

# BR 反応の不思議な振動

静岡市立高等学校

科学探究科 3年 櫻井雅泰 永野陽己 黒越慈人 高橋慶多

## 1 概要

Briggs Rauscher 反応(BR 反応)とは I<sup>-</sup>と I<sub>2</sub>が繰り返し生成する振動反応の一種で、I<sub>3</sub><sup>-</sup>や I<sub>5</sub><sup>-</sup>をヨウ素デンプン反応によって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特徴がある。色の変化と同調して水溶液の電位も変化する様子は「振動」と呼ばれ、通常の条件下で行う BR 反応では、振動が 22 分、19 回継続する (Fig.2)。

本研究では、BR 反応に使用する水溶液 (BR 溶液と呼ぶことにする) を過剰に冷却しながら反応させると、振動が一時的に停滞し、数分後に振動が復活する現象を見出した。BR 溶液を氷冷しながら反応させると反応開始 3 分後に停滞が始まり、停滞状態が 3 分続いた後に振動が復活するという現象はこれまでに報告事例が無い。さらに、停滞中の BR 溶液内にはヨウ素が不足していることを突き止めた私達は、過度な冷却によってヨウ素生成に関わる反応の速度が低下し、これが影響して振動の停滞が誘起されたと結論づけた。

## 2 研究背景

本校では、2018 年から BR 反応に関する課題研究が継続されている<sup>2),3),4)</sup>。先輩方が開発した実験装置 (Fig.1) に注目した私達は、先輩方の装置では BR 溶液の下半分しか氷冷されていないことに気づき、この装置では BR 溶液を十分に冷却できていなかったのではないかと考えた。そこで、BR 溶液の液面の高さまで氷冷しながら反応させたところ反応開始 3 分後に振動が停滞する現象が現れ、3 分後に振動が復活する現象を発見した。

振動が停滞し、そして再開する事例は、BR 反応と同様の振動反応である Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応)においてよく知られている。反応溶液に紫外線を照射したり、反応物質の初濃度の割合を変えたりすると停滞が発現する事例が知られているが<sup>5),6)</sup>、BR 反応においては研究事例が少なく<sup>7)</sup>、加えて、本研究のように、BR 溶液を冷却することで振動の停滞を誘起させた事例は無い。本研究では、水溶液の冷却が振動の停滞を誘起する原因を解明することを目的に研究に取り組んだ。

## 3 研究目的

水溶液を過剰に冷却しながら BR 反応を行うと、振動の停滞が発現する原因を明らかにする。

## 4 実験

### 4-1 「基本の BR 反応」の測定 (半分冷却)

#### (1) 目的

先輩方と同じ方法<sup>2),3),4)</sup>で BR 反応を行い、私達の「基本の BR 反応」のデータとする。

#### (2) 方法

Table 1 に示す A,B,C,D の水溶液を用意し、A,B,C を予め 10°C まで冷却して、A,C,D,B の順に水溶液を特大試験管 (口径 26mm) に注いだ。試験管は Fig.1 のようなボウル型プラスチック容器を使って下方のみを氷冷し、マグネティックスターラー (350rpm) で攪拌しながら溶液の電位変化を ORP 電極で測定し、溶

Table 1 使用した試薬<sup>1)</sup>

水溶液	試薬	濃度 (mol/L)	体積 (mL)	物質質量 (mol)
A	KIO <sub>3</sub>	0.20	22	4.40×10 <sup>-3</sup>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.054		1.19×10 <sup>-3</sup>
B	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.8	20	7.60×10 <sup>-2</sup>
C	MnSO <sub>4</sub>	0.035	20	7.00×10 <sup>-4</sup>
	マロン酸	0.15		3.00×10 <sup>-3</sup>
D	デンプン	1.0%	2.0	--

液の水温も温度センサーで追跡してデータロガー（SPARK,島津理化）で記録した。なお振動は5回測定した。

### (3) 結果

Fig.1 の方法で特大試験管を冷却すると、合計で 64mL になる反応溶液の約半分が氷冷される格好となった。振動は 22 分、19 回継続し (Fig.2)、電位の振動は、水溶液の色の変化と綺麗に同調していた。

本研究では、Fig.1 の方法で BR 溶液の下半分のみを冷却する方法を「半分冷却」と呼び、この方法で測定した Fig.2 の結果を「基本の BR 反応」と呼ぶことにする。

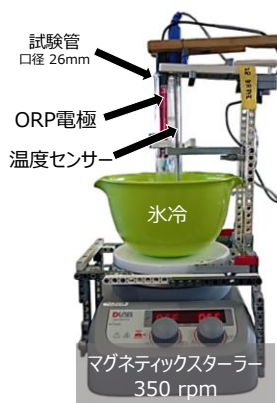


Fig.1 基本の BR 反応の測定装置

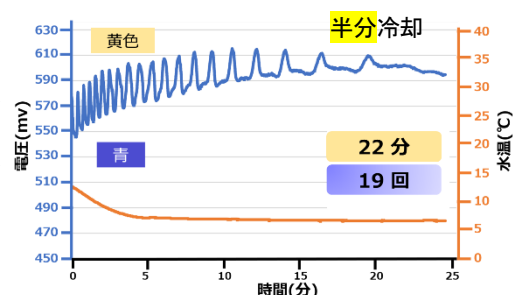


Fig.2 基本の BR 反応

## 4-2 液面まで冷却する BR 反応（完全冷却）

### (1) 仮説

BR 溶液の液面まで完全に冷却すると、振動回数、時間ともに伸長する。

### (2) 仮説設定の背景

先輩方の実験装置 (Fig.1) では冷却が不十分と考え、BR 溶液を完全に氷冷することで、より完全な振動を発現させることができると考えた。

### (3) 方法

Fig.1 から氷冷方法だけを変更して振動を測定した。特大試験管を氷冷する容器を Fig.1 のプラスチックボウルから

1 L プラスチックビーカーに変更し (Fig.3)、BR 溶液の液面の高さまで氷を詰めて BR 溶液を氷冷した。今後、Fig.3 の氷冷方法を「完全冷却」と呼ぶ。なお振動は 5 回測定した。

### (4) 結果

予想に反して「基本の BR 反応」(Fig.2) よりも振動時間、回数ともに減少し、振動は 15 分、13 回しか継続しなかった。また、開始 3 分後に振動が停滞する現象が発現し、その停滞は 3 分間続き、その後振動は復活した (Fig.4)。なお、停滞中の BR 溶液の色は黄色に保たれていた。

### (5) 考察

BR 反応と同様の振動反応として知られる BZ 反応では、紫外線を照射すると振動が停滞する現象が知られているため、実験室内の紫外線相対強度（紫外線が全く当たらない状態を 0 とした場合の紫外線強度）を紫外線センサー（SPARK,島津理化）で測定したが、その値はほぼ 0 であった。このことから、Fig.4 で見られた停滞現象が紫外線によって誘起された可能性は低いだろう。

「半分冷却」から「完全冷却」へと冷却方法を変えると、「半分冷却」では反応開始とともに BR 溶液の液温が 10°C から 7°C にまでしか下がらなかった (Fig.2) のに対し、「完全冷却」では 10°C から 0°C 近くまで液温を下げる事ができた (Fig.4)。冷却方法を変えたことで BR 溶液がより良く冷やされ、これが原因となって停滞現象が誘起された可能性が高い。

しかし、「完全冷却」のように過剰に BR 溶液を冷却することが停滞現象を誘起すると仮定した場



Fig.3 「完全冷却」による BR 反応の測定装置

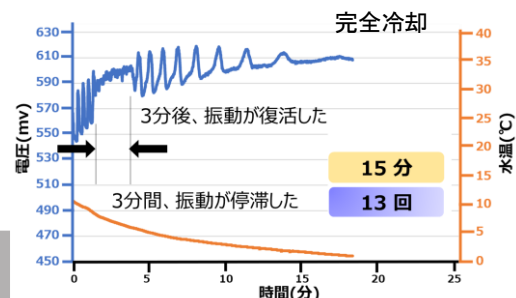


Fig.4 完全冷却による BR 反応

合、停滞中も刻一刻と BR 溶液の液温は下がり続けるにも関わらず、3分後に振動が復活する理由をうまく説明することができない。過剰な冷却が本当に停滞現象を誘起するのか、確認する必要がある。

#### 4-3 断熱材を用いた完全冷却による BR 反応の検討

##### (1) 目的

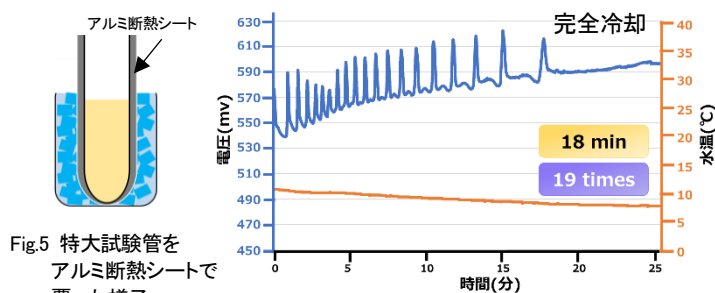
過剰な冷却が本当に停滞現象を誘起するのか確認する。

##### (2) 仮説

BR 溶液の液面まで完全に冷却すると、振動が停滞する現象が発現する。

##### (3) 方法

Fig.3 の「完全冷却」の装置を使うが、特大試験管全体を事前にアルミ断熱シート (Seria 製) で覆い (Fig.5)、完全冷却による温度降下を緩やかにして振動を測定した。なお、振動は 5 回測定した。



##### (4) 結果

Fig.3 の装置を使うと BR 溶液の液温が 10°C から一気に 0°C まで降下したが (Fig.4)、特大試験管をアルミ断熱シートで覆うことで、完全冷却による急激な温度降下を和らげることができた (Fig.6)。その結果、測定開始から 2 分後に振動の振幅が徐々に小さくなったが、最終的に停滞は発現しなかった (Fig.6)。完全冷却による温度降下を Fig.4 よりも緩やかにすると、停滞が発現しなくなる現象を確認することができた。

##### (5) 考察

冷却の程度によって停滞が誘起されたりされなかったりすることを確認し、BR 溶液が過度に冷却 (完全冷却) されることが振動の停滞を誘起するポイントになりそうだとわかった。しかし、振動の停滞中も BR 溶液の液温が低下し続けているにも関わらず、振動が再開する現象 (Fig.4) を解明することはまだできていない。

ここで、停滞中の BR 溶液の色が黄色を呈し続けた結果 (4-2(4)) に注目したい。BR 溶液が黄色を保つということはヨウ素デンプン反応が起こっていないことを意味する。この現象が起こる原因として、氷冷下ではヨウ素デンプン反応が呈色しない可能性を考えたが、文献調査から低温下ではヨウ素デンプン反応が起こりやすい事がわかり<sup>8)</sup>、この可能性は否定された。

BR 溶液が過度に冷却されたとしても、溶液内にヨウ素とデンプンがあれば問題なくヨウ素デンプン反応が起こるはずである。そのヨウ素デンプン反応による呈色が見られないのは、停滞中の BR 溶液内に、ヨウ素あるいはデンプンが不足している状況を予想することができる。

#### 4-4 短い螺旋鎖を持つデンプンを用いた、完全冷却による BR 反応の検討

##### (1) 目的

氷冷下において、デンプンの構造が停滞現象を誘起する原因になり得るか否かを検討する。デンプンの螺旋の長さに着目し、螺旋長の異なるデンプンを指示薬として BR 溶液に添加して完全冷却による BR 反応を測定し、デンプンの螺旋長の違いが振動に与える影響を調査する。

##### (2) 仮説

デンプンの螺旋の長短に関係なく、BR 溶液が過度に冷却されると振動の停滞が誘起される。

##### (3) 方法

4-1, 2, 3 では、青紫色のヨウ素呈色を示す「昭和化学株式会社」製のデンプンを使用していたが、ここで、Table1 に示す水溶液 D として、赤紫色のヨウ素呈色を示す「富士フィルム和光純薬株式

会社」製のデンプンを代わりに用いた水溶液を調整し、これを BR 溶液に添加し、Fig.3 の装置を使って BR 溶液を完全に冷却して振動を測定した。なお、振動は 5 回測定した。

#### (4) 結果

赤紫色のヨウ素呈色を示す「富士フィルム和光純薬株式会社」製のデンプンを BR 溶液に添加しても、青紫色のヨウ素呈色を示すデンプンを用いた場合 (Fig.4) と同様の停滞が誘起された (Fig.7)。

#### (5) 考察

赤紫色のヨウ素呈色を示すデンプンは短い螺旋構造を持ち、青紫色のヨウ素呈色を示すデンプンは長い螺旋構造を持つことが知られている<sup>9)</sup>。完全冷却下において、指示薬として添加するデンプンの螺旋鎖の長短に関わらず振動の停滞が発現した Fig.4,7 の結果は、BR 溶液の過度な冷却が、デンプンの螺旋構造には何ら影響を与えていないことを示していると言えるだろう。

4-3(5)で振動の停滞中に溶液の色が黄色を示し続ける現象に注目したが、この現象が、デンプンの螺旋鎖の長短に起因する可能性は低いことがわかった。

なお、この「富士フィルム和光純薬株式会社」製のデンプンを用いて「半分冷却」の条件下で振動を測定したところ、「基本の BR 反応」とほぼ同様の振動が現れる (Fig.8)。Fig.2,4 と Fig.7,8 の結果は、確かに冷却方法の違いが振動の停滞を誘起し、特に、Fig.4,7 の結果は BR 溶液が過度に冷却されたことに起因することを示している。

### 4-5 短い螺旋鎖を持つ指示薬を用いた、完全冷却による BR 反応の検討

#### (1) 目的

4-4の実験結果を補強するために、「富士フィルム和光純薬株式会社」製のデンプンと同様に赤いヨウ素呈色を示す他の物質を指示薬として添加し、指示薬の短い螺旋鎖が、停滞の誘起に影響を与えないことを確認する。

#### (2) 仮説

BR 溶液を過度に冷却 (完全冷却) する場合、螺旋構造の短い指示薬を添加しても、螺旋構造の長いデンプンを添加した時と同様に、振動の停滞が発現する。

#### (3) 方法

「富士フィルム和光純薬株式会社」製のデンプンと同様に赤紫色のヨウ素呈色を示し、短い螺旋構造を持つ鹼化度 79-81%のポリビニルアルコール (PVA) (クラレ製)<sup>4)</sup>水溶液を指示薬として BR 溶液に添加し、Fig.3 の装置を使って BR 溶液を完全に冷却して振動を測定した。なお、振動は 5 回測定した。

#### (4) 結果

予想に反し、鹼化度の低い PVA を添加しても停滞は発現しなかった (Fig.9)。

#### (5) 考察

4-4 では、過度に BR 溶液を冷却する条件下において、指示薬であるデンプンの螺旋鎖の長短に関わらず停滞現象が発現したことから、デンプンに起因して停滞が誘起される可能性は低いと考察した。

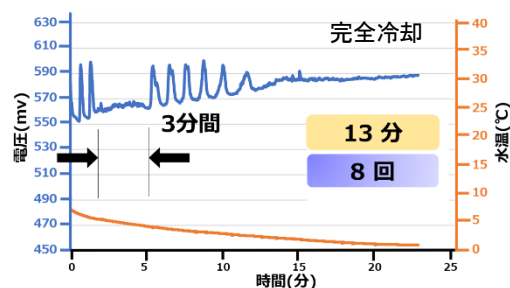


Fig.7 富士フィルム和光純薬製デンプンを用いて測定した、完全冷却のBR反応

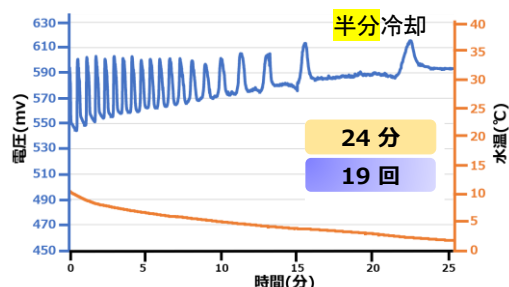


Fig.8 富士フィルム和光純薬製デンプンを用いて測定した、半分冷却のBR反応

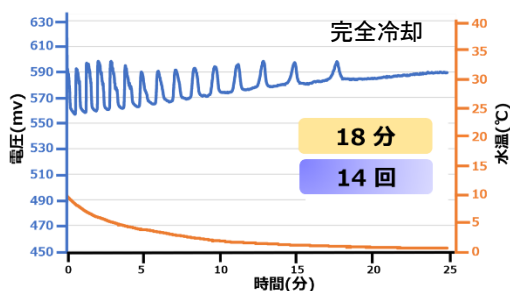


Fig.9 短い螺旋鎖を持つ PVA を添加し、完全冷却で測定した BR 反応

しかし今回、デンプンと同様に螺旋構造を持ち、その螺旋鎖が短い PVA を完全冷却下で添加したが停滞は発現しなかった。鹼化度 79-81% の PVA は赤いヨウ素呈色を示すことから、その螺旋鎖は短いことが予想されるが、螺旋鎖の短いデンプンと全く同一の螺旋構造をとっていない可能性が考えられる。しかし、もしも鹼化度 79-81% の PVA がデンプンと同一の螺旋構造をとっているとするならば、過度な冷却（完全冷却）によってデンプン特有の何か（螺旋構造を除く何か）が影響を受け、結果として Fig.4.7 における停滞が発現したと考えることができる。螺旋鎖の短い PVA を添加しても振動が停滞しなかった結果は示唆に富み、今後、PVA の構造を明らかにしたうえで結果を再検討したい。

#### 4-6 停滞中にヨウ素液を添加する、完全冷却による BR 反応の検討

##### (1) 目的

4-3, 4 の考察を受け、停滞中の BR 溶液が黄色を示す現象が、ヨウ素の不足によるものか否かを検討し、停滞が発現する原因を調査する。

##### (2) 仮説

停滞中の BR 溶液が黄色を示す原因はヨウ素の不足にあり、停滞中にヨウ素液を添加すると即座に振動が再開する。

##### (3) 方法

4-2 と全く同じ条件で振動を測定し、電位の振動が停滞し始めたところで 0.50 mmol/L ヨウ素液 2 mL を BR 溶液に添加した。なお、振動は 5 回測定した。

##### (4) 結果

停滞を確認した直後にヨウ素液を添加すると、即座に振動が再開した (Fig.10)。なお、停滞直後に Table1 のデンプン水溶液を添加する実験も試みたが、デンプン水溶液を添加しても振動は再開しなかった。

##### (5) 考察

4-3(5)において、停滞中の BR 溶液の色が黄色を示す理由を「ヨウ素あるいはデンプンが不足している状況」と予想したが、Fig.10 の結果を受け、停滞中の BR 溶液にはヨウ素が不足していることが明らかになった。過度な冷却によってヨウ素の生成に関わる反応の速度が低下し、これが原因となって停滞が誘起された可能性が高い。振動の停滞中も BR 溶液の液温は低下し続けるが、それにも関わらず 3 分後に振動が再開する (Fig.4.7) のは、氷冷によってヨウ素生成に係る反応速度は確かに低下するが、その後徐々にヨウ素量が回復して振動を再開するに十分なヨウ素量を BR 溶液内に蓄積し、結果として、反応の勢いが氷冷に伴うマイナスの効果を上回るのではないかと推察している。

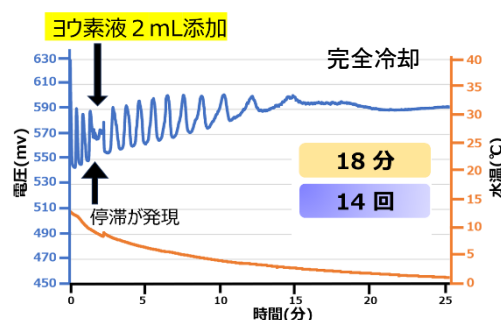


Fig.10 停滞中にヨウ素液を添加して測定した、完全冷却のBR反応

#### 4-7 光を遮断した BR 反応の検討

##### (1) 目的

夕方以降に実験をすると振動の停滞が発現しないことがあったことから、光が BR 反応に与える影響を調査する。

##### (2) 仮説

暗所で BR 反応を測定すると、完全冷却下でも振動の停滞を発現しない。

##### (3) 方法

光が全く届かない暗所に 4-2 (Fig.3) の装置を設置し、BR 溶液を完全に冷却して振動を測定した。

##### (4) 結果

完全冷却の条件下であっても、暗所で振動を測定すると停滞が発現せず (Fig.11)、しかも、Fig.4 と

比べて振動の継続時間、振動回数ともに伸長した。なお、4-2で述べたとおり Fig.4の測定環境における紫外線相対強度は0であり、Fig.11についても同様に0であった。また、通常、反応終了後の水溶液の色はヨウ素が大量に発生して濃い褐色を示すが、この実験では、通常よりも薄い褐色をしていた。

#### (5) 考察

Fig.4の結果と比較すると、「過度な冷却（完全冷却）」だけでなく、「紫外線よりも長波長領域にある光」も振動に影響を与え、停滞の誘起に関与する可能性が高いことが考えられる。

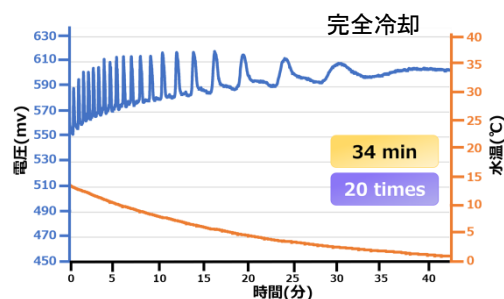


Fig.11 暗所における、完全冷却のBR反応

## 5. 結論

BR 反応において、反応に関する水溶液に紫外線よりも長波長領域にある光が照射され、加えて水溶液が液面まで完全に冷却されると振動反応が停滞し、しかし数分後に振動が再開する現象を発見した。この現象は、水溶液が過度に冷却されることで水溶液内にヨウ素が不足することによって誘起される。BR 反応には複数の反応過程があり、過度な冷却によってすべての反応過程の反応速度が低下し、結果としてヨウ素の生成が遅くなって停滞が誘起されたと推察する。ヨウ素が不足する現象には、水溶液の過度な冷却だけでなく水溶液への光照射も関係していると考えられ、光を遮断する BR 反応では、水溶液を過度に冷却しても振動の停滞は発現しなかった。

## 6. 展望

光が BR 反応の振動に与える影響を調査したい。また、4-5において、デンプンの代わりに PVA を添加した場合に振動の停滞が発現しなかった原因についても明らかにしたい。PVA の立体構造を調査したうえで今回の実験を振り返り、複雑と言われる BR 反応の反応機構に迫りたい。

## 7. 謝辞

本研究に御助言をくださった静岡大学理学部 近藤 満 先生に深く感謝します。

## 8. 参考文献

- 1) 山本明, 物理屋さん <http://yamamoto-akira.org/butsuriya/BRshindou/index.html> (最終閲覧日 2023 年 9 月 1 日)
  - 2) 袴田彩仁他, 静岡県理科研究論文集, 令和元年度 高等学校の部\*
  - 3) 加藤善大他, 静岡県理科研究論文集, 令和 3 年度 高等学校の部\*
  - 4) 青嶋妃菜他, 静岡県理科研究論文集, 令和 4 年度 高等学校の部\*
- \* 1)2)3)いずれも <https://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/top.htm> (最終閲覧日 2023 年 9 月 1 日)
- 5) 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
  - 6) 大久保絢夏他, 物性研究・電子版 Vol 2, No.1, 021101, 2013
  - 7) 岡崎紀明他, J. Phys. Chem. 1996, 100, 14941-14948
  - 8) 小山, 彰, 研究報告/新潟県立教育センター, 53, 1982
  - 9) 田仲 二郎, 化学教育, 日本化学会 1980, 28, 257