

# 振動化学反応における化学発光

神宮寺 守

化学反応で物質の濃度が周期的に変動する現象は化学振動として知られ、自然環境中や生体系にも類似の現象が見られることから注目されている。最近、化学振動における光応答や発光現象など振動化学反応と光との相互作用に興味もたれている。ここでは化学発光の振動現象に注目し、これまでに報告されている振動化学反応系の中で、比較的多くの研究がなされてる  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  を触媒とする Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応をとりあげ、振動化学発光に関する研究について我々の最近の成果を含めて述べる。

**キーワード:** 振動化学反応, Belousov-Zhabotinsky 反応, 化学発光, 時間振動

## 1 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、自然環境中や生体系にもその例が見られることから興味もたれ、多くの研究がなされている<sup>1,2)</sup>。我々は振動反応と光との相互作用に興味をもち、2つのテーマについて研究を進めている。一つは光が振動化学反応にどのような影響を与えるかというテーマで、これまで光感受性の  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  を触媒とする Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応について、時間振動に対する光照射効果<sup>3)</sup>および空間パターンの光誘起形成<sup>4,5)</sup>などの研究を行ってきた。時間振動の光応答および空間パターンの光制御に関する研究については、我々の研究内容を含めてそれぞれ以前にまとめた<sup>6,7)</sup>。もう一つのテーマは振動化学反応における発光現象である。発光の過程には光励起発光と化学発光があるが、現在  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応で観測される振動化学発光の研究を行っている。

これまでにいくつかの振動化学反応系において化学発光の振動現象が報告されている。歴史的にみると、ホースラディッシュペルオキシダーゼを触媒とする NADH などの酸化反応における中間体からの化学発光<sup>8)</sup>、Ru 錯体を触媒とする BZ 反応における  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  からの化学発光<sup>9-17)</sup>、ルミノールを加えた pH 振動反応におけるルミノールの反応に起因する化学発光<sup>18,19)</sup>、 $\text{S}(\text{Cr}_2\text{O})_2^{2+}$   $\text{UO}_2^{2+}$  系における  $\text{UO}_2^{2+}$  によると考えられている化学発光<sup>20)</sup>、そして気相酸化反応におけるホルムアルデヒドからの化学発光<sup>21)</sup>の振動がそれぞれ観測されている。これらの中で比較的多くの研究がなされている  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応における化学発光の振動現象について、我々の最近の研究成果を含めて述べる。

## 2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 触媒 BZ 反応

BZ 反応の金属触媒としては通常  $\text{Ce}^{3+}$  や  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  が用いられているが、ここで触媒として用いた Ru

( $\text{bpy})_3^{2+}$  は可視光を吸収し、その励起状態、 $^* \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  から強い赤色の励起発光を示すなど光化学的に興味ある性質をもっている。BZ 反応における振動現象は、多くの場合金属イオンの酸化還元電位、臭素イオン選択電極、光吸収などの変動で観測している。金属触媒として  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  を用いた場合には、感度が高い励起発光を検出して振動現象を観測することもできる。なお、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  の励起状態からの発光は観測されない。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応における振動化学発光の研究は、バッチ反応槽あるいは連続流攪拌反応槽 (continuous flow stirred tank reactor (CSTR)) のどちらかのタイプの反応容器を用いて行われている。バッチ反応容器は外部との間で熱は移動するが、物質の移動はないタイプで、CSTR は反応容器と外部で熱と物質ともに移動がある。ここでは比較的報告例の多いバッチ法による研究を先に紹介し、後で CSTR 法で得られている結果を述べる。

## 3 バッチ法による振動化学発光

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応で観測される化学発光を図 1 に示す。振動現象を除くと、化学発光スペクトルは  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の光励起発光スペクトルとよく一致する<sup>9,16)</sup>。

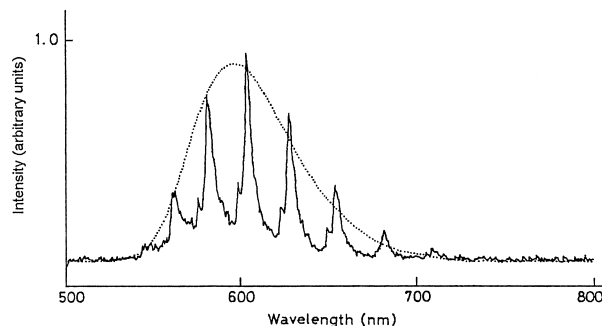
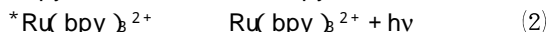


図 1  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応で観測された化学発光スペクトル。初期濃度:  $[\text{KBrO}_3] = 0.06\text{M}$ ;  $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0.25\text{M}$ ;  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0\text{M}$ 。点線は  $1\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  中での  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の励起発光スペクトルを示す。文献16より引用。

このことは化学発光が $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ からの発光で、振動反応中に $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ が生成することを示している。 $Ru(bpy)_3^{2+}$ の発光励起状態は基底状態より2.12eV高く、 $Ru(bpy)_3^{3+} / Ru(bpy)_3^{2+}$ 対の標準還元電位は水溶液中で1.26Vであることから、-0.86V以上の標準還元電位をもつ還元物質( $R^-$ )で $Ru(bpy)_3^{3+}$ が還元されるとき、以下に示すように励起状態が生成すると考えられている。



### (1) 化学発光の振動曲線

図2にBollettaとBalzani<sup>9</sup>が測定した450nmでの $Ru(bpy)_3^{2+}$ による光吸収、610nmでの $Ru(bpy)_3^{2+}$ の励起発光および610nmでの化学発光の各振動を示す。化学発光の振動は吸収および励起発光の振動と比較して周期は同じであるが、その位相が逆になっている。また吸収振動の曲線はなめらかであり、 $Ru(bpy)_3^{2+}$ と $Ru(bpy)_3^{3+}$ との酸化還元反応がスムーズであることを示している。一方、励起発光の振動曲線には増加の途中にショルダーと減少直前に鋭いピークがある。この変化は $Ru(bpy)_3^{2+}$ の濃度変動によるものではないと考えられた。もしそうならショルダーやピークが吸収振動の曲線

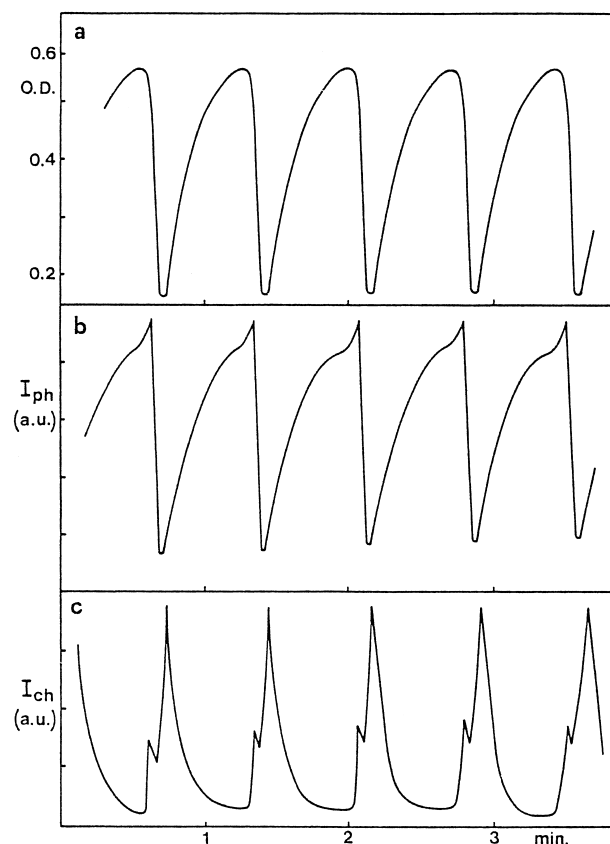


図2  $Ru(bpy)_3^{2+}$ 触媒BZ反応における(a)450nmでの光吸収振動、(b)610nmでの励起発光振動、(c)610nmでの化学発光振動。初期濃度： $[KBrO_3] = 0.06M$ ； $[CH_2(COOH)_2] = 0.25M$ ； $[Ru(bpy)_3^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}M$ ； $[H_2SO_4] = 1.5M$ 。文献9より引用。

にも現れなければならない。注目している化学発光の場合にはピークの前にサブピークが観測されている(図2c)。

我々もこの化学発光の振動曲線に興味をもち、化学発光の振動とともに臭素イオン濃度および $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ の前駆体である $Ru(bpy)_3^{3+}$ による吸収(680nm)の各振動の同時測定を行った(図3)。化学発光振動は $Ru(bpy)_3^{3+}$ の吸収振動と比較して、周期と位相ともに同じであるが、臭素イオン濃度の振動とは周期は同じで、位相は反対である。図2(c)と同様に、化学発光の振動曲線にはピーク前に弱いサブピークがあり、 $Ru(bpy)_3^{3+}$ の吸収振動のスムーズな変化を反映していない。また $Ru(bpy)_3^{3+}$ の吸収のピークは化学発光の主ピークとずれており、むしろ弱いピークの位置と一致している。一方、臭素イオンのピークは化学発光の急激な増加曲線の位置に対応している。そのほかに化学発光の主ピークとサブピークとの時間間隔が時間の経過とともに小さくなり、それらの相対的強度も時間的に変化することを観測した。これらの化学発光振動の特徴的な性質は、化学発光を伴う $Ru(bpy)_3^{3+}$ の還元反応(反応1)の還元剤としてあるいは発光励起状態 $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ の消光反応(反応3)の消光剤としての働きをする反応中間体の生成と密接に関連していると考えられる。



### (2) 化学発光効率の濃度および時間依存性

我々の用いたバッチ系の実験条件下<sup>16)</sup>では、振動現象は約1時間持続する。この間に測定した化学発光の振動と $Ru(bpy)_3^{3+}$ の吸収の振動の時間変化を図4(a)と(b)にそれぞれ示す。興味あることに化学発光の振幅は吸収のそれと比較して急激に減衰し、化学発光の前駆体である

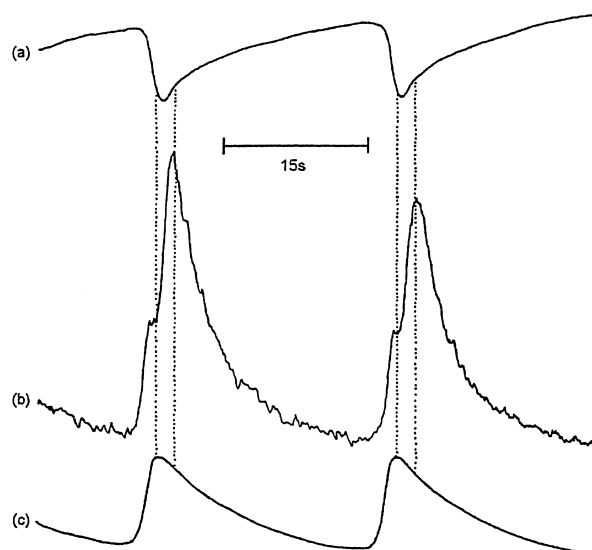


図3  $Ru(bpy)_3^{2+}$ 触媒BZ反応における(a)臭素イオン選択電極の電位(- $E_{Br}$ )、(b)化学発光、(c) $Ru(bpy)_3^{3+}$ の光吸収の同時測定。初期濃度： $[KBrO_3] = 0.06M$ ； $[CH_2(COOH)_2] = 0.25M$ ； $[Ru(bpy)_3^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}M$ ； $[H_2SO_4] = 1.0M$ 。文献16より引用。

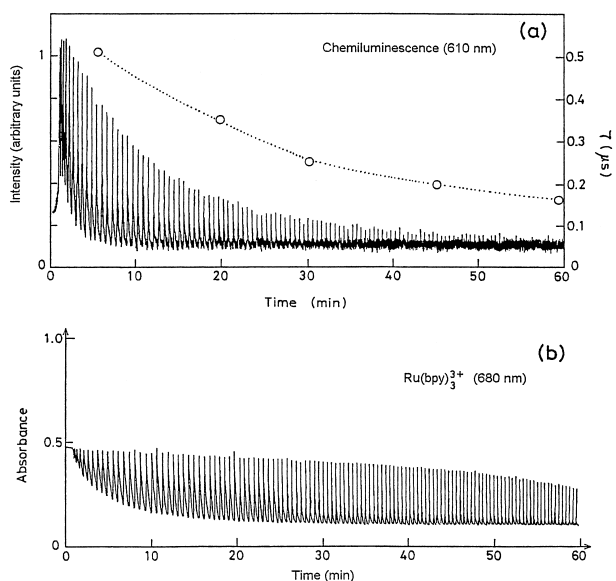


図4 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>触媒 BZ 反応における(a)化学発光振動, (b) Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>の光吸収振動。図(a)中のプロット( )は振動反応中に測定された励起発光の寿命。初期濃度: [KBrO<sub>3</sub>]=0.06M; [CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>]=0.25M; [Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]=1.0×10<sup>-4</sup>M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1.0M。文献16より引用。

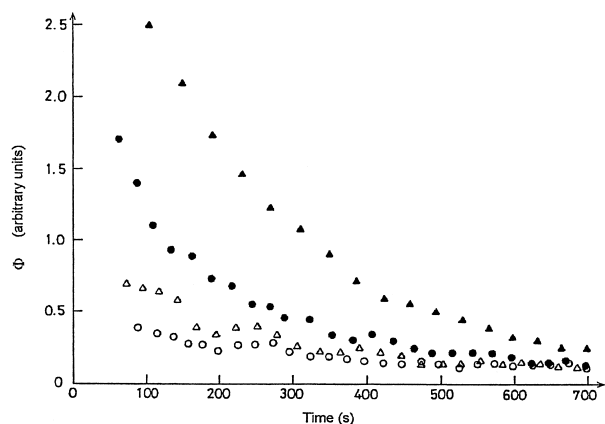


図5 ΦのRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の初期濃度に対する依存性。[Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]: (○) 5.0×10<sup>-5</sup>M; (△) 7.2×10<sup>-5</sup>M; (□) 1.0×10<sup>-4</sup>M; (◇) 3.3×10<sup>-4</sup>M。他の試薬の初期濃度: [KBrO<sub>3</sub>]=0.06M; [CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>]=0.25M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1.0M。文献16より引用。

Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>の濃度変化を反映していない。ここで振動反応が起こっている間に適当な時間間隔でRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の励起発光の発光寿命を測定した結果を図4(a)中に示した。発光寿命は時間の経過とともに短くなり、化学発光の振動の減衰と良い相関を示している。このことから吸収振動と比較しての化学発光振動の急激な減衰は、反応(1)での還元剤(R<sup>•</sup>)の減少よりも、反応(3)における消光剤(Q)が増加するためと考えた。

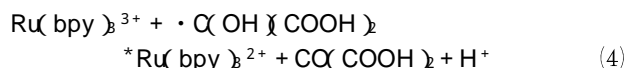
図4は化学発光の効率が時間とともに変化していることを示している。ここで便宜的に見かけの化学発光の効率(Φ)を、化学発光振動の振幅(A<sub>c</sub>)と対応するRu(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>吸収振動の振幅(A<sub>a</sub>)の比(Φ = A<sub>c</sub>/A<sub>a</sub>)として定義し、Φの時間的変化をRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>や他のBZ

試薬のいろいろな初期濃度の下で測定した。例として図5にRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の初期濃度, [Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>], に対するΦの依存性を示した。Φの値は[Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]の増加とともに大きくなる。この変化は化学発光すなわち発光励起状態<sup>\*</sup>Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の前駆体であるRu(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>の濃度増加によるものと考えられる。他のBZ試薬の初期濃度 [KBrO<sub>3</sub>], [CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>]および[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], に対するΦの依存性についても調べた。[KBrO<sub>3</sub>]と[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]の増加にとともなって小さくなるが、逆に[CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>]の増加とともに大きくなる。また、すべての場合においてΦの値は時間の経過とともに小さくなる。これらの結果は、化学発光反応で還元剤としての役割を果たすR<sup>•</sup>が、振動反応の初期の段階で比較的高い濃度で生成すること、一方励起状態の消光剤として働くQの濃度が時間とともに増加することを示唆している。しかしながら現時点でΦに対する還元剤と消光剤の効果を定量的に分離することは困難である。

(3) 化学発光振動に関するその他の観測

我々は化学発光振動の温度依存性についても調べた<sup>16)</sup>。温度が高くなるにしたがって、振動の振幅は減少し、周期は短くなるなど、これまで酸化還元電位法や他の方法による時間振動の観測結果と一致する結果が得られている。興味あることとして化学発光の振動曲線の形が温度で変化すること、また温度の高くなるにしたがってΦの値が大きくなることである。

KazakovらはRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の濃度が十分に低い条件で、化学発光強度の異常なゆらぎ(カオス)を観測している<sup>10)</sup>。また、H<sub>2</sub>OをD<sub>2</sub>Oで置き換えることで、化学発光振動の振幅や周期などが変化するだけでなく、場合によっては振動自身が消滅すること観測し<sup>11)</sup>、D<sub>2</sub>O効果はマロン酸のメチルグループの重水素化に起因すると結論している。さらに低濃度のRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>触媒BZ反応における攪拌効果の実験から、有機ラジカルによるRu錯体の還元による化学発光メカニズムを提出している<sup>12,13)</sup>。なお、化学発光の振動に対する酸素効果についての報告<sup>14,15)</sup>もあり、化学発光の機構におけるラジカルの寄与を示唆している。



4 CSTR法による振動化学発光

これまで述べた実験はバッチ反応槽で行われた。バッチ系では観測は原理的に過渡的な状態に限られる。また振動している状態は30分間~1時間ぐらいで、しかも非常に複雑な振動パターンを示す。一方、CSTR法を用いると、過渡的にしか存在することができない系の状態を、より長い時間にわたって安定化することができる利点がある。CSTRは反応物質の一定の流入と生成物の除去を通して熱力学的には開いた系になっている。自由に変えられる操作パラメーターは反応液の流入速度(あるいはCSTR中の反応物質の滞在時間)や反応温度であ

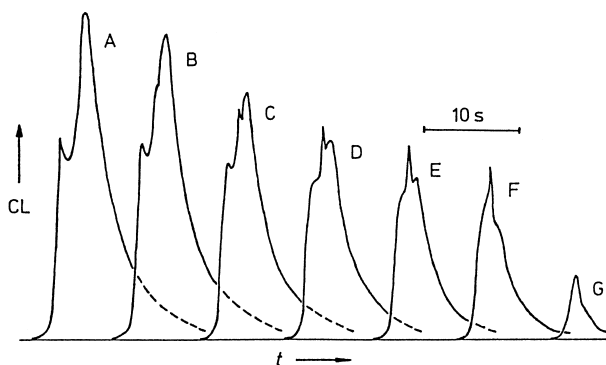


図6 化学発光の振動曲線の流速 ( $V$ ) に対する依存性。パラメーター：流速  $V$  ( $\text{ml min}^{-1}$ ) = (A)4.0; (B)3.0; (C)2.5; (D)2.0; (E)1.5; (F)1.0; (G)0.3。初期濃度： $[\text{KBrO}_3] = 0.053\text{M}$ ;  $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0.35\text{M}$ ;  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0\text{M}$ 。文献15より引用。

る。以下に CSTR を用いた化学発光の振動現象の研究例を紹介する。

#### (1) 化学発光の振動曲線の流速依存性

Weigt<sup>15</sup>は化学発光と酸化還元電位の各振動を同時観測し、化学発光の振動曲線には、明らかに区別できる3つのピークがあり、バッチ系と同様に酸化還元電位の振動曲線に対応していないことを示した。さらに流速 ( $V$ ) だけを変化させて、さまざまな化学発光の振動曲線を観測した(図6)。高い流速 ( $V = 12\text{mLmin}^{-1}$  以上) では化学発光にはっきりとしたサイドピークがある(バッチ反応の開始初期に観測された振動と似ている)。このピークは流速が遅くなるにしたがってショルダーになる。 $V = 3.0\text{mLmin}^{-1}$ で最初のピークの後に2番目のピークが現れ、針のようなシグナルになる。この変化とともに化学発光の全体の強度も減少する。 $V = 1.0\text{mLmin}^{-1}$ 以下では曲線は非常にスムーズになり、 $V = 0.3\text{mLmin}^{-1}$ (反応試薬の平均滞留時間が比較的大きい)では弱いよじれたシグナルだけになる。電位 ( $\text{Br}^-$ イオン選択電極と同様に酸化還元電極について)の振動曲線がほとんど変化しないのとは対照的に、化学発光振動はパラメーターの変化に対して特有の隠れた応答を選択的に示す。したがって化学発光の振動曲線や発光機構を系統的に研究することで、これまで得られている情報を補充することができるかもしれない。

#### (2) 化学発光の分岐図

最近、Zeyer と Schneider は  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応系で化学発光の周期性について報告している<sup>17</sup>。彼らは CSTR 反応容器内の  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  濃度や BZ 反応液の流速を広い範囲で変化させて系統的な実験を行い、化学発光の挙動を調べた。低い流速では周期1 (P1)の化学発光振動が観測される。流速を高くすると、図7に示すような小さいショルダーをもった周期2 (P2)の振動が現れる。この振動は Bolletta と Balzani がバッチ系で観測した振動(図2)とよく一致する。さらに流速を

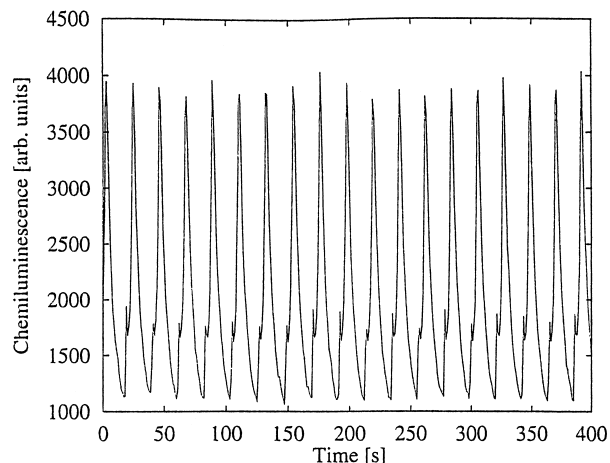


図7 2周期 (P2) の化学発光振動の観測。初期濃度： $[\text{NaBrO}_3] = 0.06\text{M}$ ;  $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0.25\text{M}$ ;  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0\text{M}$ 。流速  $k_f = 6.3 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$  ( $t = 2.6\text{min}$ )。文献17より引用。

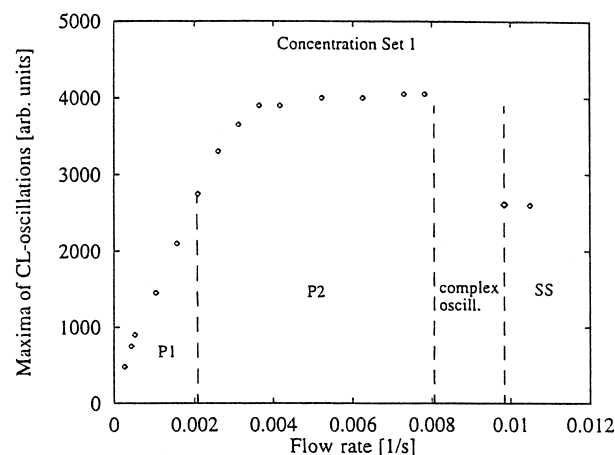


図8 実験的分岐図：流速 ( $k_f$ ) に対する化学発光振動の最大振幅。P1振動、P2振動、複雑な振動、そして定常状態 (SS)。初期濃度： $[\text{NaBrO}_3] = 0.06\text{M}$ ;  $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0.25\text{M}$ ;  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0\text{M}$ 。文献17より引用。

高くしていくと図8の分岐図に示すように、間欠性の複雑な振動となり、最後には振動が消滅して定常状態になる。ここで  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の濃度を変えて、再び流速を変化させたところ、流速を高くしていくにしたがって、P1 ( $1^0$ )、P1 ( $1^0$ ) と P2 ( $1^1$ ) の連結した振動 ( $1^0 1^1$ ) が観測される。さらに流速を高くすると P2 ( $1^1$ )、P3 ( $1^2$ ) に続いて、高周期の複雑な振動になり、最後に P1 ( $1^0$ ) 振動から定常状態になる。彼らはさらに  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応系  $\text{Ce}^{3+}$  を加えた混合触媒系において、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の低濃度条件下で2種類のカオス的な化学発光状態を見出している。化学的カオスは大変興味深いテーマであるが、また別の機会に述べたい。

## 5 結 語

$\text{Ru}$  錯体を触媒とする BZ 反応を中心に化学発光の振動現象についてこれまで報告されている研究をまとめ

た。化学発光の振動は他の吸収，酸化還元電位そして臭素イオン電位などの各振動と比較して特異的な挙動を示す。また，用いる反応容器のタイプ（バッチあるいはCSTR）によって，それぞれ特有の結果が得られている。バッチ法では種々の反応物質の初期濃度をパラメータとして，化学発光の振動曲線やそのメカニズムが調べられている。一方CSTRを用いた実験で，反応液の流速をパラメータとして化学発光の振動挙動が観測されている。いずれにしても化学発光は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の励起状態， $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ，からの発光と同定され，BZ反応中でラジカルなどによる $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ の還元反応で $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が生成すると考えられている。バッチ反応で観測された化学発光の振動曲線の異形とCSTR法で観測されたP1，P2，P3などの周期振動との関係は現時点では明らかではない。化学発光，すなわち $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の生成が $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ やラジカルなど中間体の振動の挙動を直接あるいは間接に反映していることから，化学発光の振動とその機構を詳しく調べることにより，BZ反応をさらに理解するための新しい情報が得られることが期待される。

## 文 献

- 1) Field RJ, Burger M, ed. (1985) Oscillations and traveling waves in chemical systems. Jhon Wiley & Sons, New York.
- 2) Kapral R, Showalter K, ed. (1995) Chemical waves and patterns. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- 3) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1992) Primary process of illumination effect on the  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -catalyzed Belousov-Zhabotinskii reaction. *J Phys Chem*, 96: 4279 - 4281.
- 4) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1990) Photoinduced formation of spatial patterns in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *J Phys Chem*, 94: 1226 - 1229.
- 5) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T, Nagashima H (1995) Formation and propagation of rectangular chemical waves in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Physica D*, 84: 246 - 252.
- 6) 神宮寺 守 (1992) 振動化学反応における光効果 . 時間振動 . 山梨医大紀要 , 9 : 99 - 108 .
- 7) 神宮寺 守 (1993) 振動化学反応における光効果 . 空間パターン . 山梨医大紀要 , 10 : 79 - 86 .
- 8) Degn H (1969) Compound III kinetics and chemiluminescence in oscillatory oxidation reactions catalyzed by horseradish peroxidase. *Biochim. Biophys. Acta*, 180: 271 - 290.
- 9) Bolletta F, Balzani V (1982) Oscillating Chemiluminescence from the reduction of bromate by malonic acid catalyzed by tris (2, 2 bipyridine) ruthenium (II). *J Am Chem Soc*, 104: 4250 - 4251.
- 10) Karavaev AD, Parshin GS, Kazakov VP (1986) Abnormal fluctuation of chemiluminescence intensity (chaos) in the malonic acid-bromate-tris (2, 2 dipyridine) ruthenium complex system. *React Kinet Catal Lett*, 30: 237 - 244.
- 11) Karavaev AD, Kazakov VP, Tolstikov (1986) Deuterium effect in auto-oscillation chemiluminescence of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *React Kinet Catal Lett*, 32: 21 - 26.
- 12) Karavaev AD, Kazakov VP (1987) Chemiluminescence and free-radical stages of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *React Kinet Catal Lett*, 34: 15 - 20.
- 13) Kazakov VP, Karavaev AD, Vakhidova SR (1991) Some peculiarities of chemiluminescence (CL) in Belousov-Zhabotinskii reactions. I. Unusual shape of CL oscillations. *React Kinet Catal Lett*, 45: 199 - 205.
- 14) Saigusa H (1989) Chemiluminescence detection of a phase response to an oxygen perturbation in the  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -catalyzed Belousov-Zhabotinskii reaction. *Chem Phys Lett*, 157: 251 - 256.
- 15) Weigt HR (1993) Chemiluminescence oscillation driven by a flow-through reactor in the  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  catalyzed Belousov-Zhabotinskii reaction. *Angew Chem Int Ed Engl*, 31: 355 - 357.
- 16) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1998) Oscillating chemiluminescence in the  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction. *ACH-Models Chem*, 135: 269 - 278.
- 17) Zeyer KP, Schneider FW (1998) Periodicity and chaos in chemiluminescence: The ruthenium-catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction. *J Phys Chem A*, 102: 9702 - 9709.
- 18) Amrehn J, Resch P, Schneider FW (1988) Oscillating chemiluminescence with luminol in the continuous flow stirred reactor. *J Phys Chem*, 92: 3318 - 3320.
- 19) Sattar S, Epstein IR (1990) Interaction of luminol with the oscillating system  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-KSCN-CuSO}_4\text{-NaOH}$ . *J Phys Chem*, 94: 275 - 277.
- 20) Antipin VA, Parshin GS, Kazakov VP, Zagidullin SN (1985) Chemiluminescence and auto-oscillation in the  $(\text{S-Cr}_2\text{O}_7^{2+}\text{-UO}_2^{2+})$  system. *React Kinet Catal Lett*, 27: 103 - 107.
- 21) Bogan DJ, Lee DH, Galanti M, Penalosa T (1993) Oscillating chemiluminescence in the system methyl radical plus  $\text{O}_2$  plus helium. *J Phys Chem*, 97: 5 - 9.

**Abstract****Chemiluminescence in the Oscillatory Chemical Reaction****Mamoru JINGUJI**

Oscillations have been observed in nonlinear chemical systems maintained far from equilibrium. Study of oscillatory behavior is important in understanding a variety of nonlinear dynamical phenomena found in the environment and the living system. Photoresponse and luminescence in the oscillatory chemical systems such as the Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction have been the subject of experimental studies in the last decade. In this review we present the oscillating chemiluminescence in the homogeneous chemical reactions, particularly in the the Ru (bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-catalyzed BZ reaction. Some peculiar features of the oscillating chemiluminescence have been observed in a batch reactor and a continuous flow stirred tank reactor (CSTR). These observations are discussed on the basis of the chemical mechanisms of formation and quenching of the emitting excited state of Ru (bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>.

---

Department of Environmental Science