

BZ 反応の酸化還元電位の変化と外圧の関係

静岡県立清水東高等学校
自然科学部化学班 1年 近藤 樹 多々良 颯汰

1 序論

BZ (Belousov-Zhabotinsky) 反応は、酸化剤と還元剤が共存する反応溶液において、酸化還元活性な物質の酸化反応と還元反応が長時間にわたって繰り返される振動反応の1つである。この反応は価数によって色が変わる金属錯体を用いることで2色の反応溶液が繰り返し現れるという特徴がある。BZ 反応の名はこの化学反応の発明者と改良者である2人のロシア人科学者の姓に由来している。多くの化学反応が短時間で収束するのに対し、長時間、長いものでは数日にわたって反応が繰り返されるこの反応は、発見当時は受け入れられなかったものの、その後、幾つかの反応系が確認され、世界的に高い興味を集めてきた。一度終了した振動反応が数十時間経って復活する場合があることを茨城県立水戸第二高校の数理科学同好会が発見したことで知られる。

この反応では酸化還元を受ける物質に容易に酸化と還元を受ける金属錯体を用いられる。そのうちの1つであるルテニウム錯体を用いた反応系では、次のような反応が起こると考えられている。

臭素酸塩(カリウムまたはナトリウム塩)が電離して臭素酸イオン BrO_3^- を生成する。この BrO_3^- が臭化物イオン Br^- と反応し臭素が発生する。この反応により Br^- が消費されつくと BrO_3^- がルテニウム(II)錯体をルテニウム(III)錯体に酸化する。また、臭素がマロン酸と反応してプロモマロン酸を生成する。このプロモマロン酸とマロン酸がルテニウム(III)錯体を還元してルテニウム(II)錯体と臭化物イオンを再生する。このプロセスが繰り返されると推定されている。セリウム錯体を用いた場合はルテニウム(II)錯体がセリウム(III)イオンに、ルテニウム(III)錯体がセリウム(IV)イオンに置き換わる。また、このルテニウム錯体を用いた反応の開始においては、少量の臭化カリウムを加えると、反応が速やかに開始するとされている。

我々は、BZ 反応の継続時間は、反応の開始を早めるために加えられる臭化カリウムの濃度が関係していると考えた。そこで加える臭化カリウムの濃度を変化させて、臭化カリウムがルテニウム錯体を用いた BZ 反応に与える影響を調べた(実験1・2)。また、この実験過程で偶然気圧と BZ 反応の酸化還元電位の変化に関係性を示唆する結果が得られたため、外圧を変化させることで BZ 反応の電位変化と気圧の関係性についても研究を進めた(実験3)。

2 研究目的

当初、この BZ 反応が継続する時間を伸ばすことを目的として、反応物の濃度の影響と反応継続時間の関係を検討していた。この実験過程で、ルテニウム錯体を用いた BZ 反応を行っている途中で、実験室の換気扇を動かした際に、BZ 反応の酸化還元電位の振幅が急に小さくなることに気がついた。実験室の気圧、つまり反応系に対する外圧の変化が、この反応に影響をおよぼすことが示唆された。文献を調査したところ、反応物の濃度や温度、あるいは金属触媒や溶媒の種類などについて BZ 反応に及ぼす影響を調べた研究はあるものの、外圧の変化が BZ 反応に及ぼす影響を研究した例を見つけることができなかった。そこで、反応溶液内の気圧を下げることで反応がどのように変化するか研究を行った。

3 研究方法

全ての実験においてマグネチックスターラーを用いて反応溶液を攪拌しながら実験を行った。また、

参考文献2より、光はBZ反応に影響を与えるため、直射日光のあたらない場所で実験を行った。

BZ反応の進行を客観的に追跡する手法に、反応溶液に2本の電極を入れ、反応によって生じる酸化還元電位の変化を記録する手法が知られている。本実験における酸化還元電位の測定は参考文献3の報告に従い、データロガー（マルチチャンネル MCR-4V 株式会社ティアンドデイ）を使用し、電極にはグラッシーカーボン電極（-極）、および白金電極（+極）を用いた。また、これらの器具は、静岡大学FSSの支援により購入した。また、データロガーと反応溶液の間でマグネチックスターラーの電源コードをまたぐことで、電磁誘導によるものと思われる影響が出ることが判明したため、データロガーは反応溶液の直上に位置させて測定を行った。また、個々のBZ反応の実験に用いた試薬の種類と物質量は表1にまとめた。

表1 実験1、2、3で用いた試薬の種類と物質量

反応物の量	実験1	実験2	反応物の量	実験3
蒸留水	100ml		蒸留水	50.0ml
マロン酸	$2.04 \times 10^{-2} \text{mol}$		マロン酸	$1.05 \times 10^{-2} \text{mol}$
臭素酸カリウム	$1.03 \times 10^{-2} \text{mol}$		臭素酸カリウム	$5.10 \times 10^{-3} \text{mol}$
トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)クロリド六水和物	$1.20 \times 10^{-5} \text{mol}$		硝酸ニアンモニウムセリウム	$9.10 \times 10^{-5} \text{mol}$
臭化カリウム	$3.10 \times 10^{-4} \text{mol}$	0mol, $1.50 \times 10^{-4} \text{mol}$	硫酸	1.50M
硫酸	1.10M			

実験1 ルテニウム錯体を用いた振動反応

まず、ルテニウム錯体:トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)クロリド六水和物を用いたときの一般的なBZ反応の酸化還元電位の変化を調べるために、表1の通りに調整した溶液を作り、反応溶液の酸化還元電位の変化を調べた。反応物は、硫酸、マロン酸、臭化カリウム、臭素酸カリウム、トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)クロリド六水和物の順に加えた。酸化還元電位の測定は、反応が開始した直後から、時間に関わらず振動が終了したと判断できた時点まで行った。

実験2 臭化カリウムの濃度のBZ反応に対する影響

実験1に対し、臭化カリウムの濃度が酸化還元電位の変化にどのような影響を与えているのか調べるため、臭化カリウムを加えなかった場合と、0.5倍当量の $1.50 \times 10^{-4} \text{mol}$ を加えた場合で反応がどのように変化するか実験を行った。反応物を加える順番は、実験1と同じ順番とし、実験装置も実験1と同じ物を用いた。酸化還元電位の測定も実験1と同様に行った。

実験3 セリウム錯体を用いたBZ反応の酸化還元電位に対する外圧の影響

ルテニウム錯体を用いた反応中のBZ反応の実験中、実験室の換気扇による室内の気圧の変化によって、反応溶液の酸化還元電位が変化する挙動が偶然観測された。具体的には、外圧が下がったとき、急に振幅が小さくなった。また実験1・2の結果において振幅が小さくなったときほど反応継続時間が長くなることが分かった。減圧を行って意図的に振動の幅を短くすることができれば、反応継続時間を長くするという当初の目的を別の形でも達成できるのではないかと推察し、外圧がBZ反応の酸化還元電位の変化に与える影響について、より詳細に研究を進めた。

しかし、ルテニウム錯体を用いたBZ反応では減圧条件下で3日以上反応が継続し、反応終了時

で減圧状態を保つことが難しかった。そのため、反応に影響を与えている因子の特定が難しいという問題が発生した。一方、セリウム錯体を用いた BZ 反応では、ルテニウム錯体を用いた場合に比べて、より短時間で反応が収束することが見出された。そこで、まず、セリウム錯体を用いた BZ 反応において外圧が BZ 反応に与える影響の検討を進めた。

外圧の効果として、減圧条件を検討した。減圧状態下での実験は、図 1 のように、三口フラスコを用いて密閉した反応系を作成して行った。実験操作として、表 1 の通りに調整した反応溶液を容積 50mL の三口フラスコに入れ、注射器を用いて、フラスコ内の空気を 50mL ずつ 3 回抜き、意図的な減圧状態を作った場合と、比較のため、減圧を行わずに常圧下で反応を行った場合に分けて実験を行った。反応物を加える順番は、硫酸、マロン酸、臭素酸カリウム、硝酸ニアンモニウムセリウムの順に加えた。酸化還元電位の測定は、反応が開始した直後から、常圧条件下の場合は反応が終了できたと判断できた時点まで、減圧条件下の実験では反応の終了点を判別するのが難しかったため、常圧条件下での実験との明らかな違いが確認できた約 14 時間後まで行った。

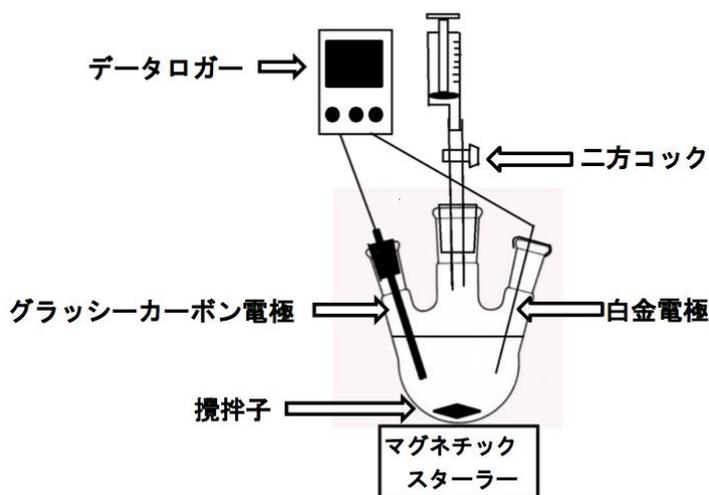
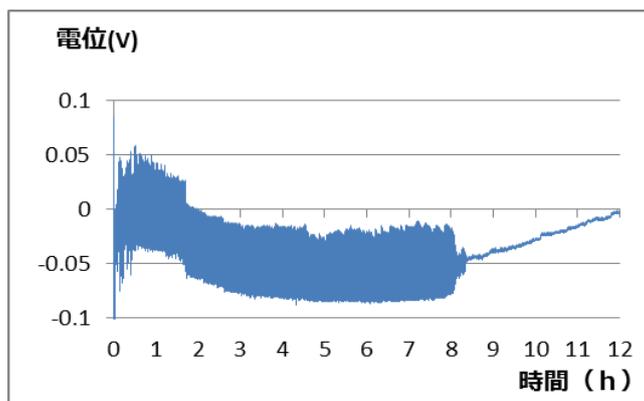


図 1 減圧条件下で BZ 反応を行うための実験装置

4 結果

実験 1

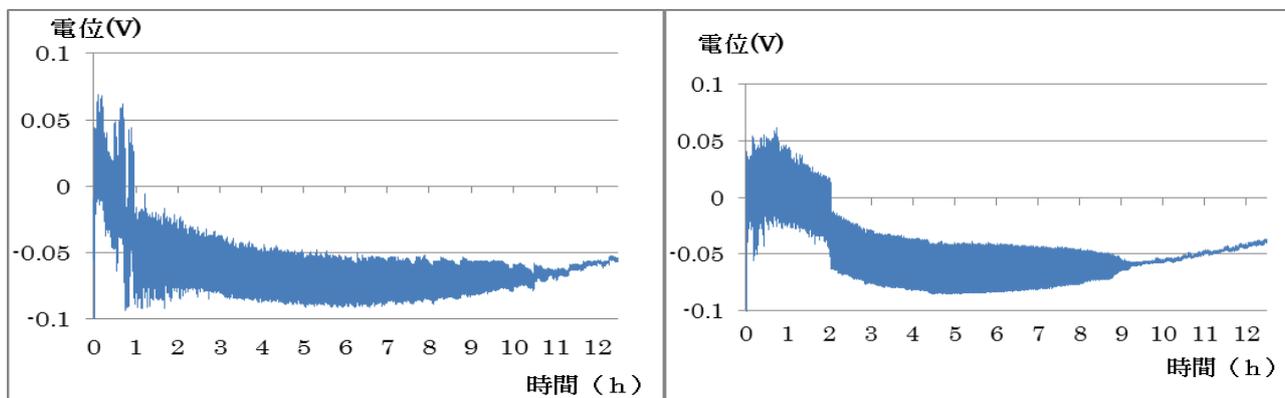
上記の方法で実験を行ったとき、臭化カリウムを加えると直ちに溶液の色が黄色になり、トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)クロリド六水和物を加えてから、30 秒以内に振動反応(オレンジ色と緑色)が始まった。酸化還元電位の変化はグラフ 1 のものが得られた。



グラフ 1 実験 1 におけるルテニウム錯体を用いた BZ 反応における時間に対する酸化還元電位の変化

実験 2

臭化カリウムを加えなかった場合と 0.5 倍当量加えた場合で、反応溶液中の酸化還元電位の変化を調べた結果、グラフ 2 およびグラフ 3 の結果が得られた。実験 1 の結果とも比較して、臭化カリウムの濃度が低いときほど、振幅が小さく、反応時間が長くなった (グラフ 2・3)。これらの結果から、ルテニウム錯体を用いたときの BZ 反応の振動の幅と反応時間には臭化カリウムの濃度が関係していることがわかった。

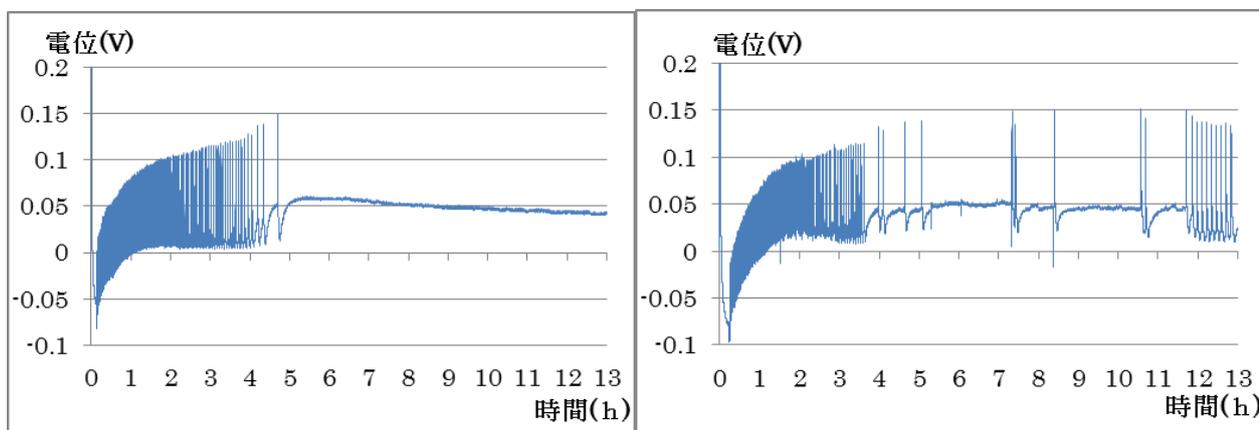


グラフ 2 臭化カリウムを加えなかった場合

グラフ 3 臭化カリウム濃度 : 0.5 倍当量

実験 3

減圧を行わなかった場合、つまり、常圧条件下で反応を行った場合、反応が開始してから徐々に電位が下がっていき、数分後に振動反応 (透明と黄色) が始まった (グラフ 4)。減圧した場合は、途中まで減圧していなかったときと同じような挙動を示し、途中から振動が不規則に現れながら、振動が継続した (グラフ 5)。この振動が一度消えた後、不規則に再び振動が現れる挙動は、再開されるまでの時間、繰り返される時間の間隔、振動の継続時間などにおいて、実験を行うたびに異なるパターンとなった。また、減圧を行った場合と行わなかった場合の反応溶液を比較した場合、振幅の大きさに大きな違いは見られなかった。



グラフ 4 常圧条件下での酸化還元電位の変化

グラフ 5 減圧条件下での酸化還元電位の変化

5 考察

上でも述べたように、臭化カリウムの濃度が低いときほど、ルテニウム錯体を用いた BZ 反応において、反応溶液の酸化還元電位の振幅が小さく、反応時間が長くなった。これは、臭化カリウムが電離して発生する臭化物イオンの影響ではないかと考えられる。BZ 反応において、ルテニウム錯体の酸化還元に関わる Br^- の濃度が小さくなると、実験 1・2 において見られた結果が得られると推察した。

また、セリウム錯体を用いた BZ 反応において外圧を下げたときには通常時に比べ、一度、見かけの

反応が終了した後、不規則に反応が再開し、またこのとき、酸化還元電位の振動間隔が長くなる挙動が観測された。また、気圧の変化と BZ 反応の酸化還元電位の変化の関係性がルテニウム錯体に限らず、セリウム錯体でも見られたことから、これはルテニウム錯体のみ見られる現象ではないことがわかった。この原因は、気圧が下がったことで、反応系で生成される臭素が気相中に、より容易に蒸発し、二酸化炭素の発生などにより減圧条件が緩和され、気相中の臭素が再び反応溶液に溶けることで実験 3 の減圧時のように反応が長時間継続する原因になっているのではないかと仮説を立てた。また参考文献 3 より、長野県諏訪清陵高等学校化学部が分離に成功したセリウム錯体を用いた BZ 反応の前に進行する臭素と Br^- の振動反応においても臭素が発生するため、この反応が起きたときに減圧条件下にあるかどうか、BZ 反応に影響を与えるのではないかと仮説を立てた。

参考文献 2、4、6 より BZ 反応は基本的に酸化定常状態か還元定常状態のどちらかで収束する。これは、反応溶液に加えられる酸化剤と還元剤の濃度によってどちらで収束するかが決定される。臭素はマロン酸と反応し反応しプロモマロン酸を生成しプロモマロン酸は還元剤として働くため、減圧により臭素が蒸発しているのならば、気圧を変化させることによって、BZ 反応の収束時の状態を酸化定常状態か還元定常状態で意図的に操作できるのではないかと考えた。

また、参考文献 2 より、酸素は反応溶液中に溶け込むことで、振動状態から定常状態への分岐を促進する作用を持つ。そのため、反応溶液の気相の酸素濃度は BZ 反応に影響を与えるため、減圧したことにより酸素濃度が低下したことで反応時間が延びた可能性もあると推察した。

これらの課題については今後検討していきたい。

6 参考文献

- [1] 楽しい化学の実験室 日本化学会編 東京化学同人
- [2] 非平衡系の科学Ⅲ 反応・拡散系のダイナミクス 三池秀敏・森 義仁・山口智彦著
- [3] セリウムによる BZ 反応の振動反応の分離とその解析 長野県諏訪清陵高等学校
- [4] 化学振動の停止と復活 茨城県立水戸第二高等学校
- [5] Wikipedia ベロウソフ・ジャボチンスキー反応
- [6] 高校生による Belousov- Zhabotinsky 反応の新しい現象の発見 物性研究・電子版 Vol. 2, No. 1, 021101

7 謝辞

この研究を行うに当たり、多くの助言を頂いた静岡県立清水東高等学校の京田慎一先生、そして実験方法などに多くの助言を頂いた静岡大学の近藤満先生に感謝申し上げます。また、静岡大学との連携や実験器具の貸与、購入等のご支援を頂いた静岡大学未来の科学者養成スクール FSS (Future Scientists' School) 事業に感謝申し上げます。