

# Belousov-Zhabotinsky 反応試薬を含む W/O マイクロエマルションの電気伝導率パーコレーション

片岡 弘

Effects of the Belousov-Zhabotinsky Reagents on Percolating Conductivity in a W/O Microemulsion

Hiroshi KATAOKA

E-mail: kataokah@edu.u-toyama.ac.jp

## [摘要]

Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応試薬が、ビス (2-エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウムを界面活性剤とする油中水滴型 (water-in-oil, W/O) マイクロエマルションの電気伝導率パーコレーションに及ぼす影響を、ドロップレットの体積分率依存性におけるパーコレーション閾値とその臨界指数から検討した。その結果、BZ 反応試薬に含まれる臭素酸ナトリウムがパーコレーションの開始を阻害する主要因であることがわかった。また反応中間体がパーコレーション閾値以下の電気伝導率に影響を及ぼし、動的パーコレーションとは異なる電荷担体移動機構が存在する可能性が示唆された。

キーワード：マイクロエマルション，パーコレーション，電気伝導率，AOT，Belousov-Zhabotinsky 反応

Keywords: Microemulsion, Percolation, Electric Conductivity, AOT, Belousov-Zhabotinsky Reaction

## I 緒言

非平衡系における振動現象は代謝や睡眠などの生命活動にもみられ、生体内の物質変換と密接に関連していると考えられている[1,2]。振動現象の基本的性質を検討するモデル系として、化学物質の濃度が周期的に変動する化学振動反応がここ数十年注目されている[3]。なかでも Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応は実験と理論の両面から最も詳細に研究されている系のひとつである[4]。

BZ 反応は、適切な酸化剤 (臭素酸塩)、還元剤 (基質、マロン酸など)、酸 (硫酸など)、および触媒 ( $Ce^{4+}$  など) を含む水溶液中で、基質の酸化反応に伴い、反応中間体や触媒の濃度が周期的に変化する現象を示す。金属触媒の色が酸化還元状態で異なると、視覚的にも振動を観察できる。反応溶液をシャーレなどに薄く広げて静置すれば、時間空間的に発展する同心円や螺旋などの模様が形成される。

近年、BZ 反応の反応場として油中水滴型 (water-in-oil, W/O) マイクロエマルションを利用し、より複雑な縞模様や水玉模様などのパターン形成を制御する手法が開発されている[5]。W/O マイクロエマルションは、界面活性剤でコーティングされた微小な水滴 (ドロップレット) が、連続したオイル相中に分散し、熱力学的に安定な構造をとる (Figure 1) [6]。BZ 反応場として、ビス (2-エ

チルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウム (略称 AOT, Figure 1) とオイル (オクタン, デカンなど), および水 (水溶液) の 3 成分系がよく使われる[5]。ドロップレットのサイズは一般的に水と界面活性剤の濃度比  $w = [\text{water}]/[\text{surfactant}]$  で決まり、AOT を用いた系では水滴部分の半径を表す経験式  $R_w = 0.17w \text{ nm}$  が知られている[6]。ドロップレットのサイズが微小であり、可視光を散乱しないため、マイクロエマルションの外観は透明の液体である。

マイクロエマルションでの BZ 反応のパターン制御は、ドロップレットからドロップレットへの物質移動が鍵となる。BZ 反応試薬や反応中間体の多くはイオンや極性分子で、基本的にはドロップレット内部で水溶液として存在するため、それらの移動には 2 つの方法がある (Figure

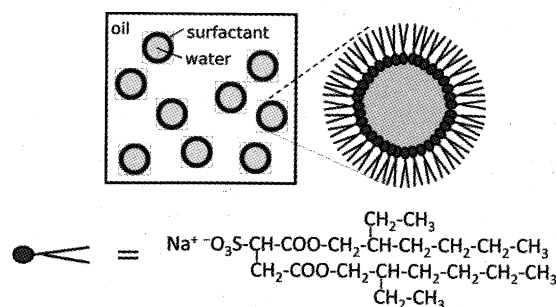
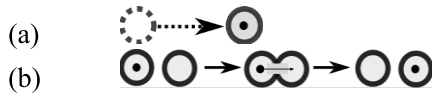
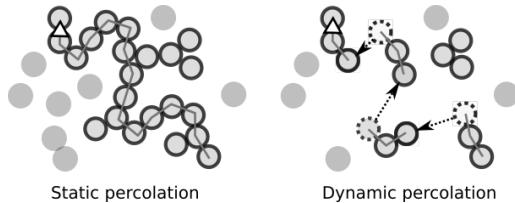


Figure 1. W/O マイクロエマルションの概念図。連続したオイル相中に、界面活性剤膜でコーティングされた微小水滴 (ドロップレット) が安定に単分散している。代表的な界面活性剤の一つに AOT (下段の化学構造式) がある。



**Figure 2.** ドロップレット内部に含まれる物質の移動プロセスの概念図。(a) ドロップレット全体の拡散に伴う移動 (b) ドロップレット同士の衝突・融合・分離による内部水溶液の交換に伴う移動。



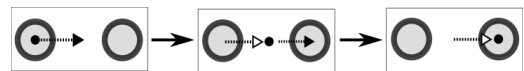
**Figure 3.** ドロップレット内部に含まれる物質の移動経路の概念図。(a) ドロップレットが高密度の場合は、巨大なドロップレット集合体が形成され、連続的な移動経路がつけられる (静的パーコレーション) (b) ドロップレットが低密度でも、ドロップレットの拡散による移動がアシストすれば動的な経路がつけられる (動的パーコレーション)。

2)。一つはドロップレット全体の拡散である (Figure 2(a))。ドロップレット全体の拡散により、その内部の反応試薬や反応中間体もマイクロエマルジョン中を移動できる。これはマイクロエマルジョン中でドロップレットが占める空間的な比率 (体積分率)  $\phi$  が小さく、ドロップレットの拡散がほかのドロップレットとの衝突によって阻害されない場合に支配的である。もう一つはドロップレット同士の衝突による内部の物質交換である (Figure 2(b))。ドロップレットの単分子膜は多数の界面活性剤分子が分子間力等により集合しているため、柔軟に変形する。ドロップレット同士が衝突すると、ドロップレットの融合が起こり、内部の水溶液が交換する。融合した状態は熱力学的に不安定であるため、やがて分裂してもとのドロップレットに戻る。この過程で、水溶液の溶質が移動することになる。これは体積分率  $\phi$  が増大して衝突が頻繁に生じる場合に支配的となる。

このようなマイクロエマルジョンでの物質移動の特徴はパーコレーション[7]の観点から分析できる。パーコレーションとは、この場合、マイクロエマルジョン全体に広がるドロップレットの集合体が出現し、物質交換による移動経路のネットワークが形成されることを意味する (Figure 3) [8]。マイクロエマルジョン全域に広がる一つの巨大な経路が形成される最小の体積分率をパーコレーション閾値  $\phi_p$  という。ドロップレットが密集した状態 ( $\phi > \phi_p$ ) では、絶えずドロップレット同士の衝突・融合・分裂が繰り返され、定常的な移動経路が確保されること

**Table 1.** フェロインを触媒とする BZ 反応の主要な反応式[4, 11]  
反応式

R1	$H^+ + HBrO_3 + HBrO_2 \rightleftharpoons HBrO_2^+ + BrO_2^- + H_2O$
R2	$BrO_2^- + H^+ \rightleftharpoons HBrO_2^+$
R3	$Fe(phen)_3^{2+} + HBrO_2^+ \rightleftharpoons Fe(phen)_3^{3+} + HBrO_2$
R4	$2HBrO_2 \rightleftharpoons HOBr + HBrO_3$
R5	$H^+ + Br^- + HBrO_2 \rightleftharpoons 2HOBr$
R6	$H^+ + Br^- + HOBr \rightleftharpoons Br_2 + H_2O$
R7	$H^+ + Br^- + HBrO_3 \rightleftharpoons HBrO_2 + HOBr$
R8	$Fe(phen)_3^{3+} + CHBr(COOH)_2 \rightleftharpoons Fe(phen)_3^{2+} + \cdot CBr(COOH)_2$
R9	$H_2O + \cdot CBr(COOH)_2 \rightleftharpoons H^+ + Br^- + \cdot COH(COOH)_2$
R10	$HOBr + CHBr(COOH)_2 \rightleftharpoons CBr(COOH)_2 + H_2O$
R11	$Br_2 + CHBr(COOH)_2 \rightleftharpoons CBr(COOH)_2 + H^+ + Br^-$



**Figure 4.** 疎水性物質のドロップレット間の移動プロセス。疎水性の反応中間体や生成物は、ドロップレット内部の水溶液からオイル相に移動すれば、高速で移動できる。

になる (Figure 3(a))。これを静的パーコレーションという。一方、 $\phi < \phi_p$  の領域では系全体に広がる連続的な移動経路がないため、一般には物質の長距離移動は制約を受けるが、マイクロエマルジョンでは  $\phi < \phi_p$  の領域でも、ドロップレット全体の拡散にアシストされた動的な移動経路を考えることができる (Figure 3(b))。これを動的パーコレーションという。

マイクロエマルジョンでのパーコレーションを実験的に調べる方法として、電気伝導率測定がある[9]。AOT 分子はナトリウム塩であり (Figure 1),  $Na^+$ の一部が電離してドロップレット内部の水に溶解し、残された AOT 陰イオンはドロップレット表面にとどまる。ドロップレット間の物質移動では主に  $Na^+$ が移動するため[10], 移動経路の形成状態を電気伝導率  $\sigma$  から評価できる。 $\phi \ll \phi_p$  の領域では  $\phi$ が増加すると  $\sigma$ は減少するが、 $\phi_p$ 近傍になるとドロップレット間での物質交換が増大するため  $\phi < \phi_p$ でも電気伝導率は上昇を始める。 $\phi_p$ 近傍での電気伝導率は、 $\phi_p$ と  $\phi$ との差に対して指数関数的に振る舞うことが知られている[7]。そのべき指数を臨界指数とよび、次のように表すことができる[7-10]。

$$\sigma \sim (\phi_p - \phi)^{-s} \quad (\phi < \phi_p) \quad (1)$$

$$\sigma \sim (\phi - \phi_p)^\mu \quad (\phi > \phi_p) \quad (2)$$

臨界指数の値は、三次元系では  $s \approx 1.35$  [8],  $\mu \approx 2.0$  [7] が予想されている。電気伝導率の体積分率依存性を測定し、 $s$ と  $\mu$ を求めることで、パーコレーションの概要を推定できる。AOTを界面活性剤とするマイクロエマルジョンにおいて、これらの理論値に概ね一致する実験値が報告され、動的あるいは静的パーコレーションと理解されている[9,10]。

BZ 反応場としてマイクロエマルジョンを使用する場合、BZ 試薬や反応中間体に含まれる分子やイオンが、ドロップレットの構造やドロップレット間の物質交換プロセスへ影響を与える可能性もある。フェロイン ( $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , phen = 1,10-フェナントロリン) を金属触媒とする BZ 反応における主要な反応を Table 1 に示す[4,11]。親水性の化学種は主にドロップレット内部の水溶液中に存在するが、反応中間体として生じる疎水性の化学種 ( $\text{Br}_2$  等) はドロップレット内の水溶液からオイル相へ移動し、オイル相中を高速で拡散できる (Figure 4) [5]。これらの疎水性化学種は反応を阻害する抑制因子であり、これにより定常的な空間パターンの形成条件、すなわち抑制因子の拡散が反応を促進する活性化因子の拡散より十分に速いという条件が満たされ、縞模様や水玉模様等が出現すると考えられている[5]。

ドロップレット内部の水溶液の成分がパーコレーションに及ぼす影響の検討例はあるが[6]、BZ 反応試薬に関する詳細は知られておらず、マイクロエマルジョンにおける BZ 反応のパターン形成の制御の観点からも重要である。そこで本研究では電気伝導率のドロップレット体積分率依存性を測定し、パーコレーション閾値  $\phi_p$  および臨界指数  $s$  と  $\mu$  を実験的に評価し、BZ 試薬の反応場であるドロップレットへの影響を検討したので報告する。

## II 実験

試料の W/O マイクロエマルジョン ( $w = [\text{water}]/[\text{AOT}] = 15.0$ ,  $R_w = 2.55 \text{ nm}$ ) は適量の AOT, オクタン, および BZ 反応試薬を含む水溶液を混合して調製した。AOT は使用前に文献[12]に従い精製した。すなわち、AOT をベンゼンに溶解し、活性炭を加えて数時間攪拌後にマイクロフィルターでろ過した溶液を真空蒸留してベンゼンを取り除いた。さらにジエチルエーテルに溶解させ、60–70°C にて数時間減圧乾燥して試料とした。水溶液の調製にはイオン交換水を使用した。酸化還元指示薬の金属触媒フェロイン ( $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ) は硫酸鉄(II)七水和物と 1,10-フェナントロリンとをモル比 1:3 で混合して調製した。振動反応を起こさないフェロインの代替化学種として、硫酸亜鉛(II)七水和物と 1,10-フェナントロリンのモル比 1:3 混合溶液を使用した。水溶液中の BZ 反応試薬等の濃度は、マロン酸 ( $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , MA)  $[\text{MA}] = 0.3 \text{ M}$ , 硫酸  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.2 \text{ M}$ , 臭素酸ナトリウム  $[\text{NaBrO}_3] = 0.1 \text{ M}, 0.2 \text{ M}$ , および  $0.3 \text{ M}$ , 臭素酸カリウム  $[\text{KBrO}_3] = 0.1 \text{ M}$  および  $0.2 \text{ M}$ , フェロイン  $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] = 4 \text{ mM}$ , 亜鉛代替物  $[\text{Zn}^{2+}] = 4$

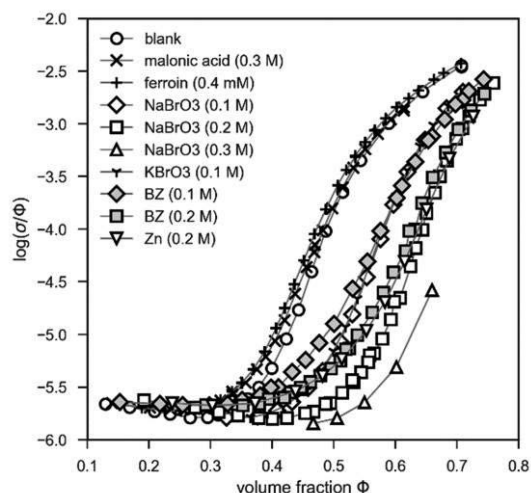


Figure 5. 比電気伝導率 ( $\sigma\Phi^{-1}/(\text{S cm}^{-1})$ ) のドロップレット体積分率 ( $\Phi$ ) 依存性。

mM, 塩化ナトリウム  $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ M}$  および  $0.2 \text{ M}$  とした。BZ 反応水溶液中のマロン酸, 硫酸, 臭素酸ナトリウム, フェロイン, 亜鉛代替物の濃度は各水溶液と同じとした。ドロップレットの体積分率  $\Phi$  は、水溶液の体積分率  $\Phi_w$  と AOT の体積分率  $\Phi_s$  の和 ( $\Phi = \Phi_w + \Phi_s$ ) とした。なお、今回のマイクロエマルジョン ( $w = 15.0$ ) の場合、ドロップレット 1 個あたりの体積は  $6.95 \times 10^{-26} \text{ m}^3$  であり、約 2300 個の  $\text{H}_2\text{O}$  分子と約 150 個の AOT 分子から構成される。また、水溶液濃度  $0.1 \text{ M}$  につきドロップレット内部に平均 4.2 個の分子またはイオンが存在することになる。

電気伝導率は、 $23.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  の恒温槽中に設置した伝導率セル (白金電極) を使い、LCR メータ (Hioki 3531Z, 周波数  $1 \text{ kHz}$ ) で測定した。

## III 結果と考察

今回測定した試料の比電気伝導率  $\sigma/\Phi$  の  $\Phi$  依存性を Figure 5 に示す。いずれの試料もドロップレットの体積分率増加に伴い、電気伝導率の急激な上昇、すなわちパーコレーションが観測された。パーコレーションの開始よりも低体積分率領域では、各試料の比電気伝導率の値が概ね一致したことから、ドロップレットの基本構造への BZ 試薬の影響は小さいことがわかった。比電気伝導率の  $\Phi \rightarrow 0$  への外挿値は約  $10^{-5.5} \text{ S/cm}$  で、非極性溶媒での電気伝導率の典型的な値  $10^{-18} \sim 10^{-14} \text{ S/cm}$  と比較して大きな値を示した。この比伝導率の値は、ドロップレット間のイオン分布による電荷揺らぎに基づき理解されており [13,14], 次の式で表される。

$$\sigma/\Phi = (k_B T \epsilon_0 \epsilon / 2 \pi \eta) (r_B / r_S r_d^3) \quad (3)$$

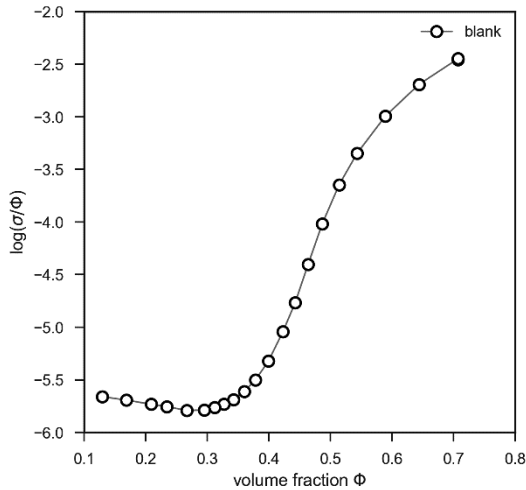


Figure 6. ブランク系(A)の比電気伝導率 ( $\sigma\Phi^{-1} / (\text{S cm}^{-1})$ ) のドロップレット体積分率 ( $\Phi$ ) 依存性。

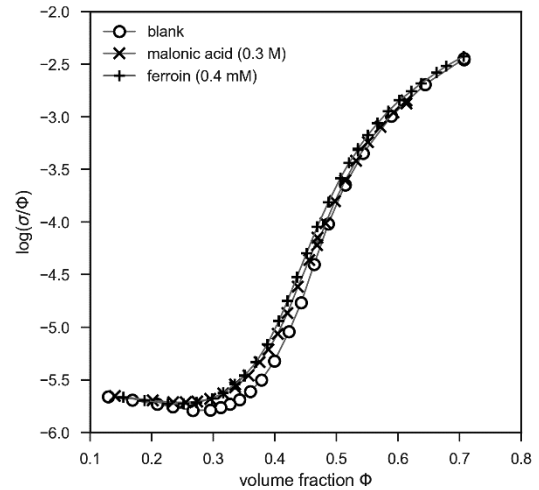


Figure 7. マロン酸水溶液(B)およびフェロイン水溶液(C)の比電気伝導率 ( $\sigma\Phi^{-1} / (\text{S cm}^{-1})$ ) のドロップレット体積分率 ( $\Phi$ ) 依存性。

ここで  $k_B$  はボルツマン定数,  $T$  は熱力学温度,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率,  $\epsilon$  は溶媒の比誘電率,  $\eta$  は溶媒の粘性率,  $r_B$  はドロップレットの水滴部分の半径,  $r_S$  はドロップレットの流体力学半径,  $r_d$  はドロップレットの半径 (水滴半径と AOT 単分子膜の厚みの和) である。このモデルからドロップレットの流体力学半径を見積もると  $r_s = 3.68 \text{ nm}$  となる ( $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ,  $T = 23.0^\circ\text{C} = 296.2 \text{ K}$ ,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ,  $\epsilon = 1.943$ ,  $\eta = 5.215 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$ ,  $r_B = R_w = 2.55 \text{ nm}$ ,  $r_d = R_w + l_s = 2.55 + 1.06 = 3.61 \text{ nm}$ ,  $l_s$  は AOT 単分子膜の厚み)。ドロップレット半径  $r_d$  とほぼ一致することから, ドロップレットはオクタンとは特別な相互作用をすることなく拡散することがわかった。

比電気伝導率のパーコレーション閾値  $\Phi_p$  は, 測定点を Hill 関数 ( $F(\Phi) \equiv \log(\sigma/\Phi) = a + (b-a)/[1 + (c/\Phi)^d]$ ,  $a, b, c, d$  はフィッティングパラメータ) で近似し, その変曲点 ( $d^2F/d\Phi^2 = 0$  となる  $\Phi$ ) とした。  $\Phi_p$  値をもとに, 式(1) および式(2)から臨界指数  $s$  と  $\mu$  を評価した。解析の結果を Table 2 に示す。以下, 特徴について考察する。

### (1) ブランク系

BZ 試薬を含まない純水 (A) を成分とするマイクロエマルジョン (ブランク系) での比電気伝導率のドロップレット体積分率依存性を Figure 6 に示す。  $\Phi < 0.3$  の領域では  $\Phi$  の増加に伴い  $\sigma/\Phi$  が直線的に減少する。この領域ではドロップレットの拡散が電気伝導の主要因であり, ドロップレット密度の増加が自由拡散を阻害することを反映している。  $\Phi$  が 0.3 近傍で比伝導率は増加に転じ,  $\Phi$  の増加とともに急激に約  $10^3$  倍上昇することから, 電荷担体の移動経路が急激に形成され,  $\Phi_p = 0.47$  において系全体に広がる巨大集合体が出現したと考えられる。臨界指数の値 ( $s = 1.30$ ,  $\mu = 1.80$ ) から,  $\Phi < \Phi_p$  では動的パーコレーション過程,  $\Phi > \Phi_p$  では静的パーコレーション過程が支配的であると判断できる。この系 (A) を基準として, BZ 反応試薬の影響を比較する。

### (2) BZ 試薬水溶液

BZ 反応試薬の成分単体が, マイクロエマルジョンの電

Table 2. BZ 反応試薬を含むマイクロエマルジョンの電気伝導率におけるパーコレーション閾値  $\Phi_p$  と臨界指数  $s$  および  $\mu$ 。ドロップレット内部の水溶液成分は, (A) 純水, (B) 0.3 M マロン酸, (C) 4 mM フェロイン, (D) 0.1 M 臭素酸ナトリウム, (E) 0.2 M 臭素酸ナトリウム, (F) 0.2 M 臭素酸ナトリウム, (G) 0.1 M 臭素酸カリウム, (H) 0.1 M 臭素酸ナトリウム/4 mM フェロイン/0.3 M マロン酸/0.2 M 硫酸, (I) 0.2 M 臭素酸ナトリウム/4 mM フェロイン/0.3 M マロン酸/0.2 M 硫酸, (J) 0.2 M 臭素酸ナトリウム/4 mM  $\text{Zn}^{2+}$ /4 mM 1,10-フェナントロリン/0.3 M マロン酸/0.2 M 硫酸。

Aqueous Solutions	$\Phi_p$	$s$	$\mu$
(A) Blank (water)	0.47	$1.30 \pm 0.04$	$1.80 \pm 0.03$
(B) MA (0.3 M)	0.46	$1.37 \pm 0.05$	$1.70 \pm 0.02$
(C) $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ (4 mM)	0.45	$1.37 \pm 0.03$	$1.84 \pm 0.01$
(D) $\text{NaBrO}_3$ (0.1 M)	0.57	$1.40 \pm 0.08$	$1.78 \pm 0.04$
(E) $\text{NaBrO}_3$ (0.2 M)	0.64	$1.49 \pm 0.03$	$1.80 \pm 0.03$
(F) $\text{NaBrO}_3$ (0.3 M)	$> 0.65$	---	---
(G) $\text{KBrO}_3$ (0.1 M)	0.57	$1.40 \pm 0.03$	$1.81 \pm 0.03$
(H) $\text{NaBrO}_3$ (0.1 M)/ $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ /MA/ $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.57	$1.55 \pm 0.03$	$1.78 \pm 0.05$
(I) $\text{NaBrO}_3$ (0.2 M)/ $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ /MA/ $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.63	$1.55 \pm 0.04$	$1.69 \pm 0.03$
(J) $\text{NaBrO}_3$ (0.2 M)/ $\text{Zn}(\text{phen})_3^{2+}$ /MA/ $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.65	$1.60 \pm 0.05$	---

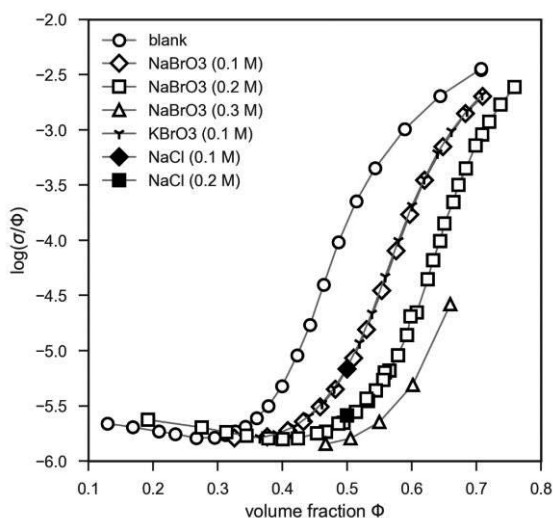


Figure 8. 臭素酸ナトリウム水溶液(0.1 M, D) (0.2 M, E) (0.3 M, F), 臭素酸カリウム水溶液(0.1 M, G), および塩化ナトリウム水溶液(0.1 M, 0.2 M)の比電気伝導率 ( $\sigma\Phi^{-1}$  / (S  $\text{cm}^{-1}$ )) のドロプレット体積分率 ( $\Phi$ ) 依存性。

気伝導率に及ぼす影響を検討する。ドロプレット内部の水を 0.3 M マロン酸水溶液 (B) および 4 mM フェロイン水溶液 (C) に置換した場合の比電気伝導率を Figure 7 に示す。ブランク系 (A) と比較すると、これらの塩の添加は  $\Phi < \Phi_p$  で比電気伝導率を若干上昇させるが、マロン酸水溶液およびフェロイン水溶液のパーコレーション閾値 (0.46) や臨界指数 ( $s = 1.37$ ,  $\mu = 1.70$ ) がブランク系 (A) とほぼ一致することから、マロン酸およびフェロインは電荷担体の移動経路形成プロセスには本質的な影響を与えないことがわかった。特にフェロインはドロプレット 6 個につき 1 分子が存在する濃度であるため、その影響は小さいと考えられる。

次に、臭素酸ナトリウム水溶液 (濃度を 0.1 M (D), 0.2 M (E), 0.3 M (F)) の結果を Figure 8 に示す。臭素酸ナトリウム水溶液濃度が増加すると、パーコレーション閾値は高体積分率側へシフトするが、臨界指数の値は濃度に依らずほぼ一致するがわかった (Table 1)。これは、臭素酸ナトリウムの添加によって電荷移動経路の形成プロセス自体は変更されないが、ドロプレット間の電荷担体の交換が阻害されることを示している。ドロプレット同士の衝突頻度は主に体積分率に依存し、ドロプレット内部の臭素酸ナトリウム水溶液の濃度には依存しないと考えられるため、臭素酸ナトリウムはドロプレット衝突後の融合あるいは分裂に影響し、AOT 単分子膜の堅牢化もしくはドロプレット融合体の安定化に関与することが示唆される。

では臭素酸ナトリウムのうち、ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  と臭素酸イオン  $\text{BrO}_3^-$  のいずれの影響が大きいのだろうか。

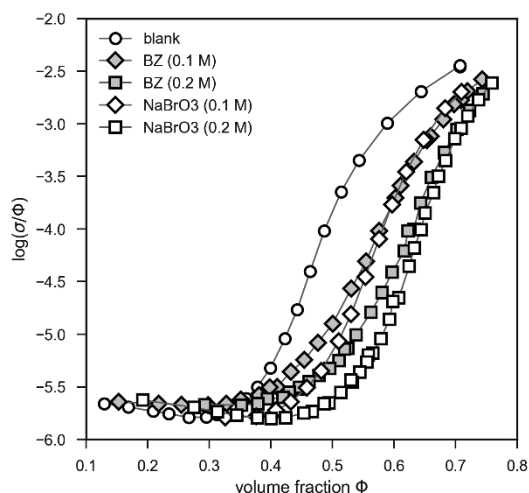


Figure 9. BZ 反応溶液(H) (I)の比電気伝導率 ( $\sigma\Phi^{-1}$  / (S  $\text{cm}^{-1}$ )) のドロプレット体積分率 ( $\Phi$ ) 依存性。

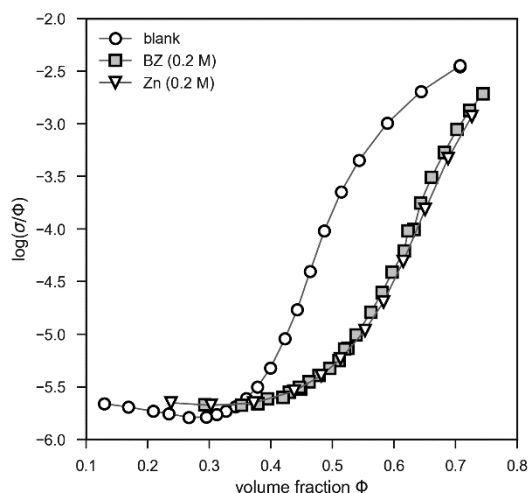


Figure 10. 亜鉛を使用した疑似 BZ 反応溶液(J)の比電気伝導率 ( $\sigma\Phi^{-1}$  / (S  $\text{cm}^{-1}$ )) のドロプレット体積分率 ( $\Phi$ ) 依存性。

か。Figure 8 に示すように  $\Phi = 0.50$  での NaCl 水溶液と NaBrO<sub>3</sub> の比電気伝導率を比較すると、0.1 M および 0.2 M いずれでもほぼ一致し、陰イオンの種類には依存しないことから、 $\text{Na}^+$  イオンの影響が重要と示唆される。ドロプレット内部の水溶液のナトリウムイオン濃度が高くなることで、AOT 単分子膜中で隣接する AOT イオンのスルホ基 ( $-\text{SO}_3^-$ , Figure 1) 同士の静電的反発が減少し、界面活性剤膜をより強く結びつけるためと考えられる。また、NaBrO<sub>3</sub> (0.1 M, D) と KBrO<sub>3</sub> (0.1 M, G) の電気伝導率も一致することから、ナトリウム塩の代替物としてカリウム塩を利用可能であることがわかった。

### (3) BZ 反応溶液

最後に、振動反応を起こす BZ 反応溶液 (H, I) での結果を Figure 9 に示す。同濃度の NaBrO<sub>3</sub> を含む NaBrO<sub>3</sub> 溶

液 (D, E) と比較すると、パーコレーション閾値はほぼ一致することがわかった。このことは、ドロップレット内部の水溶液が化学振動反応 (Table 1) を起こしている最中の BZ 反応溶液であっても、溶液全域に広がる電気伝導経路の形成プロセスは変更がないことを示している。しかしパーコレーション閾値より低体積分率側では、BZ 反応溶液は電気伝導率が高くなり、臨界指数  $s$  の値は動的パーコレーションの値 1.35 よりも大きな値を示した (Table 2)。これは閾値以下の動的パーコレーション領域で、電荷移動機構の本質的な変化が生じていることを示している。BZ 試薬単体の水溶液ではみられなかったことから、Table 1 に示す化学反応に現れる反応中間体が関与する可能性も示唆される。

その原因を探るため、マロン酸、硫酸、および臭素酸ナトリウムは BZ 反応溶液 (I) と同濃度で、フェロイン代替物として 2 価の亜鉛カチオン  $Zn^{2+}$  と 1,10-フェナントロリンをモル比 1:3 で含む水溶液 (J) について、電気伝導率を測定した結果を Figure 10 に示す。この系 (J) では振動現象は生じないため、Table 1 の一連の反応のうち、少なくとも金属触媒が関与する反応 (R3, R8) は進行しないと考えられる。比電気伝導率の絶対値および  $\Phi_p$  と  $s$  の値がほぼ一致することから、BZ 反応における金属触媒の酸化還元反応は影響が小さく、その他の反応の影響が重要であることがわかった。

#### IV 結論

BZ 反応場として、界面活性剤 AOT を使用する W/O マイクロエマルジョンを利用する場合、臭素酸ナトリウムがパーコレーション閾値の上昇に大きく関与することが明らかとなった。パターン制御のために試薬濃度を変化させることは、同時にドロップレット内部の物質交換速度も同時に変化させることを意味するため、注意が必要である。BZ 反応の反応中間体の動的パーコレーションへの影響を解明することが今後の課題である。

#### 文献

[1] T. Winfree 著, 鈴木善次・鈴木良次訳『生物時計』東京化学同人, 1992.  
 [2] J. D. Murray 著, 三村昌泰総監修『マレー数理生物学入門』丸善出版, 2014 ; J. D. Murray 著, 三村昌泰総監修『マレー数理生物学 応用編』丸善出版, 2016.  
 [3] I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*, Oxford University Press: New York, 1998.

[4] 三池秀敏, 山口智彦, 森義仁『非平衡系の科学 III 反応・拡散系のダイナミクス』講談社, 1997.  
 [5] I. R. Epstein, Coupled Chemical Oscillators and Emergent System Properties, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10758–10767.  
 [6] S. P. Moulik, B. K. Paul, Structure, dynamics and transport properties of microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 78, 99–195.  
 [7] D. Stauffer, A. Aharony 著, 小田垣孝訳『パーコレーションの基本原理解 第 2 版・原著修訂版』吉岡書店, 2001.  
 [8] G. S. Grest, I. Webman, S. A. Safran, A. L. R. Bug, Dynamic percolation in microemulsions, *Phys. Rev. A* **1986**, 33, 2842–2845.  
 [9] M. Kotlarchyk, S.-H. Chen, J. S. Huang, M. W. Kim, Structure of three-component microemulsions in the critical region determined by small-angle neutron scattering, *Phys. Rev. A* **1984**, 29, 2054–2069.  
 [10] H. Kataoka, T. Eguchi, H. Masui, K. Miyakubo, H. Nakayama, N. Nakamura, Scaling Relation between Electrical Conductivity Percolation and Water Diffusion Coefficient in Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate-Based Microemulsion, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 12542–12548.  
 [11] A. B. Rovinskii, A. M. Zhabotinskii, Mechanism and mathematical model of the oscillating bromate-ferroin-bromomalonic acid reaction, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6081–6084.  
 [12] H.-F. Eicke, H. Christen, Nucleation process of micelle formation in apolar solvents, *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 48, 281–290.  
 [13] H.-F. Eicke, M. Borkovec, B. Das-Gupta, Conductivity of Water-in-Oil Microemulsions: A Quantitative Charge Fluctuation Model, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 314–317.  
 [14] N. Kallay, A. Chittofrati, Conductivity of Microemulsions: Refinement of Charge Fluctuation Model, *J. Phys. Chem.* **1990**, 84, 4755–4756.  
 [15] M. Kotlarchyk, J. S. Huang, S. H. Chen, Structure of AOT Reversed Micelles Determined by Small-Angle Neutron Scattering, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4382–4386.

(2017年 5 月 22 日 受付)

(2017年 7 月 13 日 受理)