

振動化学反応における光効果

I. 時間振動

神宮寺 守

反応系で物質濃度が周期的に変動する現象は化学振動として知られているが、最近光感性の振動化学反応に興味もたれている。化学振動における光の影響は、振動系の種類や試薬濃度そして光の波長や強度などに依存するが、振動の振幅と周期の変化や振動の阻害あるいは誘起として観測される。はじめに均一系の振動化学反応を簡単に紹介し、次にこれまでに報告されている振動反応系における光効果の研究をまとめる。これらの研究の中で、光効果の反応機構について比較的詳しい議論がなされている pH 振動子と Belousov-Zhabotinskii 反応の2つの系をとりあげ、我々の最近の研究を含めて述べる。

キーワード：振動化学反応, 光効果, BZ 反応, 時間振動

はじめに

化学反応で物質の濃度が周期的あるいは空間的に変動する現象は化学振動として知られ、生体系にもその例が見られることから興味もたれている。振動化学反応における光効果の研究はすべて均一の溶液系で行われているので、はじめに均一反応系の化学振動について簡単に述べる。

少数の化学振動の現象はもともと偶然見つかったものである。1921年に Bray¹⁾はヨウ素触媒による過酸化水素の分解反応を研究しているとき、酸素の生成と溶液中のヨウ素濃度が周期的に変化することを観測した。この系は最初の均一系の化学振動として知られ、その後 Liebafsky²⁾により精力的に続けられたことから Bray-Liebafsky 反応と呼ばれている。1958年 Belousov³⁾はクエン酸サイクルの研究をしていたが、臭素酸カリウムとセリウム塩を含む硫酸水溶液にクエン酸を溶かしたとき、溶液の色が無色から淡黄色と周期的に変化することを見出した。1964年 Zhabotinskii⁴⁾がこの反応に注目し、クエン酸をマロン酸に、セリウムイオンを鉄イオンに置き換えるなどして系統的に調べた。現在、この反応は Belousov-Zhabotinskii

(BZ)反応と呼ばれている。Zhabotinskii の実験には薄層状の BZ 溶液を攪拌せずに放置しておく、同心円状のパターンが成長していくという化学波動の発見も含まれている。一方、イーストによるアルコール発酵やペルオキターゼによる NADH 酸化反応など多くの酵素反応系で振動現象が観測されたこともあり⁵⁾、化学振動は広く関心もたれるようになった。

その後、BZ 反応に関する研究は急速に進み、マロン酸を他の有機酸で、セリウムイオンを他の金属イオンや金属イオン錯体などで置き換えることにより、振動の周期や溶液の色の変化が異なる多くの変形 BZ 反応が開発された。また、触媒としての金属イオンを含まない非触媒振動子も見出されている⁶⁾。この間に理論的研究も進められ、Field^ら⁷⁾は BZ 反応の振動現象を説明する反応機構を考え出した。この機構は FKN 機構と呼ばれ、空間パターンの形成もこの機構で説明できることが示された⁸⁾。1973年 Briggs と Rauscher⁹⁾は BZ 反応と Bray 反応を組み合わせ、興味深い反応系を考え出した。Briggs-Rauscher 反応と呼ばれるこの振動系は過酸化水素、ヨウ素酸カリウム、過塩素酸、マロン酸、硫酸マンガ、デンプンからなり、溶液の色が褐色から濃青色と周期的に変化する。

Epstein^らは連続攪拌反応器 (CSTR) を用いて化学振動子を設計する系統的研究を精力的に始め、有機化合物を含まない最小臭素酸振動子¹⁰⁾をはじめ、亜塩素酸塩系振動子、臭素酸塩系振動子、ヨウ素酸塩系振動

子など24種の相互に関連する新しい振動系を開発した¹¹⁾。その後もCSTRを用いて、ハロゲンを含まない反応系で溶液のpHが大きく変動するpH振動子¹²⁾やハロゲンも金属イオンも含まない反応系でアルカリ性溶液中で振動するメチレンブルー振動子¹³⁾などの新しい化学振動系が続々と見出されている。これらの均一系振動化学反応に関する理論的研究も進められ、それぞれの振動現象を説明する反応機構やモデルが数多く提案されている¹⁴⁾。

振動化学反応系における光効果

光が化学振動にどのような影響を与えるかは非常に興味ある問題で、いくつかの振動反応系について光照射の実験がなされている。これまでに報告されている光効果の研究を順に紹介する。Vavilinら¹⁵⁾はCe⁴⁺触媒BZ反応の紫外光照射で、溶液の酸化還元電位の振動が光で影響されることを初めて観測した。紫外光効果が反応系へのBr⁻添加と同じ効果を示すことから、光効果はマロン酸の臭化物の光分解で生成するBr⁻に起因するとした。また、ZaikinとZhabotinsky¹⁶⁾は同じCe⁴⁺触媒BZ系に周期的な光照射を行い、化学振動の周期が照射光の周期と重なる同期現象について報告している。SharmaとNoyes¹⁷⁾は、Bray-Liebafsky反応の可視光照射で、試薬の初期濃度の条件によっては、ヨウ素イオン濃度の振動が誘起したり、あるいは停止したりすることを観測している。これらの光効果から、振動反応が、高濃度のI⁻で特徴づけられる非ラジカル反応の条件と低濃度のI⁻で特徴づけられるラジカル反応の条件との間で移り変わることを示唆した。なお、可視光を吸収する化学種としてヨウ素分子を考えている。Gáspárら¹⁸⁾はBZ反応系に比較的強い可視光の照射を試みた。Ce⁴⁺触媒系では効果は見られないが、Fe(phen)₃²⁺とRu(bpy)₃²⁺触媒系は可視光で強く影響され、溶液の酸化還元電位の振動の振幅や周期が変化したり、振動の停止あるいは誘起も観測された。これらの光効果はFe(phen)₃²⁺やRu(bpy)₃²⁺の酸化還元反応が光により加速されることによると考えている。DulosとDe Kepper¹⁹⁾はBriggs-Rauscher反応に周期的な光照射を行い、溶液の酸化還元電位の振動周期との同期、また単パルス照射による振動の位相シフトを報告している。Rábaiら²⁰⁾はあるpH振動

子が非常に光感性で、試薬の初期濃度条件により、pH振動が光で誘起あるいは阻害されたりすることを観測し、光効果を含めた10の素反応からなる機構を提案した。さらにMoriら²¹⁾は同じ系で振動の光誘起効果の光波長依存性を測定し、初期過程として光を吸収する化学種を明らかにした。Srivastavaら²²⁾は非触媒振動系の光効果を調べ、反応中で生成するフェニルラジカルあるいはアニドドラジカルなどの中間体による光吸収が重要な役割をしていることを示した。最近、Srivastavaら²³⁾と我々²⁴⁾はRu(bpy)₃²⁺触媒BZ系における光効果の初期過程に関する研究をほぼ同時に報告した。光吸収でRu(bpy)₃²⁺の励起状態が生成し、引き続き反応で生成するBr⁻により振動が阻害されることが示された。

一方、静置した薄層状の溶液で観測される空間パターン形成における光効果の研究についても2, 3の報告がある。BusseとHess²⁵⁾はFe(phen)₃²⁺触媒BZ系に紫外光を集光し、その光スポットを中心に同心円状パターンが形成されるのを観測した。Kuhnertら^{26,27)}はRu(bpy)₃²⁺触媒BZ系の光照射で、化学波動を光により操作できることを示し、光感性の振動反応が記憶素子や画像処理に応用できることを示した。最近、我々²⁸⁾はRu(bpy)₃²⁺触媒BZ系に光照射することにより、三角や四角形の新しい空間パターンを発生させた。これは直線として動く化学波動の最初の例である。空間パターンにおける光効果は大変興味ある現象であるが、詳しいことは次の機会に譲ることとする。

振動化学反応における光の影響は、振動系の種類、試薬濃度、光の波長や強度などに依存するが、振動の振幅や周期の変化、振動の阻害あるいは誘起などの現象として観測される。ここで比較的よく研究されているpH振動子とBZ振動系をとりあげ、光効果について実験データや反応機構を含めてさらに詳しく述べる。

pH振動子における光効果

Rábaiらは以前にCSTRを用いてハロゲンを含まない簡単なpH振動子としてH₂O₂-S²⁻-Fe(CN)₆⁴⁻からなる反応系を報告している²⁹⁾。彼らはさらに研究を進め、この系はH₂O₂が過剰に存在する条件では、S²⁻がなくてもH₂O₂-Fe(CN)₆⁴⁻反応で振動が起こ

り、この新しい pH 振動子が非常に光感应性であることを見出した²⁰⁾。十分過剰の H₂O₂ 溶液に適当な濃度の H₂SO₄ と K₄Fe(CN)₆ 溶液を混合すると、暗くした CSTR 中で反応が起こり、pH と光吸収に振動が観測される。pH の周期的変動の幅は 2 ぐらいであるが、Fe(CN)₆⁴⁻ による光吸収の振動の振幅は非常に小さく、全濃度の約 1% を越えることはめったにない。振動現象は混合する溶液の初期濃度や流速 (k₀) について広い条件範囲で起こる。この反応系には pH が異なる 2 つの安定な定常状態が存在し、1 つの状態は [H⁺]₀ と k₀ の高い値で観測され、他方の状態は約 pH7.5 を示す。[H⁺]₀ > [Fe(CN)₆⁴⁻]₀ のとき、低い pH の状態がすべての流速条件で観測される。暗中で得られた位

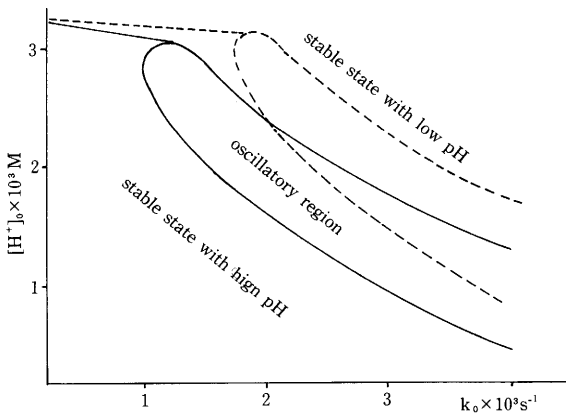


図1 暗(実線)と光照射中(破線)における位相図。T = 25°C。初期濃度: [H₂O₂]₀ = 1.0 × 10⁻¹ M, [Fe(CN)₆⁴⁻]₀ = 3.33 × 10⁻³ M。文献20より引用。

相図が図1に実線で示されている。ここでは温度、[H₂O₂]₀ および [Fe(CN)₆⁴⁻]₀ を一定にして、[H⁺]₀ と k₀ の値をいろいろ変えて状態を決定している。[H₂O₂]₀ = 0.2 M と 0.5 M の条件で得た同様の位相図から、図1の振動領域は [H₂O₂]₀ を増すにしたがって狭くなり、高い流速側にずれることがわかった。[Fe(CN)₆⁴⁻]₀ / [H₂O₂]₀ の比が化学量論的な値に近いあるいは越えると振動は観測されない。

この系の振動の振幅、周期そして振動の存在さえも可視光に非常に敏感である。図1の破線はこの系を光照射したときは位相図がどのように変化するかを示している。ある条件下で照射光の強度を増加したとき、振動が停止するまでに振動の振幅がいかに減少するか

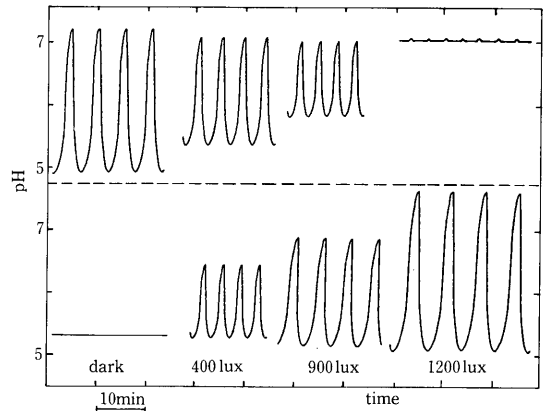
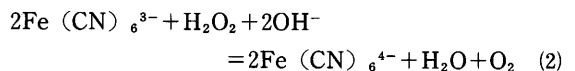
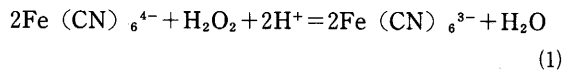


図2 振動現象における光効果。T = 25°C。光強度の増加による振幅の減少(上図)。流速: k₀ = 1.9 × 10⁻³ s⁻¹。初期濃度: [H₂O₂]₀ = 5.0 × 10⁻² M, [Fe(CN)₆⁴⁻]₀ = 3.33 × 10⁻³ M, [H⁺]₀ = 1.8 × 10⁻³ M。光による振動の誘起(下図)。k₀ = 1.9 × 10⁻³ s⁻¹, [H₂O₂]₀ = 5.0 × 10⁻² M, [Fe(CN)₆⁴⁻]₀ = 3.33 × 10⁻³ M, [H⁺]₀ = 2.33 × 10⁻³ M。文献20より引用。

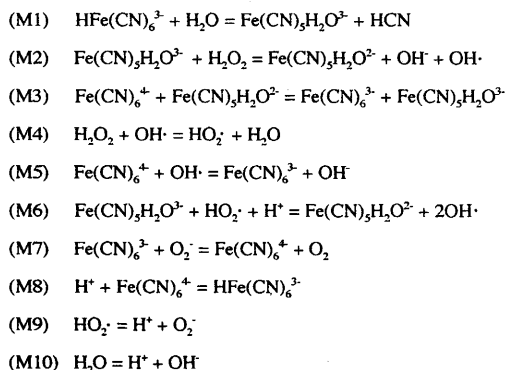
(振動は光を切るか、流速を上げるかすると回復する)、また他の濃度条件下で光がいかに振動を誘起するかの様子を図2に示した。別の実験で、暗くした CSTR 中で振動を起こし、Fe(CN)₆⁴⁻ 溶液を CSTR へ混入する手前で光照射を行っている。このとき観測された効果は CSTR 中の反応溶液の光照射で引き起こされる効果と同じであった。この CSTR への混入前の光照射効果は可逆的で、光照射を止めると約20分後にもとの暗中での反応が回復する。

振動が起こっている間、過酸化水素は、pH が低いときの Fe(CN)₆⁴⁻ による還元反応(1)と pH が高いときの Fe(CN)₆³⁻ による酸化反応(2)との間で交互的に反応する。



光照射の効果を含め、振動現象を説明すると思われる反応機構が提出された(表1)。反応性の高い Fe(CN)₅H₂O³⁻ の生成が光誘起される反応(M1)がこの機構のキーステップで、光感应性の原因になっている。Fe(CN)₅H₂O³⁻ で仲介されるステップ M4 と M6 における OH・ラジカルの自己触媒的な生成で、系の定

表1 光効果を含めた振動反応の機構



常状態の不安定化が引き起こされる。ステップ M1—M10に基づく予備的な計算は実験的に観測された振動と同様の振動を示すことがのべられている。

Mori²¹⁾らは、上記の pH 振動系における振動の光誘起について、その効果の波長依存性を測定した。それぞれの光波長に対する振動誘起の相対的光効果 (RE) として次式を求めた。

$$\text{RE} = (\text{D}/\text{P}_c) [1 - \exp(-2.303\text{D})]^{-1}$$

ここで D は吸光度、 P_c は振動を誘起する光強度 (Watt) のしきい値である。この式の詳しい誘導は Srivastava らにより与えられている²²⁾。図3に見られるように相対的光効果 (RE) の波長依存性が $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液よりも $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 溶液の吸収スペクトルによく対応していることから、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ による光吸収が、この系における振動の光誘起の初期ス

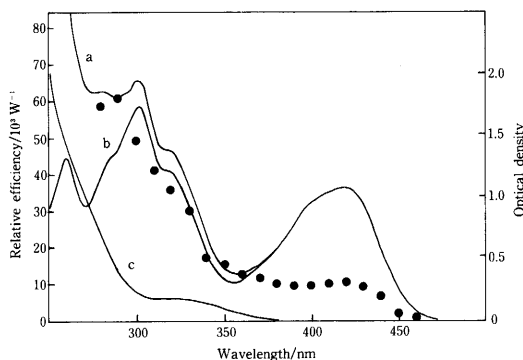


図3 相対的光効果 RE (黒丸、左軸) と吸収スペクトル (右軸)。a) pH5.0 の反応溶液の吸光度, b) $2.11 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 水溶液の吸光度, c) $1.19 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 水溶液の吸光度。文献 21 より引用。

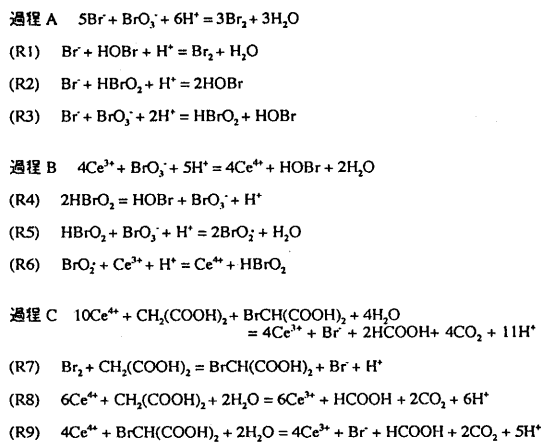
トップであると結論している。この結論は表1に示した M1 の反応が光で誘起されるとする Rábai らの仮定と一致しない。不一致の原因は、Rábai らの $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液に少量の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ が含まれているか、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の光吸収が短波長領域でより効果的であるかのどちらかによると考えている。いずれにしてもこの新しい pH 振動系が、Briggs-Rauscher 反応や後で述べる BZ 反応に比較して可視光により感応的であることは大変興味深い。

BZ 振動反応系における光効果

光効果を理解するために、BZ 振動反応の機構を Ce イオン触媒系を例にとり紹介する。BZ 反応に関する機構ははじめにも述べたように Field, Körös, Noyes⁶⁾ によって提出されるもので、FKN 機構と呼ばれている。この機構はその後少し改良や拡張されたが、BZ 反応の振動現象を説明するには十分と思われる。表1に示したように、FKN 機構は反応を支配する2つの過程 A と過程 B、そして B から A へ切り換える第3の過程 C からなり、それぞれの過程にはいくつかの素反応ステップが含まれている。

FKN 機構によると化学振動は以下のように説明される。 Br^- 濃度が非常に高いとき過程 A が起こり、R2 では HBrO_2 の濃度は低い状態にある。一方 R1 で生成する臭素分子は、R7 でマロン酸と反応してプロモマロン酸を生成する。このときは BrO_2 の自己触媒的な生

表2 FKN 機構



成 (R5) を起こすのに十分な HBrO_2 が存在しないので、過程 B は起こらない。しかし Br^- が過程 A で消費され、その濃度は減少する。その間に HBrO_2 は反応溶液中にゆっくりとたまっていく。 Br^- の濃度がある臨界値 $[\text{Br}^-]_c$ 以下になると、過程 B はもはや (R2) によって阻害されない。過程 B が始まり、 BrO_2 による自己触媒的な Ce^{3+} の Ce^{4+} への 1 電子酸化 (R6) が HBrO_2 を通して起こる。このステップは FKN 機構の心臓部である。それから Ce^{4+} の濃度が高くなると、過程 C が引き起こされ、R9 で Br^- の生成がしだいに速くなる。その間に Ce^{4+} が再び Ce^{3+} に還元される。 Br^- 濃度が $[\text{Br}^-]_c$ を越えると、過程 B が抑えられ、過程 A が再び始まる。過程 C が過程 B から過程 A へのフィードバックになっている。この過程 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ の連鎖は繰り返され、振動を引き起こすことになる。FKN 機構では Br^- は R2 を通して振動系を支配する重要な中間体と考えられている。

振動化学反応に対する光照射の実験は、前に述べたように Vavilin ら¹⁵⁾ により最初に試みられた。 Ce^{4+} 触媒 BZ 系に対して、種々の初期濃度条件下で紫外光 ($\lambda < 300 \text{ nm}$) を照射し、光強度を変えて溶液の酸化還元電位の振動の振幅、周囲の変化を観測している。照射光の強度を増加していくと振動が完全に抑えられる。この光効果の長波長の限界は 300 nm で、波長が短

くなるにしたがってその効度が大きくなる。彼らの実験は FKN 機構が提出される前であるが、 Br^- が振動を支配する重要な中間体と考えられていた。振動反応系への Br^- の添加効果の実験を行い (図 4)、紫外光照射の効果は振動の阻害剤として働く Br^- の導入と同じ効果をもつことを示した。このことから振動系に対する光効果の機構として、光が (i) 最初の段階で Ce^{3+} を酸化する化合物を分解する (すなわち、光が阻害剤 Br^- と同様に振舞う) か、あるいは (ii) 臭素を含む化合物を分解して Br^- を生成するかの 2 つの可能性が検討された。最初の段階 (BrO_3^- による Ce^{3+} の酸化) の光感応性について調べたところ、 $\lambda < 300 \text{ nm}$ の光照射では最初の段階は阻害されないでむしろ加速される。また、この効果は短波長になるにしたがって大きくなることから、(i) の仮定は除外された。一方、別の実験でプロモロン酸は $\lambda < 300 \text{ nm}$ の光照射で Br^- を生成することを確かめた。これらの結果から Ce^{4+} 触媒 BZ 反応系における光効果は、臭素を含む反応生成物が紫外光で分解されて Br^- を生成することによると結論している。臭素を含む反応生成物としてはプロモロン酸だけでなく、光により敏感なジプロモロン酸も考えている。彼らは光感応性の振動化学反応において、光で振動を操作したり、完全に抑えることができることを示した。

Gáspár ら¹⁶⁾ は Ce^{4+} 、 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ をそれぞれ触媒とする BZ 系に対する可視光の影響を調べた。いずれの場合にも振動は溶液の酸化還元電位の変動で測定している。 Ce^{4+} 触媒系は可視光領域にほとんど吸収をもたないため、強い光照射でも検出できるほどの効果は観測されなかった。一方、可視領域に吸収をもつ $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ と $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 系に、比較的強い可視光を約 30 分間隔で断続的に照射した。 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 触媒反応では、図 5 に見られるように、数時間内では光は振動を阻害するが、5 時間近く経った 5 回目の光照射中に振動が始まり、その振動と周期はともに光照射しない場合よりも大きい。光で誘起されるこの振動はしばらくの間繰り返される。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 触媒系では、最初の光照射中で、はじめのうちは振動は停止しているが、約 20 分後に新しい振動が始まり、その振幅は時間とともに大きくなるが、光照射しない場合よりも小さい。約 3 時間後の 4 回目の光照射中で振動は見られなくなるが、光を切ると再び振動が現

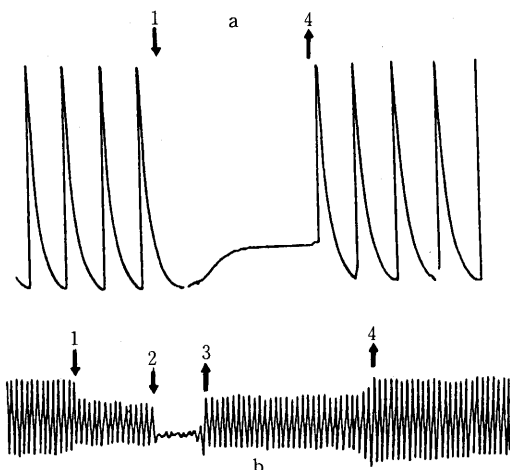


図 4 振動系への Br^- の添加効果。a) $[\text{KBrO}_3]_0 / [\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 1$, b) $[\text{KBrO}_3]_0 / [\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0.05$; 1) Br^- の添加開始, 2) 添加速度の増加, 3) 添加速度の減少, 4) Br^- の添加終了。文献15より引用。

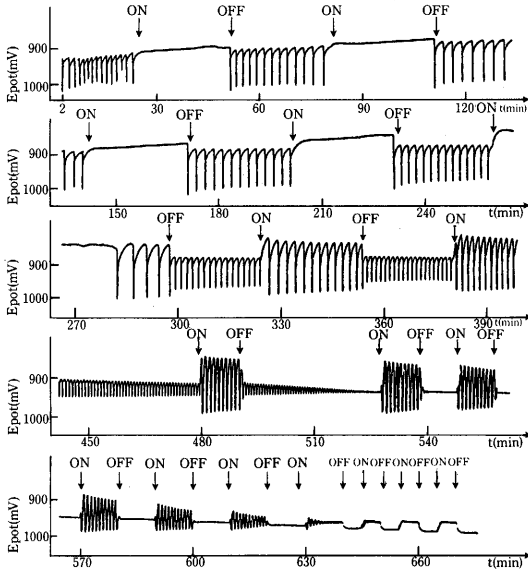
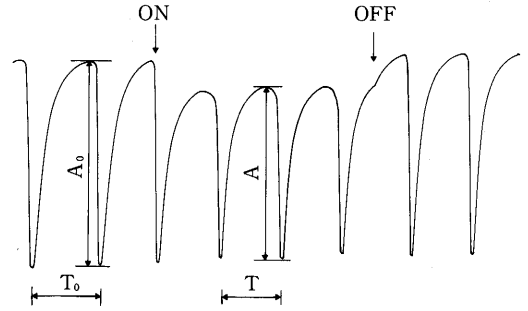


図5 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 触媒系における光効果。初期濃度： $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.06\text{M}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0.02\text{M}$, $[\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}]_0 = 0.001\text{M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.5\text{M}$ 。文献18より引用。

れる。 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 触媒 BZ 反応に対する可視光の効果について、光でこれらの触媒の酸化および還元反応の速度がともに速くなり、このことが振動機構で重要な役割を果たすラジカルを含め種々の化学種の濃度に変化をもたらすためと考えているが、反応機構についての詳しい議論はなされていない。

最近、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 触媒 BZ 系における光効果，特にその初期過程に関する研究が Srivastava ら²³⁾と我々²⁴⁾によりほぼ同時に報告された。我々はバッチ系で実験を行い，彼らの実験では CSTR が用いられている。ここでは我々の研究を中心に述べることにする。振動は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (以下単に $\text{Ru}(\text{II})$ と書く) あるいは $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (以下単に $\text{Ru}(\text{III})$ と書く) の光吸収で観測した。光照射すると振動の振幅や周期が変化したり，あるいは振動が停止する。ここで光効果を振動の振幅あるいは周期における変化の割合 ΔA (%) と ΔT (%)，として図6のように定義した。この光効果， ΔA と ΔT の波長依存性が図7に示されている。波長依存性は $\text{Ru}(\text{II})$ の吸収スペクトルとよく一致することから， $\text{Ru}(\text{III})$ よりむしろ $\text{Ru}(\text{II})$ による光吸収が光効果の初期ステップであることを明らかにした。これらの結果は，実験方法は異なるが Srivas-



$$\Delta T = \frac{T_0 - T}{T_0} \times 100(\%), \quad \Delta A = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100(\%)$$

図6 光効果， ΔA と ΔT の定義

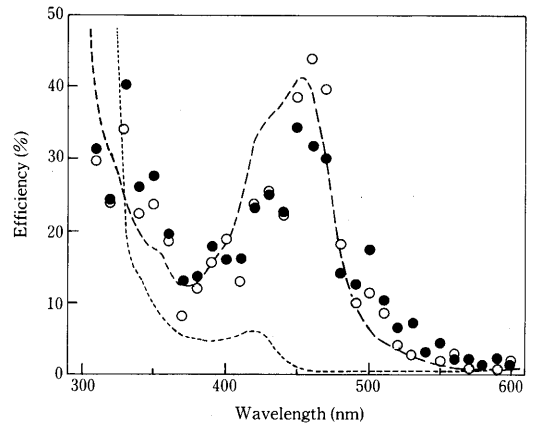


図7 光効果の波長依存性：(○) ΔA と (●) ΔT 。初期濃度： $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.06\text{M}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0.25\text{M}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1\text{M}$ 。破線と点線はそれぞれ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ と $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ の吸収スペクトルを示す。文献24より引用。

tava ら²³⁾の報告と一致している。また，光照射による反応溶液の温度上昇はわずか(0.1度以下)であることから，光効果は光吸収で生成する $\text{Ru}(\text{II})$ の励起状態からの反応に起因すると考えた。また，光効果に対する照射光(340-490 nm)の強度依存性を測定した。照射光強度を増していくと，はじめは光強度に比例して振幅や周期は小さくなるが， 6 mWcm^{-2} 以上ではそれらは急激に変化し，さらに約 8 mWcm^{-2} の光照射では振動は完全に抑えられる。 $\text{Ru}(\text{II})$ 触媒系は照射光強度に非常に敏感であり，濃度，温度などのパラメーターと同様に光強度に臨界値があることが示された。強い光照射で振動が完全に停止している場合でも，光照射

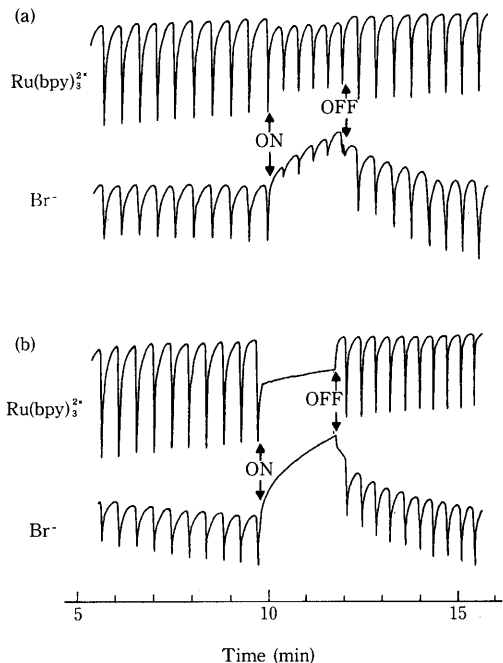
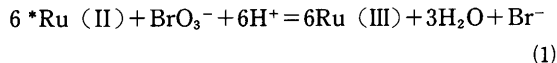


図8 振動系の照射中における Br^- と $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の濃度変動の同時測定。光強度：(a) 6 mWcm^{-2} と (b) 10 mWcm^{-2} 。初期濃度： $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.06 \text{ M}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0.25 \text{ M}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1 \text{ M}$ 。文献24より引用。

を止めるとすぐに振動が回復することは注目される。光効果の初期過程を明らかにするために、照射中で $\text{Ru}(\text{II})$ と Br^- の濃度変動の同時測定を試みた。図8に異なる光強度で照射したときの Br^- 選択電極の電位と Ar イオンレーザー光 (488 nm) の $\text{Ru}(\text{II})$ による透過率の時間変化を示した。これは照射中における Br^- の挙動を示す最初の観測である。臨界値以下の光強度では Br^- の濃度は増加するが、小さい振幅と短い周期をもつ振動が Br^- と $\text{Ru}(\text{II})$ の両方にまだ観測される。臨界値以上の光強度では Br^- はさらに急激に増加し、振動は完全に抑えられる。図8では予想される光定常状態にまだ完全に達していないが、反応系が照射で Br^- と $\text{Ru}(\text{II})$ の高濃度で特徴づけられる還元状態になる傾向を示している。これらの結果から振動に対する光の影響は $\text{Ru}(\text{II})$ の光化学反応による Br^- 生成に起因すると結論される。照射された振動系においても Br^- が支配的の中間体として働いていると考えられ、強い照射では過剰の Br^- が生成すると、

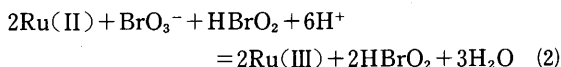
FKN 機構の過程 A の (R2) で HBrO_2 が減少し、振動が阻害される。

Br^- の生成機構として、光吸収で生成する $\text{Ru}(\text{II})$ の励起状態 ($^*\text{Ru}(\text{II})$ と書く) による臭素酸イオンの還元反応(1)による Br^- の直接的な生成を考えた。



$^*\text{Ru}(\text{II})$ は基底状態より 2.12 eV 上にあることから、 $\text{Ru}(\text{III}) + \text{e}^- = ^*\text{Ru}(\text{II})$ の還元電位は基底状態の還元電位 1.26 V から -0.86 V と見積もられる。一方、 $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2\text{O} + \text{Br}^-$ の還元電位は熱力学データから 1.44 と計算される。それゆえ反応(1)は熱力学的に許容である。

さらに Br^- の生成機構について情報を得るために、BZ 系からマロン酸を除いた別の反応系 ($\text{Ru}(\text{II}) - \text{BrO}_3^- - \text{H}^+$) で同様な光照射実験を行った。照射しない場合、この系では $\text{Ru}(\text{II})$ の $\text{Ru}(\text{III})$ への酸化を伴う自己触媒反応(2)が起こることが知られている。



この自己触媒反応が起こる前に可視光で照射すると、

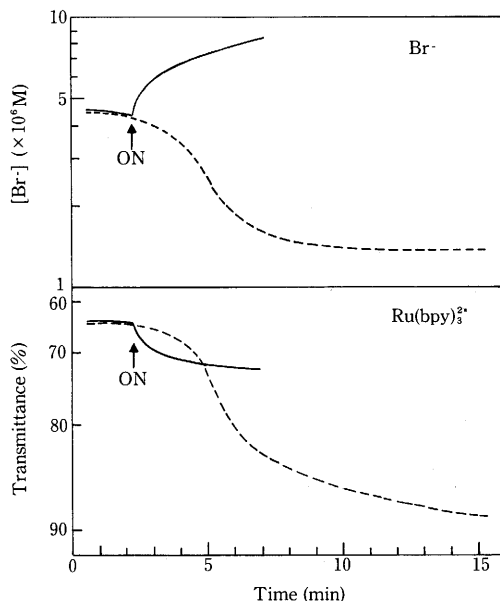


図9 酸性溶液中での $\text{BrO}_3^- - \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 反応における光効果。破線は暗中での変化を示す。初期濃度： $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.01 \text{ M}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.05 \text{ M}$ 。文献24より引用。

図9に示したようにRu(II)とBr⁻の濃度に急激な変化が観測される。光照射前後の吸収スペクトルの測定からRu(II)からRu(III)への酸化が光で誘起されることが確かめられた。さらに、この光誘起酸化はBrO₃⁻あるいはH⁺の初期濃度を高くすると加速される。光照射の条件下では、光を照射しない場合に進む反応の熱力学的傾向と反対に、Br⁻の濃度を増加させる。これらの結果はBr⁻が有機的臭化物を通さないでRu(II)の光化学的反応で生成することを示し、反応(1)が光照射系におけるBr⁻の生成機構であることを支持する。一方、Srivastavaら²³⁾は酸化還元反応の熱力学的考察から、振動を阻害する原因として反応(3)を提出している。

$$4 \cdot \text{Ru(II)} + \text{HBrO}_2 + 3\text{H}^+ = 4\text{Ru(III)} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}^- \quad (3)$$

この反応では、FKN機構で重要な中間体であるHBrO₂が減少し、Br⁻が生成する。

我々の研究では、Ru(bpy)₃²⁺触媒BZ反応に対する光の影響について、Ru(II)による光吸収が初期ステップであり、引き続きRu(II)の励起状態の反応で生成するBr⁻が振動の阻害を引き起こすと結論された。このことは、Br⁻の生成効率を光の波長や強度を選ぶことによって容易に制御でき、したがって振動系が光によって自由に操作できることを示している。

結 語

pH振動子とBZ振動における光効果を中心に、均一振動化学反応系の時間振動に対する光効果のこれまでの研究をまとめた。これまで見てきたように、振動系や用いる反応容器の種類、反応物質の構成や初期濃度そして光の波長や強度などの実験条件にもよるが、光の影響は振動の振幅や周期に変化を与えたり、振動を誘起あるいは阻害する効果として観測される。しかし光効果は現象的には容易に観測されるが、その反応機構についてはまだわからないことが多い。pH振動子やBZ振動系に関しては、最近の研究により光効果の初期過程がようやく実験的に明らかにされてきたところである。化学振動における光効果を素反応レベルで論じるために、さらに詳しい定量的な実験が期待される。

文 献

- 1) Bray W C (1921) A periodic reaction in homogenous solution and its relation to catalysis. J Am Chem Soc, 43: 1262-1267.
- 2) Bray W C, Liebhafsky H A (1931) Reaction involving hydrogen peroxide, iodine and iodate, Part I. Introduction. J Am Chem Soc, 53: 38-44.
- 3) Belousov B P (1958) A periodic reaction and its mechanism. Sbornik Referatov po Radiatsionn, Medgiz, Moscow, pp 145-147.
- 4) Zhabotinsky A M (1964) Periodic processes of the oxidation of malonic acid in solution. Biofizika, 9: 306.
- 5) Chance B, Ghosh A V, Pye E K, Hess B, ed. (1973) Biological and biochemical oscillators. Academic press, New York.
- 6) Körös E, Orbán M (1978) Uncatalyzed oscillatory chemical reactions. Nature, 273: 371-372.
- 7) Field R J, Körös E, Noyes R M (1972) Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system. J Am Chem Soc, 94: 8649-8664.
- 8) Field R J, Noyes R M (1974) Oscillations in chemical systems. V. Quantitative explanation of band migration in the Belousov-Zhabotinskii reaction. J Am Chem Soc, 96: 2001-2006.
- 9) Briggs T S, Rauscher W C (1973) An oscillating iodine clock. J Chem Educ, 50: 496.
- 10) Orbán M, De Kepper P, Epstein I R (1982) Minimal bromate oscillator: bromate-bromide-catalyst. J Am Chem Soc, 104: 2657-2658.
- 11) Epstein I R, Kustin K, De Kepper P, Orban M (1983) Oscillating chemical reactions. Sci Am, 248: 96-108.
- 12) Orbán M, Epstein I R (1985) A new halogen-free chemical oscillator: The reaction between sulfide ion and hydrogen peroxide in a CSTR. J Am Chem Soc, 107: 2302-2305.
- 13) Burger M, and Field R J (1984) A new chemical

- oscillator containing neither metal nor ox-halogen ions. *Nature*, 307 : 720-721.
- 14) Field R J, Burger M, ed. (1985) *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. Wiley, New York.
 - 15) Vavilin V A, Zhabotinskii A M, Zaikin A N (1968) Effect of ultraviolet radiation on the oscillating oxidation reaction of malonic acid derivatives. *Russ J Phys Chem*, 42 : 1649-1651.
 - 16) Zaikin A N, Zhabotinsky A M (1973) A study of a self-oscillatory chemical reaction II. Influence of periodic external force. In : Chance B, Pye E K, Ghosh A K, Hess B, ed. *Biological and biochemical oscillators*. Academic Press, New York, pp 81-88.
 - 17) Sharma K R, Noyes R M (1975) Oscillations in chemical systems. VII. Effects of light and of oxygen on the Bray-Liebhafsky reaction. *J Am Chem Soc*, 97 : 202-204.
 - 18) Gáspár V, Bazsa G, Beck M T (1983) The influence of visible light on the Belousov-Zhabotinskii oscillating reactions applying different catalysts. *Z Phys Chem Leipzig*, 264 : 43-48.
 - 19) Dulos E, De Kepper P (1983) Experimental study of synchronization phenomena under periodic light irradiation of a nonlinear chemical system. *Biophys Chem*, 18 : 211-223.
 - 20) Rábai G, Kustin K, Epstein I R (1989) Light-sensitive oscillations in the hydrogen peroxide oxidation of ferrocyanide. *J Am Chem Soc*, 111 : 8271-8273.
 - 21) Mori Y, Srivastava P K, Hanazaki I (1991) Wavelength dependence of light-induced chemical oscillation. Hexacyanoferrate (II)-hydrogen peroxide-sulfuric acid system. *Chem Lett*, 669-672.
 - 22) Srivastava P K, Mori Y, Hanazaki I (1991) Wavelength-dependent photo-inhibition of chemical oscillators: uncatalyzed oscillators with phenol and aniline as substrates. *Chem Phys Lett*, 177 : 213-218.
 - 23) Srivastava P K, Mori Y, Hanazaki I (1992) Photo-inhibition of chemical oscillation in the Ru (bpy)₃²⁺-catalyzed Belousov-Zhabotinskii reaction. *Chem Phys Lett*, 190 : 279-284.
 - 24) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1992) Primary process of illumination effect on the Ru (bpy)₃²⁺-catalyzed Belousov-Zhabotinskii reaction. *J Phys Chem*, 96 : 4279-4281.
 - 25) Busse H, Hess B (1973) Information transmission in a diffusion-coupled oscillatory chemical system. *Nature* 224 : 203-205.
 - 26) Kuhnert L (1986) A new optical photochemical memory device in a light-sensitive chemical active medium. *Nature*, 319 : 393-394.
 - 27) Kuhnert L, Agladze K I, and Krinsky V I (1989) Image processing using light-sensitive chemical waves. *Nature*, 337 : 244-247.
 - 28) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1990) Photoinduced formation of spatial patterns in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *J Phys Chem*, 94 : 1226-1229.
 - 29) Rábai G, Kustin K, Epstein I R (1989) A systematically designed pH oscillator : The hydrogen peroxide-sulfite-ferrocyanide reaction in a continuous-flow-stirred tank reactor. *J Am Chem Soc*, 111 : 3870-3874.

Abstract**Illumination Effect on the Oscillatory Chemical Reaction.****I. Temporal Oscillation.**

Mamoru JINGUJI

Temporal oscillations and spatial organizations, which are characteristic of biological processes, are also found in simpler chemical systems maintained far from thermodynamic equilibrium. Perturbations by light on the oscillatory chemical reactions have been the subject of experimental studies in the last decade. The amplitude and period of oscillations are changed and even inhibition or initiation of oscillations is observed when the oscillating solution is illuminated. In this review we discuss the influence of light on the temporal oscillations in the homogeneous chemical reaction systems. First we present a brief summary of light-sensitive chemical oscillators that are now known. Then we focus on the pH oscillator and the Belousov-Zhabotinskii reaction in which the primary steps and the following processes in illumination effects have been discussed in some detail. It is shown that the temporal oscillations in these chemical systems can be readily controlled and modified by illumination at appropriate wavelength and intensity of light.

Department of Chemistry