

# B Z 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 2年 近藤 樹・多々良 颯汰

## 1 序論

B Z (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、酸化と還元が長時間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化する酸化還元活性な物質を用いることで 2 色の反応溶液が繰り返し現れる。酸化還元を受ける物質には、トリス (2, 2' - ビピリジル) ルテニウム(II)クロリド六水和物や、硝酸ニアンモニウムセリウム (以下それぞれルテニウム錯体、セリウム錯体と略す) などが用いられる。

## 2 研究目的

本研究では、添加する物質の濃度が反応の継続時間におよぼす影響の解明を進めていた。その反応挙動を酸化還元電位の変化から測定していたところ、実験室の換気扇を動かした際に、B Z 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。そこで、外圧の変化が振動反応におよぼす影響の解明を目的として、減圧条件が B Z 反応の継続時間におよぼす影響を検討した。

## 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、光は B Z 反応に影響を与えるため<sup>文献[2]</sup>、直射日光のあたらない場所で実験を行った。また、濃硫酸の希釈により温度が上がった硫酸水溶液は水浴によって温度を 20°C に下げてから用いた。

B Z 反応の進行を客観的に追跡するため、反応溶液に 2 本の電極を入れ、酸化還元電位の変化を記録する手法が知られている<sup>文献[3]</sup>。本実験における酸化還元電位の測定は、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) と、グラッシーカーボン電極 (-極)、および白金電極 (+極) を用いて行った。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ノイズ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固定して測定を行った。また、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 ~ 5 で用いた試薬の種類と物質量

反応物の量	実験 1	実験 3	実験 2	実験 4	実験 5
蒸留水	100mL		50mL		
マロン酸	$2.04 \times 10^{-2} \text{mol}$		$1.05 \times 10^{-2} \text{mol}$		
臭素酸カリウム	$1.03 \times 10^{-2} \text{mol}$		$5.10 \times 10^{-3} \text{mol}$		
ルテニウム錯体	$1.20 \times 10^{-5} \text{mol}$		$6.0 \times 10^{-6} \text{mol}$		
臭化カリウム	$3.10 \times 10^{-4} \text{mol}$	0mol , $1.50 \times 10^{-4} \text{mol}$	$1.50 \times 10^{-4} \text{mol}$		
硫酸	1.10M				
シクロヘキセン				$9.87 \times 10^{-3} \text{mol}$	
シクロヘキサン				$9.25 \times 10^{-3} \text{mol}$	
セリウム錯体					$9.10 \times 10^{-5} \text{mol}$

### 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。実験装置は図1のように組み立てた。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、波状の電位の変化が無くなり、振動が終了したと判断できた時点まで行った。

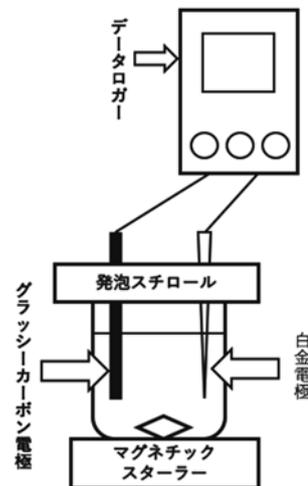


図1 実験装置

### 実験2 ルテニウム錯体を用いたBZ反応の酸化還元電位に対する外圧の影響

序論でも述べたように、換気扇の作動による室内の気圧の減圧によって、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、酸化還元電位の振幅が急に小さくなった。この外圧の効果を、より詳細に明らかにするため、図2に示す三口フラスコを用いて密閉した装置を組み立て、減圧条件がBZ反応の挙動におよぼす影響を明らかにした。具体的な実験操作として、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、真空ポンプを用いて、容器中を真空まで減圧した別の1Lの三口フラスコと接続することで、外圧が減圧となる状態を作成した。こうして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。酸化還元電位の測定は実験1と同じように行った。

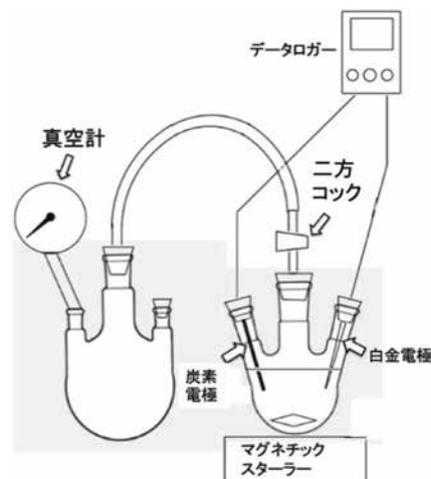


図2 減圧条件下でBZ反応を行うための実験装置

### 実験3 臭化カリウムの濃度のBZ反応に対する影響

ルテニウム錯体を用いたBZ反応では、通常臭化カリウムKBrを加えて行い、この臭化カリウムは、反応溶液内において電離して $\text{Br}^-$ を生成し、その後、酸化されて $\text{Br}_2$ となると考えられている。つまり、添加するKBrの物質量は、反応溶液中で生成する $\text{Br}_2$ の濃度に大きく影響すると推定される。実験2の結果から、減圧が振動反応に影響を与えることが分かった。これは、減圧によって反応溶液中の臭素 $\text{Br}_2$ が気相中に蒸発し、その結果、溶液中の臭素 $\text{Br}_2$ が減ったためではないかと考えた。その仮説が正しいか確かめるため、実験1において添加する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と同様の手順で行った。

### 実験4 シクロヘキセンを付加することによるルテニウム錯体を用いたBZ反応への影響

シクロヘキセンは臭素 $\text{Br}_2$ と反応して、ジブロモシクロヘキサンを生成することが知られている。実験3と同様、溶液中の臭素の濃度がBZ反応に及ぼす影響を調べるため、反応溶液にシクロヘキセンを加えて、反応溶液中の臭素と反応させることで、減圧時と同じ状況が作り出されるかどうか検討を行った。また、シクロヘキセンを加えることによる影響は臭素が付加したことによるものなのか確かめるため、対象実験として、シクロヘキセンと性質が似ているものの臭素と反応しないシクロヘキサンを加えた場合と、これらの有機物を何も加えなかった場合の比較実験を行った。どち

らも加えなかった場合の測定は、実験 1 と同じ条件となるが、実験 1 を行った時期と実験 4 を行った時期の気温の差が大きかったため、再度測定を行った。シクロヘキセン、シクロヘキサンはどちらも 1 mL を反応開始直後に加えた。

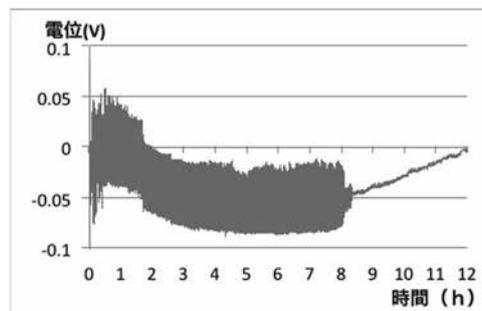
#### 実験 5 セリウム錯体を用いた B Z 反応の酸化還元電位に対する外圧の影響

実験 3 で見られたような結果が、セリウム錯体を用いた B Z 反応でも同様の結果が得られるか確かめるため、実験 3 でのルテニウム錯体を全てセリウム錯体に置き換え、測定を行った。測定方法は、実験 3 と同じ方法で行った。

### 4 結果

#### 実験 1

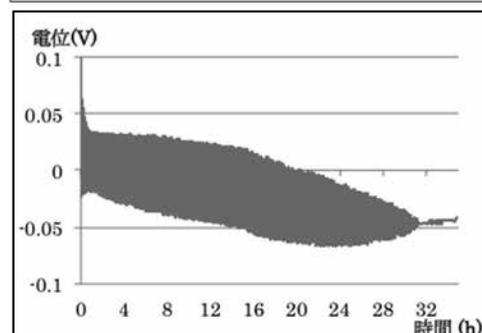
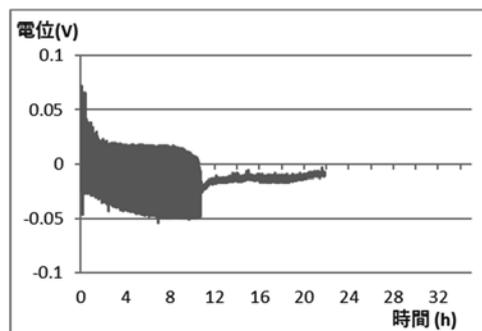
通常の常圧条件下におけるルテニウム錯体を用いた B Z 反応を行った。硫酸、マロン酸、臭化カリウムに続いて、臭素酸カリウムを加えた際に、直ちに溶液の色が黄色になり、続いてトリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)クロリド六水和物を加えてから、30 秒以内に振動反応(橙色と緑色)が始まった。グラフ 1 は、この実験で得られた、時間に対する酸化還元電位の変化を示す。振動反応はおよそ 8 時間続いた。



グラフ 1 ルテニウム錯体を用いた B Z 反応の酸化還元電位の変化

#### 実験 2

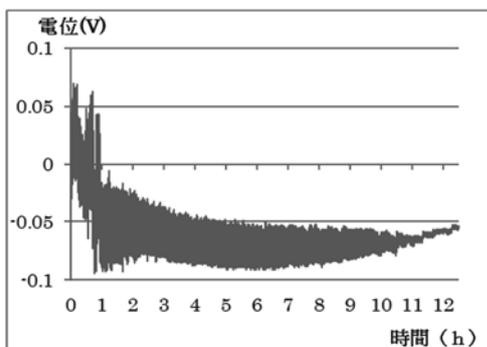
グラフ 2 は減圧を行わなかった場合、つまり、常圧条件下でルテニウム錯体を用いて B Z 反応を行った場合の時間に対する酸化還元電位の変化で、グラフ 3 は反応溶液を減圧にした条件で行った場合の酸化還元電位の変化を示している。グラフ 2 の反応は実験 1 (グラフ 1) と同様、常圧下で行った反応であるが、実験 2 の減圧下における反応と比較するため、実験 2 に比べて、外圧を常圧で行う、という以外の条件を同じにしてやり直した。常圧下で行った場合では、振動反応がおよそ 11 時間で終了したのに比べて(グラフ 2)、反応容器を減圧にした場合では、振動反応がおよそ 30 時間継続しており(グラフ 3)、常圧条件下の場合に比べて、非常に長い時間(約 3 倍)、振動反応が継続した。



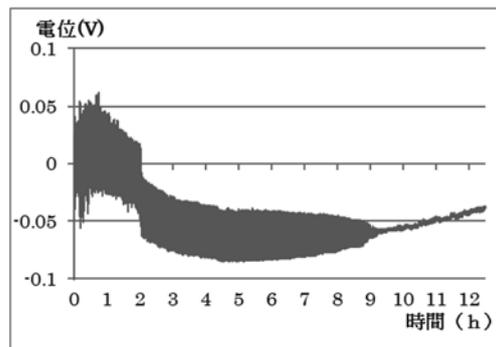
グラフ 3 減圧条件下の場合

#### 実験 3

臭化カリウム KBr 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 4 およびグラフ 5 の結果が得られた。臭化カリウムは反応溶液中で酸化剤となる  $\text{Br}_2$  を生成する原料になると考えられている。臭素酸カリウムも反応溶液中で  $\text{Br}_2$  を生成する原料になると考えられているものの、臭化カリウムを加えないことで、反応溶液中に存在する  $\text{Br}_2$  の濃度は有為に減少すると考えられる。実験 1 の結果とも比較して、臭化カリウムを加えなかった反応溶液では、振幅が小さく、反応時間が長くなった(グラフ 4)。これらの結果は、臭化カリウムは  $\text{Br}_2$  の原料となり、さらに、 $\text{Br}_2$  の濃度の減少が、ルテニウム錯体を用いた B Z 反応の反応時間の継続に寄与する、との仮説と矛盾しない。



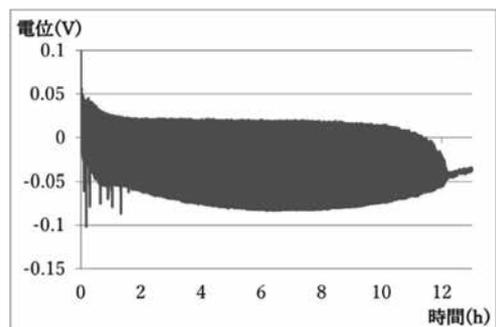
グラフ4 臭化カリウムを加えなかった場合



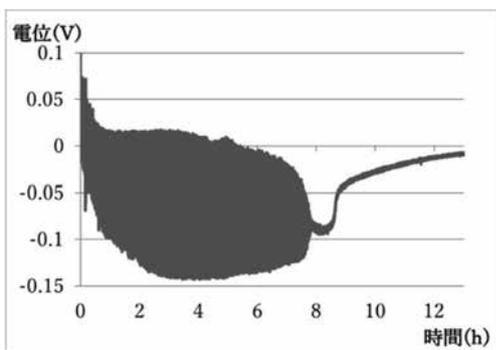
グラフ5 臭化カリウム濃度：0.5倍当量

#### 実験4

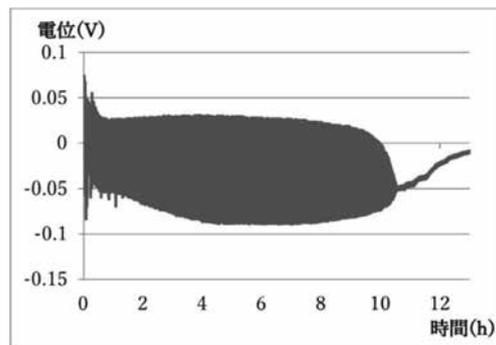
実験4では、 $\text{Br}_2$  をシクロヘキセンと反応させて、反応系から取り除くことを試みた。また、対象実験として、シクロヘキセンを加えた実験を行った。シクロヘキセン、およびシクロヘキサンのどちらも加えなかった場合は、実験1に比べて、グラフの形は変化した、反応継続時間は大きく変化しなかった(グラフ6)。シクロヘキセンを加えた場合はグラフの振幅が大きくなり、予想に反して、反応継続時間は短くなった(グラフ7)。シクロヘキセンを加えた場合はどちらも加えなかった場合と反応継続時間、振幅ともに大きな変化は無かった。



グラフ6 どちらも加えなかった場合



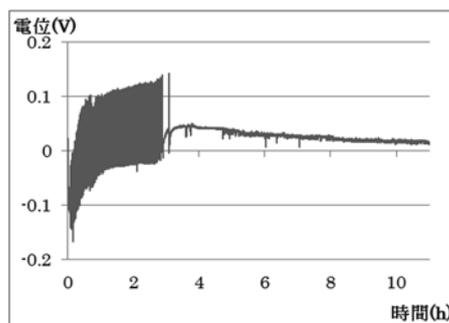
グラフ7 シクロヘキセンを加えた場合



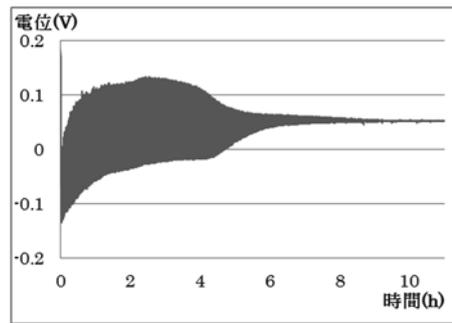
グラフ8 シクロヘキセンを加えた場合

#### 実験5

ルテニウム錯体で見られた、減圧条件が振動反応におよぼす影響が、セリウム錯体を用いたBZ反応でも見られるかどうか検討した。常圧条件下では、セリウム錯体を加えて数分してから、振動反応(透明と黄色)が開始した(グラフ9)。反応はおよそ3時間継続した。減圧条件下では、常圧条件下より反応継続時間が長くなり、およそ2倍の6時間程度継続した(グラフ10)。



グラフ9 常圧条件下の場合



グラフ10 減圧条件下の場合

## 5 考察

実験 1, 2, 5 から、ルテニウム錯体、及びセリウム錯体を用いた B Z 反応においては、どちらの反応においても、外圧を下げたときには通常時に比べ、反応継続時間が長くなる挙動が観察された。このことから、B Z 反応に対する、外圧の影響は一般的に表れるものであると考えられる。

実験 2, 5 で反応継続時間が長くなる原因としては、外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、その結果、酸化剤である臭素酸イオンや還元剤であるマロン酸の消費が抑えられたのではないかとこの仮説を立てた。この仮説の検証を行うため、実験 3 と 4 を行った。実験 1, 3 から、ルテニウム錯体を用いた B Z 反応において、臭化カリウムを反応溶液に加えなかった場合、これに加えた場合に比べて、反応溶液の酸化還元電位の振幅が小さく、反応時間が長くなる挙動が観察された。臭化カリウムは、電離して臭化物イオン  $\text{Br}^-$  を生成し、これはさらに酸化されて  $\text{Br}_2$  を生成する。臭化カリウムを添加しないことにより、振動反応の継続時間が大幅に伸びたのは、この  $\text{Br}_2$  の濃度の減少が反応の継続時間を伸ばす、という仮説と矛盾しない。

その一方で、臭素と付加反応するシクロヘキセンを加えた場合、我々の予想とは反対に、反応継続時間が短くなってしまった。この原因は現在のところ、分かっていない。このため、一連の実験結果と矛盾しない新たな仮説を立て、今後も反応継続時間が長くなる原因を探っていく必要がある。

また、実験 4 については、反応継続時間が短くなるという結果が出たが、シクロヘキサンを加えた場合については、加えていない場合と比較しても、大きな影響が見られなかった。このため、シクロヘキセンの添加による反応継続時間の減少は、無極性の液体を加えたことによるものではなく、シクロヘキセンが反応溶液中の臭素と付加反応したことで、何らかの影響が表れ、反応継続時間が減少したと考えられる。この現象についても、大変興味があるため、更に検討したい。

## 6 参考文献

- [1] 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
- [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 (講談社)
- [3] セリウムによる B Z 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 (研究論文)
- [4] 楽しい化学の実験室 島 正子 他 著 (日本化学会編 東京化学同人)

## 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) プログラムに感謝申し上げます。