを添加した BZ 反応の検討 - II

### (1) 目的

メタノールの濃度変化と振動周期との関係を調査し、OH 基を持つ物質の添加が、本当に BZ 反応の振動に影響を与えているか否かを確認する。

## (2) 方法

0.125、0.25、0.50、0.75、1.0 mol/L のメタノール水溶液を調整し、これらと試薬メタノール（希釈なし）を E（表 1）として BZ 溶液に加えて振動を測定した。

## (3) 予想

メタノールの濃度を高くすればするほど振動周期は短くなる。

## (4) 結果

予想どおり、メタノールの濃度を高くするにつれて振動周期は短くなったが（図 9）、試薬メタノールを希釈せずに添加すると振動が全く生じないのは予想外の結果だった（図 10）。

## (5) 考察

図 9 の結果は、OH 基が振動周期の短縮に確かに関与していることを支持する結果である。試薬メタノールを希釈せずに添加した場合に振動が起らなかったのは、メタノールの濃度が濃すぎたために、メタノールが BZ 溶液の何らかの物質と直接的に反応してしまったためではないかと考えている。

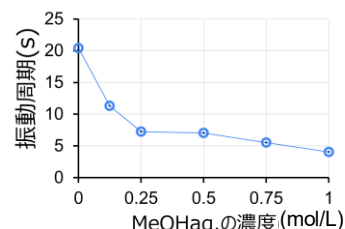


図9 メタノールの濃度変化と振動周期との関係

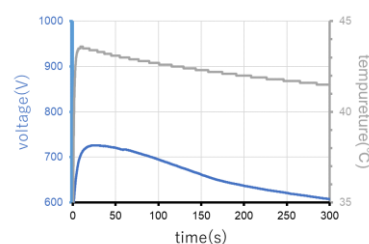


図 10 試薬メタノール(希釈なし)を添加した BZ 反応

## 4-7 アルコールを添加した BZ 反応の検討 -Ⅲ

### (1) 目的

様々な級数のアルコールを BZ 反応に添加し、それらが振動に与える影響を調査する。

### (2) 予想

どの級数のアルコールを添加しても振動周期は短くなる。

### (3) 方法

メタノール（第一級アルコール）、2-プロパノール（第二級アルコール）、2-メチル-2-プロパノール（第三級アルコール）の 0.50 mol/L 水溶液を調整し、これらを E（表 1）として BZ 溶液に加えて振動を測定した。

### (4) 結果

第三級アルコールを添加した場合を除き、どのアルコールを添加しても振動周期が短くなった

（図 11）。

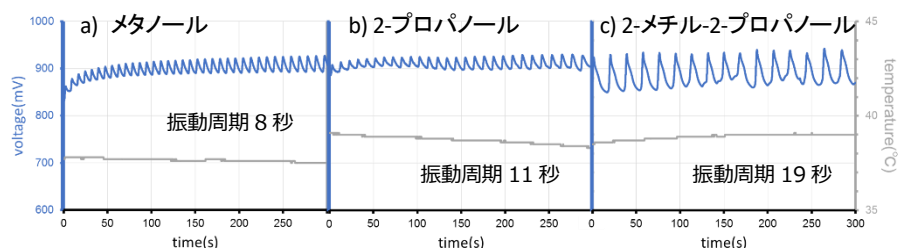


図 11 様々なアルコールを添加した BZ 反応

### (5) 考察

第一級アルコールと第二級アルコールを加えた時に限り振動周期が短くなったことから、還元性を有するアルコールを添加すると振動周期が短くなる可能性が示唆される。

## 4-8 アルコールを添加した BZ 反応の検討 -Ⅳ

### (1) 目的

還元性を有するアルコールを BZ 反応に添加し、それらが振動に与える影響を調査する。

### (2) 方法

エタノール、アセトアルデヒド、酢酸、2-プロパノール、アセトンの 0.50 mol/L 水溶液を調整し、これらを E（表 1）として BZ 溶液に加えて振動を測定した。

### (3) 予想

エタノールと2-プロパノールの完全酸化体である酢酸とアセトンを添加しても振動周期は短くならないが、その他の試薬を添加すると振動周期が短くなる。

### (4) 結果

予想通り、酢酸とアセトンを除き、振動周期が短くなった(図12,13)。

### (5) 考察

還元性を有するアルコールをBZ反応に添加すると振動周期が短くなることを

確認したが、4-7,8の結果は、どんな還元剤をBZ反応に添加しても振動周期が短縮される可能性を示唆しているとも言えるだろう。次の実験で、この点について検討する。

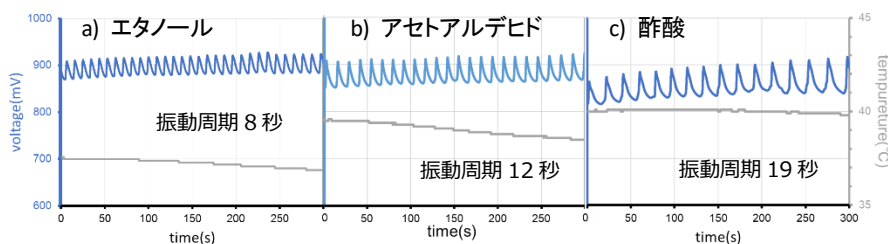


図12 第1級アルコール、アルデヒド、カルボン酸を添加したBZ反応

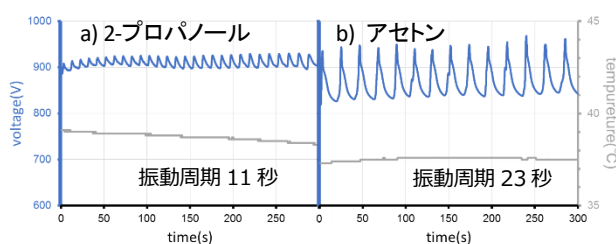


図13 第2級アルコール、ケトンを添加したBZ反応

## 4-9 アルコール以外の還元剤を添加したBZ反応の検討

### (1) 目的

OH基を持たない還元剤をBZ反応に添加し、それらが振動に与える影響を調査する。

### (2) 予想

OH基を持たない還元剤をBZ反応に添加しても、振動周期を短くすることができる。

### (3) 方法

還元剤であるヘキサメチレンジアミン、システイン、チオ硫酸ナトリウムの0.50 mol/L水溶液を調整し、これらをE(表1)としてBZ溶液に加えて振動を測定した。

### (4) 結果

ヘキサメチレンジアミンを添加した場合の振動周期は“基本のBZ反応”とほぼ同じであり、システインとチオ硫酸ナトリウムを添加した場合の振動周期は、いずれも“基本のBZ反応”よりも長くなり、特にチオ硫酸ナトリウムの振動周期は33秒とかなり長くなった。

### (5) 考察

予想に反し、OH基を持たない還元剤を添加しても振動周期は短くならないことがわかった。この結果について考察する。まず、ヘキサメチレンジアミンは塩基性物質であり、BZ反応中に多量に存在する硫酸で中和されてしまい、還元剤として機能していなかった可能性がある。システインとチオ硫酸ナトリウムを添加した場合に振動周期が長くなったのは、CeイオンやFeイオンに比べて過剰に添加されているシステインとチオ硫酸イオンが、CeイオンやFeイオンに一部が配位し、振動に係る触媒として機能していた各金属イオンの効果を下げた可能性が考えられる。

結果として、BZ反応の振動周期の短縮は、還元性を有するOH基を持つ物質をBZ溶液に添加した場合に限られる、との結論を得た。メタノールのOH基をCN基に置換したアセトニトリル、エチレングリコールのOH基をメトキシ基に置換したジメトキシエタン、アミノ基を有する尿素、OH基がC(炭素)ではなくB(ホウ素)と結合したホウ酸、OH基がフェニル基と結合したフェノールなど、これらをBZ溶液に加えた振動も測定したが、いずれの場合もBZ反応の振動周期を短くすることはない、これらも、上述した結論を支持する結果となっている。

#### 4-10 アルコールを添加した BZ 反応の検討 - V

##### (1) 目的

還元性を有する OH 基を持つ物質として添加したアルコールが、BZ 反応の全体にどのように影響を与えているのか調査する。

##### (2) 予想

還元性を有する OH 基を持つ物質による BZ 反応の振動周期の短縮は、特に BZ 反応の初期において効果が顕著に現れる。

##### (3) 方法

添加物として 0.50 mol/L メタノール水溶液を用意し、これを E (表 1) として BZ 溶液に加えて振動を測定した。測定にあたっては測定装置 (図 2) の「え」をウォーターバスに代え、長時間にわたって溶液を 40°C に保ちながら振動を測定し、“基本の BZ 反応”についても同様の方法で測定した。

##### (4) 結果

メタノールを添加すると、振動の初期だけでなく、中盤、後半においても振動が促進されることがわかった。“基本の BZ 反応”よりも振動回数が増えたが振動継続時間は短く、電圧の振れ幅も小さかった。また“基本の BZ 反応”では振動が突然終了するのに対し、メタノールを添加した場合は振動が徐々に収束するなど、振動の終わり方にも違いがあることが分かった。

##### (5) 考察

ここで、還元性を有するアルコールの添加が、BZ 反応の何を促進しているのか検討する。図 14 は、図 3 と図 8 a の一部を切り出して拡大した図である。電圧が低い状態から高い状態 (溶液の色変化は赤色から青色) になる過程は BZ 反応の酸化過程であり、この過程においては、図 14 の左右に大きな違いは見られない。し

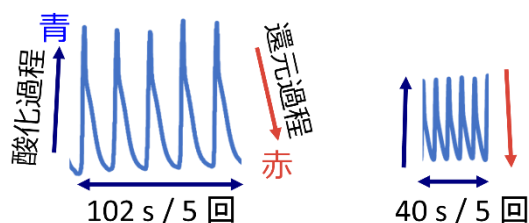


図 14 基本の BZ 反応の波形(左)とメタノールを添加した BZ 反応の波形(右)

かし電圧が高い状態から低い状態 (溶液の色変化は青色から赤色) になる還元過程においては明らかな違いが見られ、還元性を有するアルコールが、BZ 反応の還元過程を促進していることがわかる。この過程を促進することができるのは、現状においては“還元性を有する OH 基を持つ物質”だけであり、OH 基を持たない還元剤には振動周期を短くする効果が無い。

## 5 結論

「還元性を有する OH 基を持つ試薬」を BZ 反応に添加すると BZ 反応の振動周期が短くなり、特に BZ 反応の還元過程が促進されることを明らかにした。添加物が持つ OH 基の数の多少に関わらず振動周期は短縮され、添加物の構造 (螺旋構造) は振動短縮に影響を与えないこともわかった。

## 6 今後の展望

還元性を有するアルコールが、どのような反応機構を経て BZ 反応の還元過程を促進させているのかを明らかにしたい。BZ 反応の反応機構は複雑だが、本研究のように BZ 反応に添加物を加えるという新たな手法を取り入れることで、BZ 反応の不思議にさらに迫っていきたい。

## 7 謝辞

研究に助言をくださった静岡大学理学部 近藤 満 先生、静岡県立大学薬学部 濱島 義隆 先生に深く感謝します。

## 8 参考文献

- 1) 三池秀敏他, 非平衡系の科学Ⅲ, 講談社サイエンティフィク, 1998
- 2) 大久保絢夏他, 物性研究・電子版 vol.2, No.1, 021101(2013 年 2 月号), [https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/170066/1/bussei\\_el\\_021101.pdf](https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/170066/1/bussei_el_021101.pdf) (最終閲覧日 2023 年 9 月 18 日)
- 3) 片川祐之介他, [http://www.koshi-h.ed.jp/wp-content/uploads/2018/01/H29\\_05\\_BZ\\_reaction.pdf](http://www.koshi-h.ed.jp/wp-content/uploads/2018/01/H29_05_BZ_reaction.pdf) (最終閲覧日 2023 年 9 月 18 日)
- 4) 小原めぐみ他, [https://www.nagano-c.ed.jp/ina/B\\_educationalinfo/2015/kadaikenkyuu\\_happyou/BZhannou.pdf](https://www.nagano-c.ed.jp/ina/B_educationalinfo/2015/kadaikenkyuu_happyou/BZhannou.pdf) (最終閲覧日 2023 年 9 月 18 日)
- 5) 袴田彩仁他, 静岡県理科学研究論文集, 令和元年度 <https://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/top.htm> (最終閲覧日 2023 年 9 月 18 日)
- 6) 加藤善大他, 静岡県理科学研究論文集, 令和 3 年度 <https://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/top.htm> (最終閲覧日 2023 年 9 月 18 日)
- 7) 青嶋妃菜他, 静岡県理科学研究論文集, 令和 4 年度 <https://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/top.htm> (最終閲覧日 2023 年 9 月 18 日)
- 8) 岐阜県総合教育センター, [https://gakuen.gifu-net.ed.jp/~contents/rika\\_kagaku/cr099.html](https://gakuen.gifu-net.ed.jp/~contents/rika_kagaku/cr099.html) (最終閲覧日 2023 年 9 月 18 日)