

水の凍結が促進する酸化・還元反応

— ヨウ化物イオン酸性水溶液の凍結によるヨウ素生成 —

本田 数博^a, 森 義仁^b, 寺前 裕之^c, 長嶋 雲兵^d

^a神奈川工科大学工学部応用化学科, 〒243-0292 神奈川県厚木市下荻野 1030

^bお茶の水女子大学 理学部化学科, 〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1

^c城西大学 理学部化学科, 〒350-0295 坂戸市けやき台 1-1

^d産業技術総合研究所計算科学研究部門, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第二

*e-mail: u.nagashima@aist.go.jp

(Received: February 19, 2010; Accepted for publication: July 6, 2010; Advance publication: September 3, 2010)

常識的には反応が進行しないか抑制されると考えられる水溶液の凍結過程および巨視的な氷固相内における酸化・還元反応の例として、ヨウ化物イオン酸性水溶液の凍結によるヨウ素 I₂ 生成反応を取り上げ、その反応メカニズムを分子力学法を用いて解析した。ヨウ化物イオン酸性水溶液を用いた I₂ 生成反応は、I⁻のみを溶解した酸性水溶液では、溶液条件下において 100 °C に加熱したとしても反応は起こらない。ところが、水溶液の凍結過程および巨視的な氷固相内において I₂ 生成反応が進行することを実験的に示した。I₂ 生成反応は酸化剤の共存しない暗条件下において進行した。これは、水溶液の凍結過程および巨視的な氷固相内において $I^- \rightarrow I \cdot + e^-$ および $I \cdot + H \cdot \rightarrow I_2$ のような反応が促進されていることを示している。この反応メカニズムを解析するために分子力学法 (Amber potential) でヨウ素 2 原子と水 30 分子の系の構造最適化を行った。初期状態は水の内部にヨウ素原子が存在する構造を仮定したが、最適化された構造は、水クラスターの表面に I がある構造となった。温度が低いとエンタルピーの寄与がエントロピーの寄与より大きくなり、水溶液系では水分子が形成する水素結合数の最大化がなされることにより、溶媒である水の結晶化が実現される。そのため、イオン等の溶質が系の外部に押し出され、I₂ の表面析出が促進されることが判った。

キーワード: 酸化還元反応, 溶媒凍結, ヨウ素, 沈降, 分子動力学

1 はじめに

水は生体化学など幅広い研究領域と密接に関わる重要な化学物質の一つである [1]。集団としての水およびその中で起こる様々な化学現象は複雑且つ多様であり説明困難なものは多数ある。水の特異的性質は主に水素結合に起因し、我々の身近な生活の中においても氷が水に浮くことなどその一端を垣間見ることができる。我々は水

溶液の凍結過程に酸化・還元反応が高収率に進行する現象に興味を持ち、反応系の探索を中心にこれまで研究を進め [2]、水溶液中では進行しない反応が凍らせることにより高収率に進行する幾つかの反応系を発見してきた。我々は水の凍結過程に形成する氷が新たな反応場として利用可能であることを明らかにしてきた。

本論文では、ヨウ化物イオン (I⁻) のみを溶解した酸性水溶液を凍結することにより高収率にヨウ素 (I₂) が生成

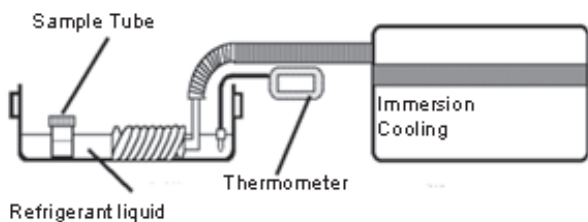


Figure 1. Overview of freezing system.

10 cc sample is stored in a sample tube, where the outer diameter of the sample tube is 3 cm.

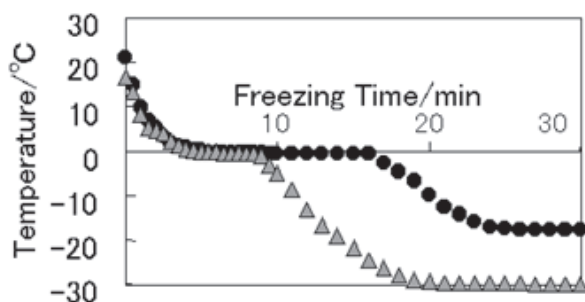


Figure 2. Time variation of temperature in freezing process. ● and Δ show -20°C and -30°C cases of refrigerant liquid, respectively.

[3] する反応を紹介し、分子力学計算によりそのメカニズムを明らかにする。

2 I⁻イオンの酸化反応

I⁻イオンは分析化学などにおいて還元剤として広く用いられる。酸化剤には過酸化水素 (H_2O_2) や Fe (III) イオンなどが用いられる。例えば I⁻イオンを含む水溶液に Fe (III) イオンを滴下すると以下の反応により I_2 が生成する。



I⁻イオンは反応過程に 1 電子を酸化剤に与える。その他にも光化学的手法により同様に I_2 を生成することができる。水溶液中の I⁻イオンに紫外光を照射すると溶媒への電荷移動 (CTTS: Charge-Transfer-to-Solvent) により

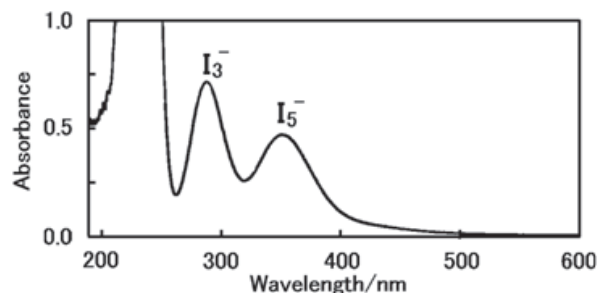


Figure 3. adsorption spectrum of sample after melting. Peaks of I_3^- and I_5^- are clearly observed at 290 nm and 350 nm, respectively.

ヨウ素ラジカル ($\text{I}\cdot$) を生成し、2 分子反応を経由して I_2 は生成する。

3 ヨウ化物イオン酸性水溶液の凍結によるヨウ素生成反応

Figure 1 に実験で用いた凍結システムの概略を示した。凍結システムは投げ込み型冷却器と冷媒を満たした温度計付きのパットである。反応容器は外径 3 cm のサンプル瓶を用い、試料溶液 10cc を挿入した。

Figure 2 に冷媒温度を -20°C および -30°C に設定した場合の試料温度の経時変化を示す。 -20°C および -30°C の冷媒中において、試料はそれぞれ 16 分および 8 分で凍り、凍結完了後は両冷媒温度にそれぞれ漸近する様子を示している。

Figure 3 は -20°C 冷媒中 pH 2.5 に硫酸調製した $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ KI 水溶液を 1 時間凍結した後に解凍した試料水溶液の紫外・可視光吸収スペクトルを示す。290 nm および 350 nm 近傍に I_3^- イオンおよび I_5^- イオンの吸収がそれぞれ確認できる。

試料水溶液の凍結により生成する I_2 は未反応な I⁻イオンと (4) 式および (5) 式により



I_3^- イオンおよび I_5^- イオンを生成したと考えられる。ここで酸化剤は添加することなく凍るプロセスに I_2 は生成している。

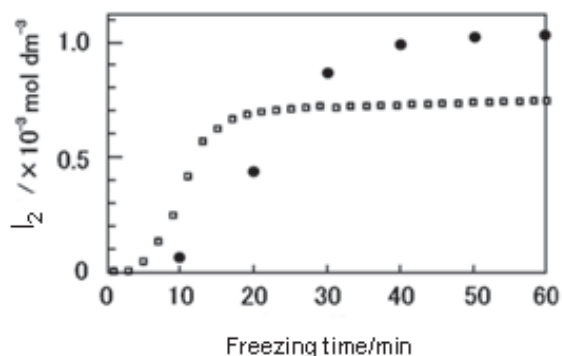


Figure 4. I_2 generation profile along freezing time. ● and □ show cases of $-20\text{ }^\circ\text{C}$ and $-30\text{ }^\circ\text{C}$ freezing temperature, respectively.

Figure 4は pH 2.5 に調製した $2.5 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ KI 水溶液を $-20\text{ }^\circ\text{C}$ および $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 冷媒中 10 分間隔にて最長 60 分間凍結した後の解冻試料中の I_2 濃度を示す。 I_2 濃度は予め作製した検量線を Figure 3 に示した 290 nm および 350 nm における I_3^- イオンおよび I_3^- イオンの吸光度より同定した。 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ および $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 冷媒中において共に凍結時間に比例して I_2 生成量は増加することが理解される。 また、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ の冷媒中において凍結した試料中の I_2 生成量は $-20\text{ }^\circ\text{C}$ のそれよりも早い時刻から確認できる。 Figure 2 の結果より $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 冷媒中の試料は $-20\text{ }^\circ\text{C}$ のそれよりも約 2 倍水の成長速度が速いことから、氷の成長速度が I_2 生成速度と密接に関連していることが強く示唆される。 単純には速く凍るほうが I^- イオンの排出は抑制されると期待されるので、濃縮相の形成による衝突頻度の上昇による反応促進のモデルのみでは説明が困難と推論される。 また、速く凍ることにより反応 60 分の凍結により生成する I_2 の生成量は $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冷媒中のそれの方が大きいことが認められた。 我々の凍結システムでの $-30\text{ }^\circ\text{C}$ の凍結では $-20\text{ }^\circ\text{C}$ のそれと比較して氷の成長速度が反応速度よりもより速かったことが予想される。 さらに興味深い知見を Figure 4 の結果から得ることができ、 Figure 2 に示した $-20\text{ }^\circ\text{C}$ および $-30\text{ }^\circ\text{C}$ の冷媒中において氷点を下回り冷媒温度に漸近していく時間においても反応は緩やかに進行し続けることが確認できた。 これは反応が氷を反応場とする固相反応の性質を有することが示している。 この反応を説明するのに特徴的な空間サイズを検討する必要がある。

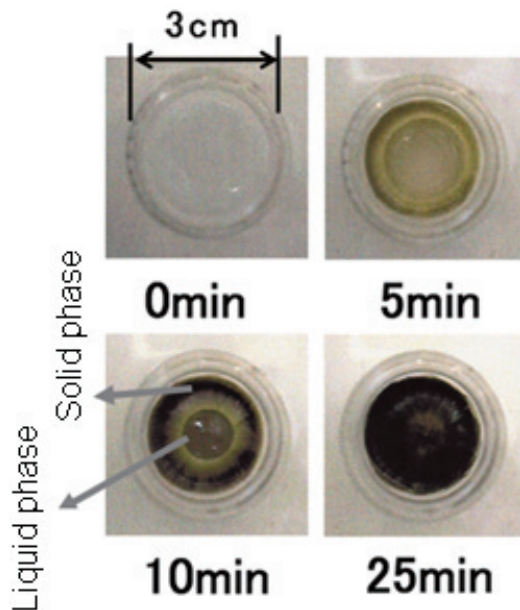


Figure 5. Picture of freezing process. Outside is solid phase. Inside is liquid phase. Dark colored part shows I_2 precipitate due to iodostarch reaction.

Figure 5は pH 2.5 に硫酸調製した $2.5 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ KI 水溶液 10cc を前述のサンプル瓶に挿入し、 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冷媒中にて凍らせた過程の画像の経時変化を示す。 凍結試料中にはデンプンを加え、 I_2 分子の生成によるヨウ素・デンプン反応による呈色を観察している。 画像から凍結開始より氷の成長している部分がまず黄色を呈することが確認できる。 その後時間遅れで氷相はヨウ素・デンプン反応により呈色することも観察できる。 呈色しているのが氷相だけであり、水溶液相では反応の進行を認められないことも確認できる。

4 分子力学計算

Figure 6に水 30 分子 + ヨウ素 2 個の Gaussian03 [4] 内蔵の Amber potential [5] による計算の初期構造を示す。 力場計算よりも近似を上げた、半経験的分子軌道法 AM1 法や PM6 法、LANL2MB/LANL2DZ 基底を用いた偽ポテンシャル法による非経験的分子軌道法によって最適化構造を求めることも試みたが、最適化の途中でヨウ素原子がクラスター外に出てしまい、適当な構造を得ることができなかった。 これは、1 重項の IH_2O^+ は比較的

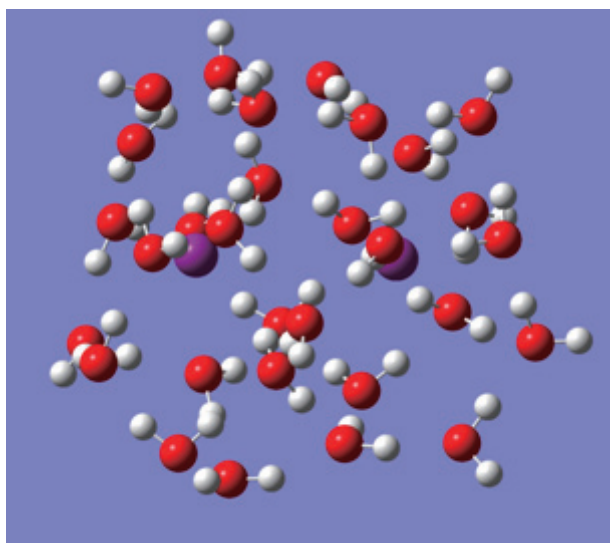


Figure 6. Initial geometry of $(\text{H}_2\text{O})_{30}+2\text{I}$

安定だが、2重項の IH_2O および IH_2O^- は、 IH_2O^+ の反結合性軌道に電子が入るために強く結合しないためである。

また実験では、 H_3O^+ と I^- などのイオンの存在の可能性はある。とくに H_3O^+ は pH2.5 なので多いが、 I^- は特に多いとは考えられない。pH2.5 の状況は自由電子が少なくヨウ素負イオン I^- の形成は少ない状態である。また H_3O^+ は水和されていてヨウ素原子のそばに近寄ることはできない。たとえ I^- ができていても IH_3O は不安定であるので、 H_3O^+ は近づいても解離する。そのため計算のモデルは妥当なものと考えられる。

この初期構造は、適当に配置した水32分子を Amber potential を用いて最適化した構造から、内部の水2分子をヨウ素原子2個に置き換えた構造となっている。従って、初期構造は水30分子が2つのヨウ素原子を取り囲んだ形となっている。このほかにいくつかの構造を作成し、構造最適化を試みたが、構造最適化の途中でヨウ素原子が水クラスターの外に出てしまった。これは水分子とヨウ素原子の相互作用が、水同士の水素結合相互作用より小さく、このサイズのクラスターでは、水分子のネットワーク形成による安定化が大きく、ヨウ素原子の水和構造形成による安定化が小さいため疎水的に見える。この初期構造ではヨウ素原子は水素結合型 ($\text{I}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}$)

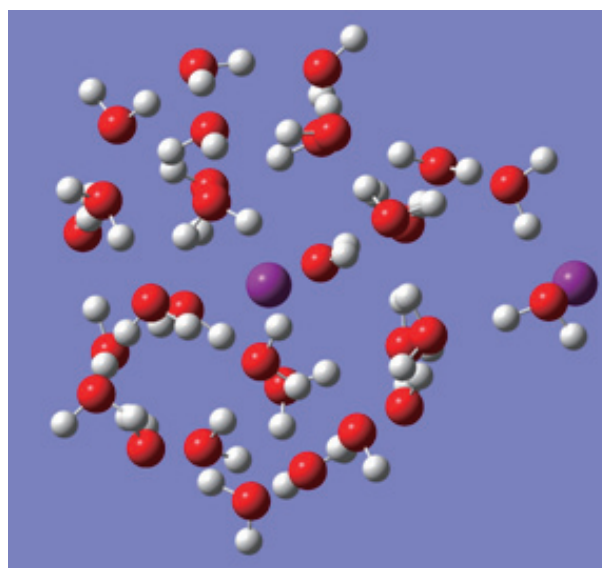


Figure 7. Optimized geometry of $(\text{H}_2\text{O})_{30}+2\text{I}$ by Gaussian03 with the amber potential.

および配位結合型 ($\text{I}-\text{OH}_2$) の水和構造を2つずつ同時に含んでおり、試みた初期構造の内もっとも安定なものである。

Figure 7 に最適化された構造を示す。最適化で一個のヨウ素が外に出てしまっているのがわかる。内部のヨウ素原子は初期構造のまま4つの水分子に囲まれており、2つの水素結合型 ($\text{I}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}$) および2つの配位結合型 ($\text{I}-\text{OH}_2$) の水和構造をとっている。クラスターの外に出た I 原子は2つの水分子と相互作用しており、それは1つの水素結合型および1つの配位結合型 ($\text{I}-\text{OH}_2$) の配位構造をもつ。非経験的分子軌道法の結果では、 IH_2O 分子は水素結合型、配位結合型とも水同士の作る水素結合より弱いのので、中性のヨウ素原子の水和構造は疎水的水和であるといえる。他の初期構造でもほぼ同様の構造がえられた。

これは、温度が低いとエンタルピーの寄与がエントロピーの寄与より大きくなり、水溶液系では水分子が形成する水素結合数の最大化がなされることにより、溶媒である水の結晶化が実現される。そのため、イオン等の溶質が系の外部に押し出され、ヨウ素分子 I_2 の表面析出が促進されることを示している。

もちろん、水の凍結に伴う氷表面のヨウ素濃度の増大は溶液の過飽和による析出を促す。

5 おわりに

常識的には反応が進行しないあるいは抑制されると考えられる水の凍結過程および巨視的な氷固相内において I_2 生成反応が進行することを示した。 I_2 生成反応は酸化剤の共存しない暗条件下において進行した。言うまでもなく I^- のみを溶解した酸性水溶液は溶液条件下において 100°C に加熱したとしても反応は起こらない。凍結過程において以下の反応が進行したと予想される。



(5) 式は凍結過程において紫外光照射下における (2) 式が暗条件下において凍結過程に進行したことを示す。

分子力学法を用いた反応機構の検討からは、凍結過程において、水溶液系では水分子が形成する水素結合数の最大化がなされることにより、溶媒である水の結晶化が実現され、それによりイオン等の溶質が系の外部に押し出され、 I_2 の表面析出が促進されることが示唆された。

我々は水溶液の凍結過程および巨視的な氷固相内における酸化・還元反応においては、凍結過程に潜熱の散逸過程に形成される水素結合ネットワークが重要なキーワードの一つと考えている。これまでの反応系の探索から同様な性質を示す反応は有機系、無機系や酵素など生体関連反応など多岐にわたることを確認している。水素結合性溶媒である水の特異性に注目した物質 (電子・分子・イオン) 拡散や水・氷界面で形成される電気分極相など多岐にわたる考察が不可欠と考えられる。また、応用研究として地球上の極寒地 (シベリア, 南極, 成層圏など) あるいは太陽系における火星の地下に存在すると予想される氷や木星の衛星エウロパにおいて存在が確認された氷の中での化学反応の可能性についても今後注目していきたい。

参考文献

- [1] 上平恒、逢坂昭著、生体系の水 (1993) 講談社サイエンティフィク。
- [2] 例えば、本田数博、日化、2001、125。
- [3] 本田数博、山崎信孝、柄本将寿、森義仁、藤枝修子、日本化学会第 79 春季年会講演予稿集 I、p. 622(2001)。
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, "Gaussian 03 Rev.C02," Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [5] D. A. Case, T. A. Darden, T. E. Cheatham, III, C. L. Simmerling, J. Wang, R. E. Duke, R. Luo, M. Crowley, Ross C. Walker, W. Zhang, K.M. Merz, B. Wang, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, I. Kolossváry, K.F. Wong, F. Paesani, J. Vanicek, X. Wu, S.R. Brozell, T. Steinbrecher, H. Gohlke, L. Yang, C. Tan, J. Mongan, V. Hornak, G. Cui, D.H. Mathews, M.G. Seetin, C. Sagui, V. Babin, and P.A. Kollman (2008), AMBER 10, *University of California, San Francisco*.

Redox Reaction Accelerated by Solvent Freezing

– Iodine Production Reaction by Freezing of Iodide Ionic Acidic Solution –

Kazuhiro HONDA^a, Yoshihito MORI^b, Hiroyuki TERAMAE^c, Umpei NAGASHIMA^{d*}

^aDepartment of Applied Chemistry, Kanagawa Institute of Technology, Shimoogino 1030, Atsugi, Kanagawa, 243-0292 Japan

^bDepartment of Chemistry, Ochanomizu University, 2-1-1 Ohtsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610 Japan

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Josai University, 1-1 Keyakidai, Sakado 350-0295 Japan

^dNanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

**e-mail: u.nagashima@aist.go.jp*

Using molecular mechanics with amber potential, we investigated the reaction mechanism of an iodine precipitation reaction induced solute freezing process or the in macro ice solid phase of iodide ionic acidic solution. Though a redox reaction such as iodine precipitation in iodide ionic acidic solution is usually difficult to proceed even in high temperature, the reaction: $I^- \rightarrow I \cdot + e^-$ and $I \cdot + I \cdot \rightarrow I_2$ were processed in solute freezing process or in macro ice solid phase. As initial geometries, we took structures of $I_2(H_2O)_{30}$ cluster where waters are surrounding two iodine atoms. Iodine atoms were located outside of water clusters in all geometries obtained by geometry optimization with Amber potential. Unfortunately, geometry optimizations by PM3 and HF/Lanl2DZ were incomplete because iodine atoms were located outside and dissociated from the water cluster. In low temperature, the contribution of enthalpy for system stabilization is bigger than that of entropy. Water crystallization is enhanced by maximization of the number of hydrogen bonding in the solution. Therefore, precipitation of I_2 is realized.

Keywords: Redox reaction, Solvent freezing, Iodine, Precipitation, Molecular Mechanics, Amber potential