

振動反応の授業への導入

関高等学校 佐藤和良

1. 振動反応とは？

撈拌していると、反応液が赤 青、青 赤とネオンサインのように周期的に変化し、反応液を静置しておく、今度は赤と青からなる縞模様が出現し、それが時間とともに広がっていくという反応があり、これを振動反応という。

これは、ソ連の科学者 B.P.Belousov によって 1958 年に発見され、その後 A.M.Zhabotinskii が反応条件を詳しく調べたので、2 人の名をとって、Belousov-Zhabotinskii 反応と呼ばれている（文献 1）。

2. 検討した反応

色々な振動反応がある中で、次のものについて反応条件等を研究した。

ア 本来の Belousov-Zhabotinskii 反応（文献 1 5）

マロン酸， KBrO_3 ， KBr ， $\text{Ce}(\text{IV})$ 塩 を用いる。黄色と無色の間で振動。

これに $\text{Fe}(\text{II})$ -phen 塩（フェロイン）を加えると、緑 青 紫 赤 緑 と振動します。

イ Belousov-Zhabotinskii 反応の変形（文献 1 5）

マロン酸，硫酸， KBrO_3 ， $\text{Mn}(\text{II})$ 塩 を用いる。ピンク色と無色の間で振動。

ウ Briggs-Rauscher 反応（文献 2，文献 1 5）

マロン酸，硫酸， KIO_3 ， H_2O_2 ， $\text{Mn}(\text{II})$ 塩，デンプンを用いる。

IO_3^- が還元されて I_2 が生成すると、デンプンが存在するのでヨウ素デンプン反応が起こり濃青色になる。濃青色と無色の間で振動。

エ 空間（平面）振動反応（ Br_2 を発生する）（文献 1 4）

マロン酸， KBrO_3 ， KBr ， $\text{Fe}(\text{II})$ -phen 塩（フェロイン）を用いる。
赤褐色と青色の縞模様の輪が空間的に広がっていく。

オ 空間（平面）振動反応（ Br_2 を発生しない）（文献 1 2）

マロン酸， KBrO_3 ， $\text{Fe}(\text{II})$ -phen 塩（フェロイン）を用いる。

これも赤褐色と青色の縞模様の輪が空間的に広がっていく。エ の反応の改良型。

3. 振動反応に必要な物質

振動反応に必要な物質には、反応基質、酸化剤、触媒および媒質などがあり、それぞれ次のようなものが用いられます。

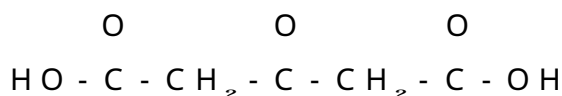
ア 反応基質……マロン酸，リンゴ酸，クエン酸，2,4-ペンタンジオン（アセチルアセトン），メチルマロン酸，アセト酢酸エチル，etc.

（次ページ < 図 1 > 参照）

クエン酸を除く反応基質には次ページのような共通した構造があり、右辺のエノール型の真ん中の炭素原子が活性化され、これが BrO_3^- によって臭素化

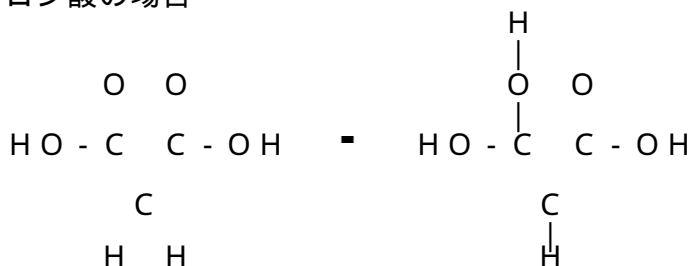
されて反応が始まるとのことです（文献13）。

また、クエン酸の場合は BrO_3^- によって次のようなアセトジカルボン酸に変るので、これがジカルボニル化合物として上記のものと同様に反応基質として働くことになる。



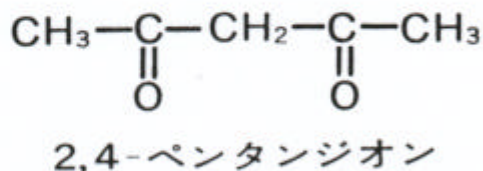
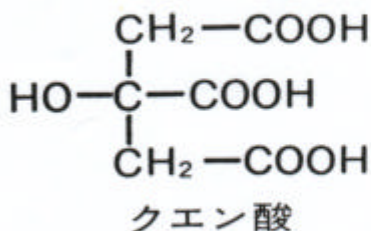
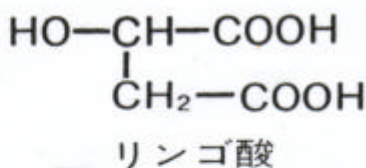
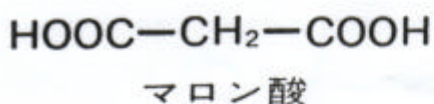
アセトジカルボン酸

< マロン酸の活性化 >
マロン酸の場合



ジカルボン酸（ジカルボニル）

エノール



ジャボチンスキー反応の基質となる化合物

< 図 1 >

イ 酸化剤…………… KBrO_3 , KIO_3 , H_2O_2 , etc.
臭素酸塩, ヨウ素酸塩はナトリウム塩でもよい。

ウ 触媒…………… $\text{Ce}(\)$ 塩, $\text{Mn}(\)$ 塩, $\text{Fe}(\)$ -phen 錯体 (フェロイン), $\text{F}(\)$ -bip 錯体, $\text{Ru}(\)$ -phen 錯体, etc.

(次ページ<図2>参照)

これらの塩に含まれる金属イオンや錯イオンは経験的に知られるようになったものであるが、いずれも 0.9~1.8V (文献13では 1.6V となっているが誤りである) 程度の標準酸化還元電位を有するものである。

それらの標準酸化還元電位を示すと次のようである。

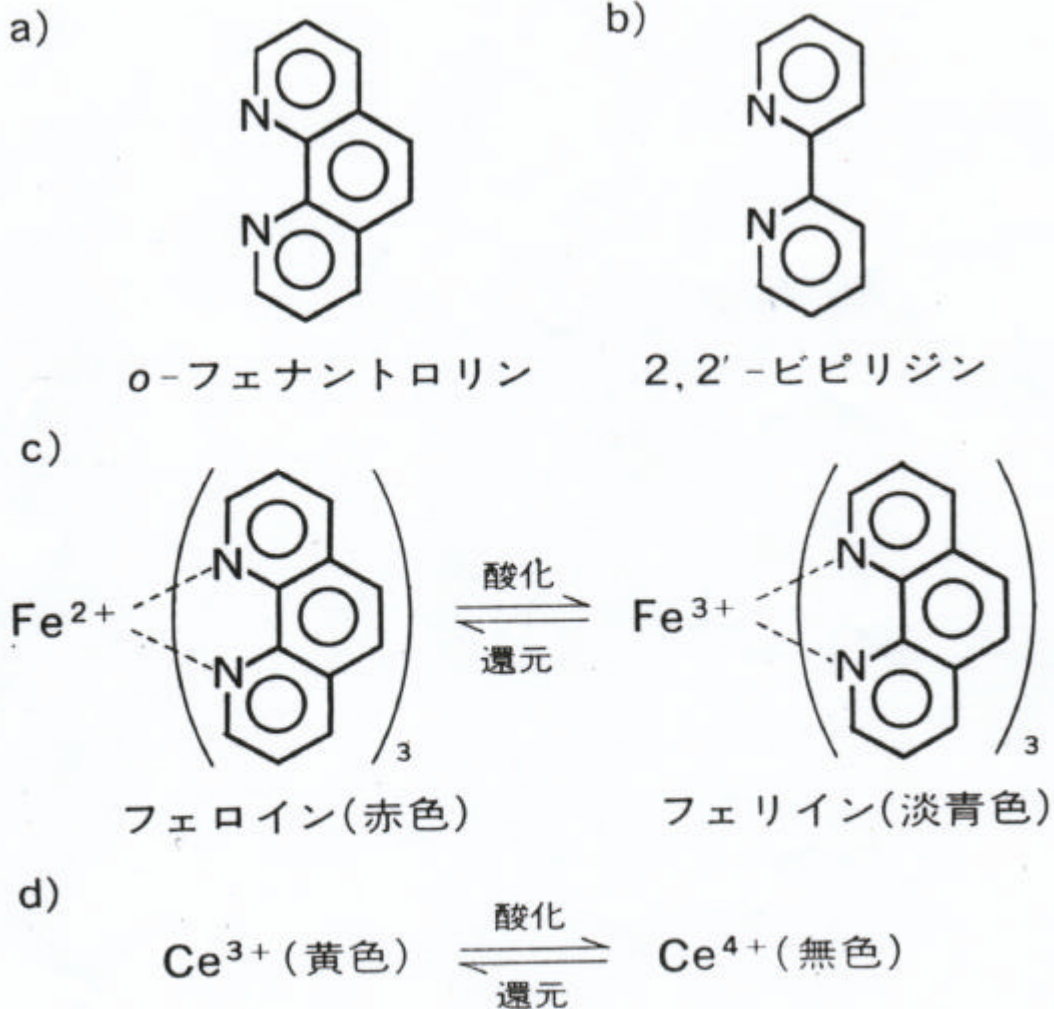


Fe-bip (/) $E^\circ = 1.1V$

(Fe(/) $E^\circ = 0.771V$ であるが、錯イオンになると標準酸化還元電位が変化する。)

Mn(/), Mn-phen(/), Ru-phen(/) についてはデータ不明。

工 媒 質………硫酸，過塩素酸 ($HClO_4$)，硝酸，リン酸などの強酸が適し，ハロゲン化物イオンは振動反応の阻害剤になるので塩酸や臭化水素酸を用いるのは不適当だとのことである。(文献12)



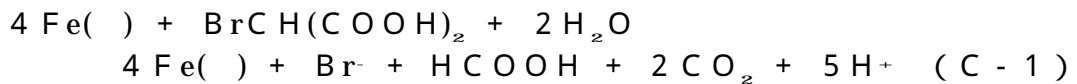
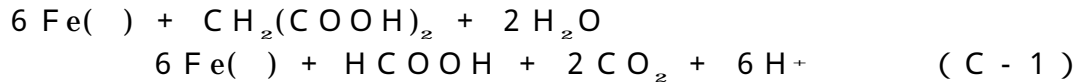
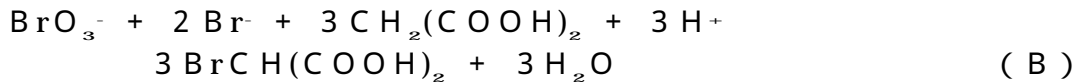
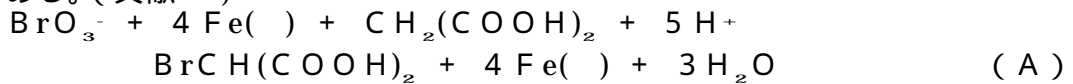
ジャボチンスキー反応の触媒

< 図 2 >

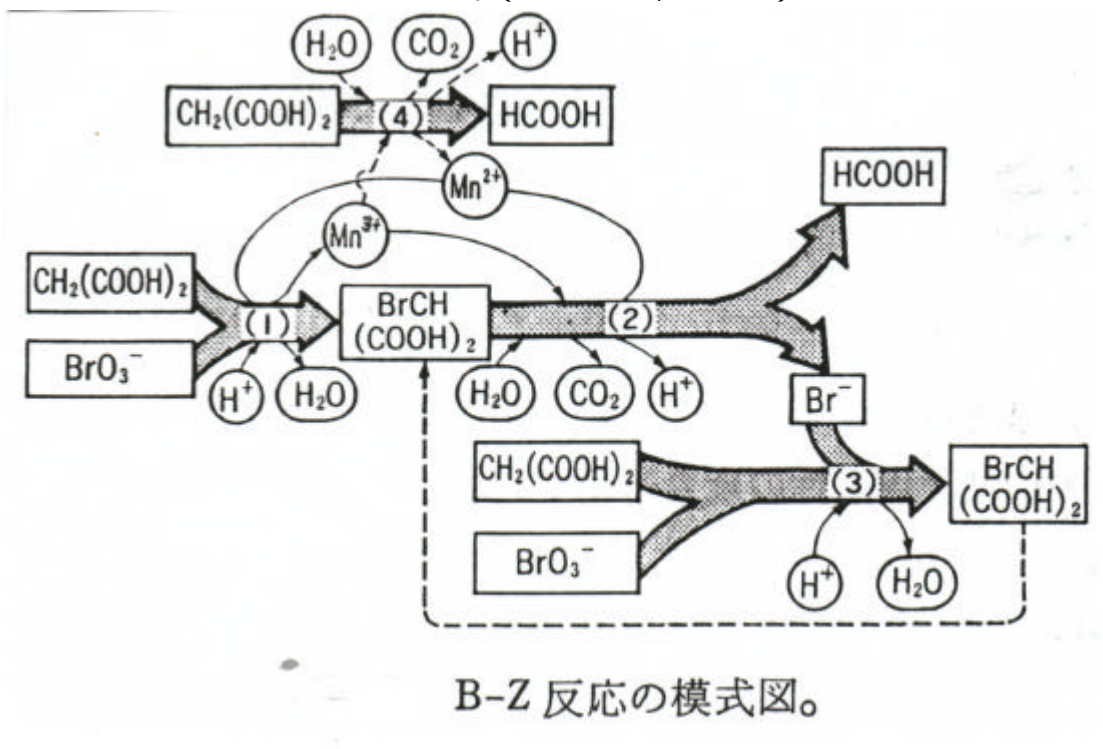
4. 反応のメカニズム

フェロインの存在下でのマロン酸の臭素酸酸化を例にすると、中間生成物も含めると、マロン酸，プロモマロン酸， $Fe()$ と $Fe()$ の錯イオンや，臭素酸 ($HBrO_3$)，亜臭素酸 ($HBrO_2$)，次亜臭素酸 ($HOBr$)，臭素 (Br_2)，臭化物イオン (Br^-) など，10種類以上の反応物が介在している。したがって，全体として

の反応機構は非常に複雑なものになっており、本反応は概略次のようであるとのことである。(文献¹³⁾)



図式で示すと次のようである。(< 図 3 > , 文献 8)



< 図 3 >

5 . 振動周期の研究

振動反応の振動周期は反応の種類によって、また、ちょっとした反応条件の変化で大きく異なることが分った。同じ反応でも反応条件のわずかな変化で、ある時は反応開始数分経過しても振動周期はほとんど変化していないが、ある時は周期回数を追う毎に振動周期が大きく延びて行った。振動周期が延びていく場合、p.6~ 7 の < 図 4 > のような延び方をするものもあれば、< 図 5 > , < 図 6 > のように指数関数的に延びるものもあり、また、< 図 7 > のようにバラつきながらも次第に延びて行くものもあった。

6 . 実験条件の検討

ア 反応物質の濃度関係

文献では非常に広い濃度範囲で振動反応が見られるように書かれているが(文献3),実際にはマニュアル通りにやったつもりでもうまくいかない場合が以外に多く,混合する試薬の濃度比が少し変わっただけで反応の見られない場合もあった。反応にとっての最適濃度比を見つけるのはなかなかむづかしかった。特にフェロインの添加量はまったく微妙であった。

化学の授業では,触媒はほんの少量で反応の速さを変え,その量にはほとんど影響されない,と習ったように思うが,実際は全く異なっていた。

イ 温度等の条件

まだ研究不十分で,詳しいことは今後の課題であるが,現在までの検討の結果からは,振動反応の起こり方は温度には大きくは左右されないように思われる。

7. まとめと今後の課題

ア 文献集めとその検討に大変時間がかかってしまい,実際に実験し,その結果を検討する時間が不足気味であった。

イ 混合する試薬の濃度比について,現在はマニュアルから出発しながら,試行錯誤的に最適条件を模索している段階であるので,今後はそれぞれの反応について,最適なものを確立していきたい。

ウ 反応のメカニズムが複雑で,理解するのが大変だった。

エ 反応温度を変えた場合の反応の様子について,今後検討していきたい。

オ 前述の **2. 検討した反応** で挙げたもの以外の振動反応にも挑戦してみたい。

カ それぞれの振動反応について,マニュアルの指示以外の触媒を使用したらどうなるのか,幾つかの反応の触媒を入れ替えたみたらどうなるのかを検討してみたい。

8. 参考文献

- (1) A.T.Winfrey, J.Chem.Educ., **61**, 661 (1984)
- (2) Briggs, T.S.; Rauscher, W.C., J.Chem.Educ., **50**, 496 (1973)
- (3) 早川俊美, 吉川研一, 脇健, 化学教育, **27**, 355 (1979)
- (4) 脇健, 吉川研一, 織田保子, 早川俊美, 化学教育, **27**, 444 (1979)
- (5) 吉川研一, 高島章子, 脇健, 早川俊美, 化学教育, **28**, 386 (1980)
- (6) 松村竹子ほか, 化学教育, **28**, 455 (1980)
- (7) 福永勝則, 化学と教育, **36**, 296 (1988)
- (8) 松村竹子, 化学と教育, **37**, 14 (1989)
- (9) 福永勝則, 化学と教育, **37**, 414 (1989)
- (10) 藤枝修子, 化学と教育, **43**, 514 (1995)
- (11) 香月義弘, 化学と教育, **44**, 162 (1996)
- (12) 赤松紀公, 松村竹子, 化学と教育, **49**, 372 (2001)
- (13) 吉川研一, 現代化学, **1982**, 14 (1982)
- (14) 池本勲, 現代化学, **1991**, 27 (1991)

- (15) B.Z.Shakhashiri 著, 池本勲訳
「教師のための化学実験 ケミカルデモンストレーション 6
振動反応と時計反応」, 丸善 (H10)

