

BZ反応から見た振動反応の反応機構の解明

静岡県立清水東高等学校

自然科学部化学班 2年 杉保輝樹 立石健太 名倉誠智

1 序論

BZ (Belousov-Zhabotinsky) 反応とは、反応溶液中にある物質の酸化反応と還元反応が繰り返され、反応が周期的に起こるといふ振動反応の一種である。現在発見されている振動反応の例はほかにBR反応があげられるが、最初に発見された振動反応はこのBZ反応である。この反応は発表当初はその反応の周期性が特異であったために存在が信じられていなかったが、その後同様の反応が発見されたことでその存在が認められるようになり、現在では多くの科学者の研究対象となっている。写真1はBZ反応の様子である。

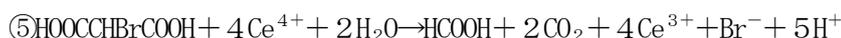
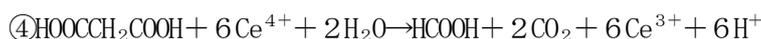
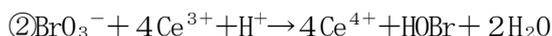


写真1 BZ反応の様子

セリウムイオンの場合、BZ反応の反応機構は次のように説明されている。(参考文献(1)参照)

- (i) 臭素酸カリウムが溶液中で電離して生じた臭素酸イオンが、臭化カリウムの電離などによって生じた臭化物イオンを酸化し、臭素を発生させる。
- (ii) 臭素酸イオンが溶液中のすべての臭化物イオンを酸化し終えたのち、セリウム(III)イオンを酸化して、セリウム(IV)イオンが生じる。
- (iii) (ii)の進行中に(i)で生じた臭素がマロン酸と反応しプロモマロン酸を生じる。
- (iv) プロモマロン酸とマロン酸がセリウム(IV)イオンを還元し、セリウム(III)イオンが生じる。

BZ反応の反応式(参考文献[1]参照)



しかし、BZ反応では実際にはこれよりも遥かに多い反応が組み合わさって成立しているともいわれており、いまだその反応機構は完全に解明されてはいないというのが現状である。以上が現在のBZ反応についての研究の状況である。

本研究では、表1に示したような物質を用いてBZ反応を起こしている。なお、実験1-B以降は廃液の量を削減するために使用する物質の質量をすべて半分にした状態で実験を行った。

表1：実験で用いた物質の種類とその質量

物質(名称と化学式)	入れた物質の量
硝酸二アンモニウムセリウム $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$	0.25 g
マロン酸 $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	5.3g
臭素酸カリウム KBrO_3	4.3 g
臭化カリウム KBr	0.10 g
水 H_2O	250mL
硫酸 H_2SO_4	15mL

2 研究目的

序論で述べた通り、BZ反応の反応機構はいまだ明らかになっていない部分も多い。そこで私たちは、BZ反応の反応の成立条件を知ることによって少しでもBZ反応のより細かい反応機構を知ることが目的とし実験計画を立てた。まず、参考文献(1)に記載されたBZ反応の反応機構の説明について確認するため、実験に使用する物質の一部を使わずに反応を起こす実験1-Aを行い、次に、BZ反応の成立条件を細かく調べるために、反応に用いた物質を、似た性質を持つ他の物質に置き換えた状態で反応を起こす実験1-Bを行った。そして最後に、BZ反応とほかの反応の差異を調べるために、溶液の温度を変えた状態で反応を起こし、反応の周期を計測し、その周期の変化の傾向を考察する実験2を行った。これらの実験により、BZ反応を含む振動反応自体の特性を知ることが本研究の目的である。

3 各実験の目的・方法・予想・結果・考察

(1) 実験1-A

ア 実験目的

参考文献1のBZ反応についての説明を確認するために実験を行った。

イ 実験方法

BZ反応で用いている物質のうち、硝酸二アンモニウムセリウム、マロン酸、臭素酸カリウム、臭化カリウムを一つずつのぞいた状態でBZ反応を起こす手順を辿り、溶液の様子を観察する。

ウ 予想

予想は表2に示す。

表2：実験1-Aの予想

反応から除く物質	予想される結果とその理由
硝酸二アンモニウムセリウム	セリウムイオンが溶液中にないので、反応が成立しない
マロン酸	反応の中で還元剤として働いていたマロン酸がなくなるため、反応が成立しない
臭素酸カリウム	反応の中で酸化剤として働いていた臭素酸イオンがなくなるため、反応が成立しない
臭化カリウム	セリウムイオンの酸化還元反応に干渉する物質がないため、反応の周期が短くなる

エ 結果

結果は表3に示す。

表3：実験1-Aの結果

反応から除く物質	結果
硝酸二アンモニウムセリウム	反応が起こらなかった
マロン酸	
臭素酸カリウム	
臭化カリウム	反応の周期が短くなった

オ 考察

実験の結果から、参考文献のBZ反応の説明に矛盾する事実は確認されなかったため、その説明は適切であると判断し、その後の実験では参考文献の内容に基づいて予想や考察を行う。

(2) 実験1-B

ア 目的

BZ反応で使用している物質が、どのような性質を持っていることがBZ反応の成立に関わっているのかを調べるために実験を行った。

イ 方法

BZ反応に使用するマロン酸と、臭素酸カリウムが電離して水溶液中で発生する臭素酸イオンは、それぞれ反応内でそれぞれ還元剤と酸化剤としてはたらいっているため、これらをそれぞれ過酸化水素に置き換えた状態で反応が成立するかを調べた。過酸化水素は、マロン酸と置き換わる時にはマロン酸の物質に、臭素酸カリウムと置き換わる際にはその物質に合わせて加えて実験を行った。

ウ 予想

BZ反応は反応溶液が酸性であるため、過酸化水素が酸化剤として働きやすいと考え、臭素酸カリウムと置き換えた際に反応が成立する可能性が高く、逆に、マロン酸と置き換えた際には反応が起こらないのではないかと考えた。

エ 結果

まず、臭素酸カリウムと過酸化水素を置き換えた場合には、反応溶液には変化が見られず、マロン酸と過酸化水素を置き換えた際には、過酸化水素と臭素酸カリウムが反応し、臭素が発生した。つまり、結論から言って、どちらの場合についても反応は成立しなかった。また、臭素が発生したことから、この置き換えの実験については実験自体に危険性があることがわかったため、実験を中断した。マロン酸と臭素酸カリウムを置き換えた際に反応が起こらなかったのは、臭素酸イオンと過酸化水素が反応したことが原因であるということが予想され、これ以上の考察することに意味はないと考えられるため考察では過酸化水素と臭素酸カリウムを置き換えた場合のことについてのみ扱うこととする。

オ 考察

この反応は酸化還元反応であるため、酸化、還元の見点から反応を考察してみようと考えた。そこで、酸化力還元力の指標である標準電極電位を使用した。標準電極電位は値が大きければ大きいほど反応の酸化力が強い、つまりは酸化剤としての反応が進みやすいことを示す。下の表2の値は全て参考文献(3)から引用している。

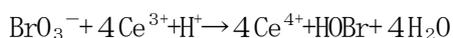
表4:本実験で用いた物質の反応の標準電極電位

反応	標準電極電位(V)
① $\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HBr}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.45V
② $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.72V
③ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.14V
④ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.76V
⑤ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51V

考察では、〈1〉BZ反応で実際に起こっている反応と、〈2〉過酸化水素が③の反応をしようとした場合、そして、〈3〉過酸化水素が④の反応をしようとした場合の3つを考えた。

〈1〉BZ反応で起こっているセリウム(III)イオンの酸化反応を考察する。

参考文献[1]より、セリウム(IV)イオンの酸化反応の反応式は以下に示したものである。



BZ反応で起きているこの反応では、臭素酸イオンが酸化剤として反応し、セリウム(III)イオンが還元剤として反応する(序論〈ii〉の反応)。ここでの反応を見てみると、標準電極電位は②>①となっており、②の反応の方が右向きに進みやすい。しかしながら、実際の反応では①の反応が右に進み、②の反応の方が左に進んでいる。そのため、実際には起こりづらいはずの反応が起こっていると言える。標準電極電位の大小関係には合わない反応が起こっているのである。

似たような反応の例として、過酸化水素と過マンガン酸カリウムの反応が考えられる。過酸化水素の④の反応と過マンガン酸イオンの⑤の反応では、標準電極電位は④>⑤となっていて、過酸化水素の反応のほうが過マンガン酸イオンのものよりも酸化剤として反応しやすい。しかしながら、実際の反応では過酸化水素の方が還元剤、過マンガン酸イオンの方が酸化剤として反応している。このように、標準電極電位の大小関係にそぐわない反応が起こる原因として、過マンガン酸カリウムが酸化剤としてしか働くことができないのに対して、過酸化水素の方が還元剤としても反応することができるため、結果として過マンガン酸イオンの酸化反応が優先されたことが考えられる。

ここで、BZ反応で実際に起きている反応についても考察してみると、この場合には、臭素酸イオンが酸化剤としてしか働くことができず、セリウム(III)イオンは、還元剤として反応することができる状態にあることが分かる。このことから、結果として臭素酸イオンの酸化剤としての反応が優先されたのではないかと考えられる。以上の考察から、本研究ではこのような機構で反応が成立しているとして考察を進めた。

〈2〉 過酸化水素が③の反応を起こしそうになったとする。この時、③の反応は標準電極電位が1.14Vであり、②の反応は1.72Vである。標準電極電位の大小関係を考えると、セリウムイオンの方が、酸化剤として働かせたい過酸化水素の標準電極電位を上回っている。つまり、BZ反応で起きている反応と状況が似ている。そこで先ほど立てた仮説と比較して考えると、実際の反応では臭素酸イオンが酸化剤としてしか働くことができないために、それが優先されて反応が成立していると考えた。しかし、過酸化水素は酸化剤のみならず、還元剤としても働くことができるため、このような機構で反応が成り立つのは不可能である。つまり、反応が成立しなかった要因は、過酸化水素が臭素酸カリウムと違い、酸化剤だけでなく、還元剤としても働くことができることが原因であると考えられる。

〈3〉 過酸化水素が④の方の反応を起こしそうになっていたとすると、過酸化水素の反応の標準電極電位は1.76Vで、③のセリウムイオンのものは、先ほど確認した通り1.72Vである。つまり、過酸化水素によってセリウムイオンが酸化されてもおかしくはないが、反応は起こらなかった。この場合には、反応が起こらなかった要因は過酸化水素とセリウムイオンの反応の標準電極電位にほとんど差がなく、反応が起こりづらかったことが原因ではないかと考えられる。

〈2〉、〈3〉の場合について考察した結果、今回の実験で反応が起こらなかった原因として、

【1】 過酸化水素が酸化剤だけでなく還元剤としても働くことができたこと

【2】 過酸化水素の酸化剤としての反応の標準電極電位が、セリウムイオンの反応のものと差があまりなく、反応が起こりにくかったこと

の二つが考えられた。これら二つの可能性について検証する方法は、

【1】については、標準電極電位がセリウムイオンの反応のものを下回っていて、かつ酸化剤としてしか反応することができないものを臭素酸カリウムと置き換えて実験をすること

【2】については、標準電極電位がセリウムイオンのものを大きく上回る反応を起こせるような物質と臭素酸カリウムを置き換えて実験をする必要があると考えられる。

(3) 実験2

ア 方法

BZ反応の反応溶液を湯煎した状態で反応を起こし、その反応周期を測定した。

反応周期…本研究では一度溶液が黄色になって再び溶液が黄色になるまでを一回の周期とした。

測定は目視で行った。1回目の周期は起こるまでの時間が安定しないため、2回目以降の周期を測定した。結果載せる表2とグラフ1の内容については、その反応周期の時間は、2回目の周期から8回目の周期までを測定して平均値を取った。

イ 予想

振動反応ではない反応同様に温度を上げるほど反応速度が上がり、反応周期が短くなると予想した。仮にこのようにならなかった場合には、BZ反応では何かしらの特異性があると言える。

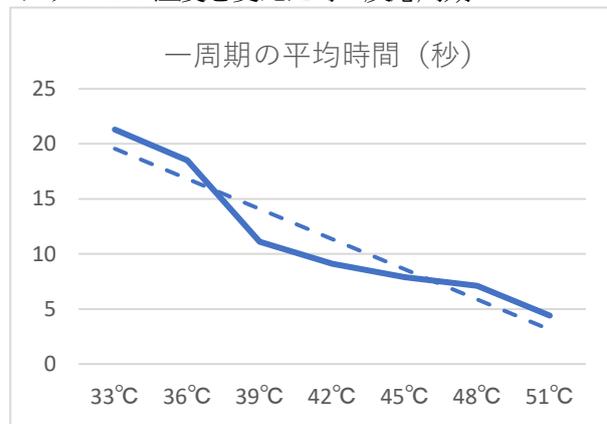
ウ 結果

表5と、その結果をまとめたグラフ1に示す。

表5：温度を変えた時のBZ反応の反応周期の値

温度(°C)	反応周期(秒)
33°C	21.3秒
36°C	18.5秒
39°C	11.1秒
42°C	9.1秒
45°C	7.9秒
48°C	7.1秒
51°C	4.4秒

グラフ1：温度を変えた時の反応周期



エ 考察

結果では、予想通り温度が高くなるにつれて反応周期が短くなった。そのため、BZ反応は物質同士の反応の仕方という点において振動反応ではない反応と差異はないことが考えられる。

4 本研究の成果のまとめ

- BZ反応ではたらく酸化剤は、還元剤としては反応せず、酸化剤としてのみ反応することが性質として求められる可能性を発見した。
- BZ反応で働く酸化剤は、反応の標準電極電位はセリウムイオンの反応のものを上回っている必要がある可能性を発見した。
- 実験2において、温度を変えた時の反応周期が短くなったことから、その点においては他の反応とBZ反応に違いがないということが分かった。

5 今後の展望

実験1-Bで行った物質を置き換える実験をより多くの物質で行うことで、反応の成立条件を細かく調べたい。また、そこでBZ反応含む振動反応自体を一般化、つまり、振動反応をさまざまな物質で行うことができるようにしたい。実験2では反応周期を目視で測定したため、データロガーなどを用いてより精密に測定し、温度ごとの反応周期を調べたいと考えており、その際には反応周期から温度を逆算できるようにしたいと考えている。

6 参考文献

- (1) 「BZ反応の周期の変化」望月日向大・堀池卓郎(R3)
- (2) リズム反応へのアプローチ：ベローソフ・ジャボティンスキー反応のメカニズム(化学反応：その本質に迫る) 山口智彦 化学と教育 44巻4号 (1946年)
- (3) 第6版電気化学便覧 電気化学会編 丸善出版 2013年1月