

化学実験 レポート

シヨ糖加水分解反応の速度定数測定

200Y 年度前期、木曜
学部・学科 00A00000 シュナツペル

担当: ●●先生

実験日: 200Y 年 M 月 DD 日 天候: 晴、室温 23°C、湿度 75%

レポート提出: 200Y 年 M 月 DD 日

シヨ糖はグルコースとフルクトースが結合した二糖類で、生体物質としては唯一、酸または塩基触媒により加水分解する二糖類である。本実験では塩酸および硫酸触媒による加水分解反応を一次反応 $C=C_0\exp(-kt)$ と近似して時定数 k を測定した。膨張計でシヨ糖水溶液の体積を測定して反応の進行度を計測した。その結果、167g/L シヨ糖、5%塩酸では $k=2.5\times 10^{-3}$ /s、167 g/L シヨ糖、1.5 M 硫酸では $k=1.8\times 10^{-3}$ /s であった。

初めに

シヨ糖は α -D-グルコースと β -D-フルクトースが両方のアノマー炭素に結合するヒドロキシ基で脱水縮合した二糖類である。生体に含まれる二糖類では唯一、酸または塩基触媒により加水分解する。

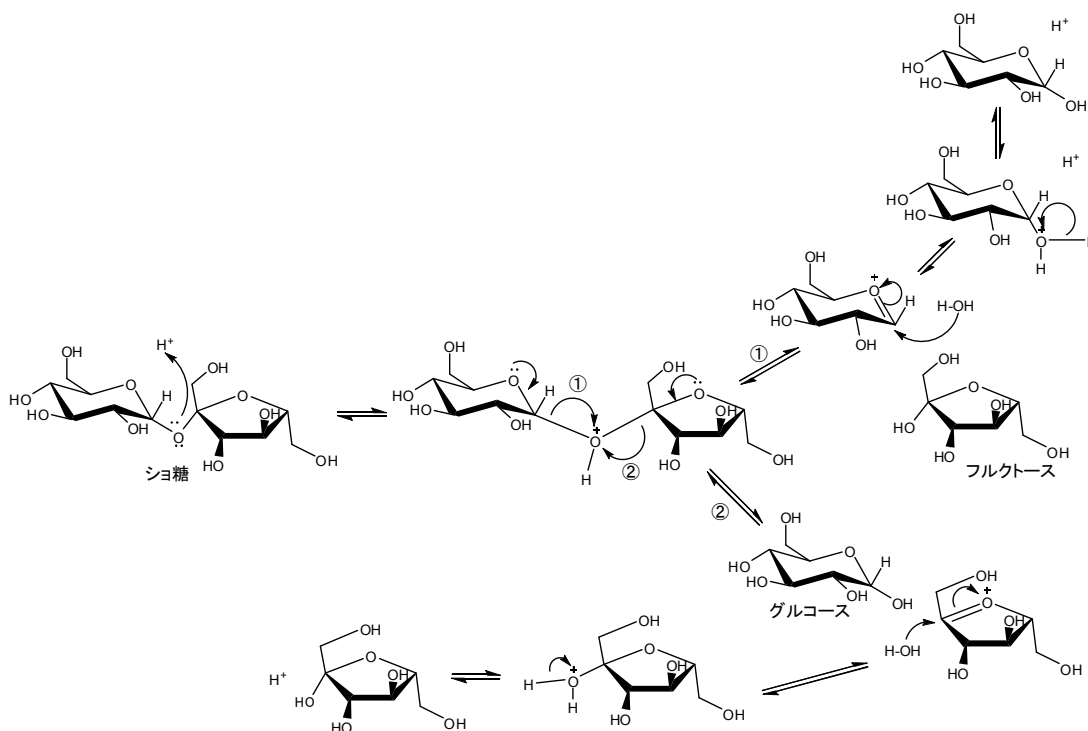
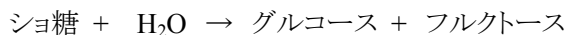
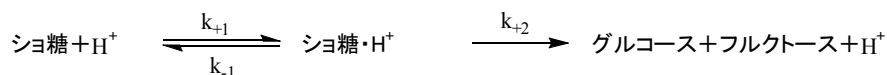


図 1. シヨ糖の加水分解

酸触媒では、グルコースとフルクトースを繋ぐ酸素原子にプロトンが結合することにより加水分解反応が始まる。フルクトースが解離した後のグルコースの C_1 (図 1 の①の経路)、または、グルコースが解離した後のフルクトースの C_2 (図 1 の②の経路) に水分子が結合し加水分解が進行する。



シヨ糖を S とし、シヨ糖、水素イオン、シヨ糖と水素イオンの結合体の濃度を $[S]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{SH}^+]$ とし

$$[\text{S}_T] = [S] + [\text{SH}^+] \quad \text{—— 式1}$$

とする。シヨ糖全体量の減少は

$$\frac{d[\text{S}_T]}{dt} = -k_2[\text{SH}^+] \quad \text{—— 式2}$$

となる。

$k_{+1} \gg k_2$ とし、第一段階の反応が平衡にあると仮定すると、その解離定数 K_s は

$$K_S = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[S][H^+]}{[SH^+]} \quad \text{——— 式3}$$

となる。式1を式3に代入すると

$$K_S = \frac{([S_T] - [SH^+])[H^+]}{[SH^+]}$$

$$[SH^+] = \frac{[S_T]}{1 + \frac{K_S}{[H^+]}}$$

これを式2に代入して

$$\frac{d[S_T]}{dt} = -k_2 \frac{1}{1 + \frac{K_S}{[H^+]}} [S_T]$$

$$= -k_2 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_S} [S_T]$$

となる。ここで、

$$k = k_2 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_S} \quad \text{——— 式4}$$

とおき、全シヨ糖濃度を $C_S = [S_T]$ おけば、

$$\frac{dC_S}{dt} = -kC_S \quad \text{——— 式5}$$

となり、シヨ糖の加水分解反応はシヨ糖の濃度に比例する一次反応である。初期シヨ糖濃度を C_{S0} とすれば、

$$\ln \frac{C_S}{C_{S0}} = -kt$$

$$C_S = C_{S0} \exp(-kt)$$

となる。

シヨ糖の加水分解反応は反応の進行に比例してシヨ糖水溶液の体積が減少する。シヨ糖濃度の変化量が水溶液の体積減少量に比例するので、膨張計で体積を量りシヨ糖濃度を求める。水溶液の体積を V 、反応開始時の体積を V_0 、反応終了時の体積を V_∞ とすると

$$\ln \frac{C_S}{C_{S0}} = \ln \frac{|V - V_\infty|}{|V_0 - V_\infty|} = -kt$$

$$\ln|V - V_\infty| = \ln|V_0 - V_\infty| - kt \quad \text{——— 式6}$$

となる。

本実験では塩酸および硫酸を酸触媒として用い、38.4 °Cにおいて式5の速度定数を求めた。

実験試料・器具と実験手順

シヨ糖水溶液の体積計測には容量 25 mL の膨張計を用いた。この膨張計の体積目盛りの読みは中に含まれる溶液の体積の減少量 ΔV である。加水分解反応は水を循環させた恒温槽中で行った。水温は 38.4 °C であった。

シヨ糖 10.0 g を溶かした体積 30 mL の水溶液を調製した。このシヨ糖溶液と 10 % 塩酸 30 mL をそれぞれ別の 100 ml 三角フラスコに入れ、5 分以上恒温槽に浸して温度を一定温度にした。時刻 $t=0$ 分でシヨ糖溶液と塩酸を混合し反応を開始した。この 167 g/L シヨ糖、5 % 塩酸の反応液を膨張計に入れた。膨張計を恒温槽に入れ体積減少の時間変化を読み取った。

10 % 塩酸を 3 M 硫酸に変えて同様の測定を行った。混合液の濃度は 167 g/L シヨ糖、1.5 M 硫酸であった。

実験結果

塩酸および硫酸を酸触媒にしたときの体積減少 ΔV の時間変化はそれぞれ表 1、表 2 の通りであった。恒温槽の温度は 38.4 °C であった。

表 1. 塩酸を酸触媒に使用したとき
のショ糖の加水分解反応

167g/L ショ糖、5%塩酸。38.4℃。



時間 t(分:秒)	減少体積 ΔV (mL)
03:29	0.0000
04:11	0.0020
04:49	0.0040
05:24	0.0060
05:57	0.0080
06:30	0.0100
07:04	0.0120
07:41	0.0140
08:18	0.0160
08:58	0.0180
09:42	0.0200
10:58	0.0230
11:56	0.0250
13:00	0.0269
14:00	0.0285
15:00	0.0299
16:00	0.0311
17:00	0.0320
18:00	0.0330
19:00	0.0338
20:00	0.0344
22:00	0.0355
24:00	0.0363
26:00	0.0368
28:00	0.0372
30:00	0.0374
34:00	0.0378
38:00	0.0381
43:00	0.0382
48:00	0.0383

表 2. 硫酸を酸触媒に使用したとき
のショ糖の加水分解反応

167g/L ショ糖、1.5 M 硫酸。38.4℃。

時間 t(分:秒)	減少体積 ΔV (mL)
04:53	0.0000
06:09	0.0020
07:00	0.0040
07:48	0.0060
08:40	0.0080
09:30	0.0100
10:34	0.0120
11:32	0.0140
12:27	0.0160
12:59	0.0170
13:59	0.0190
15:00	0.0208
16:00	0.0219
17:00	0.0233
18:00	0.0251
19:00	0.0262
20:00	0.0276
21:00	0.0285
22:00	0.0294
24:00	0.0310
26:00	0.0323
28:00	0.0338
30:00	0.0347
33:00	0.0357
36:00	0.0364
39:00	0.0368
43:00	0.0370
48:00	0.0370

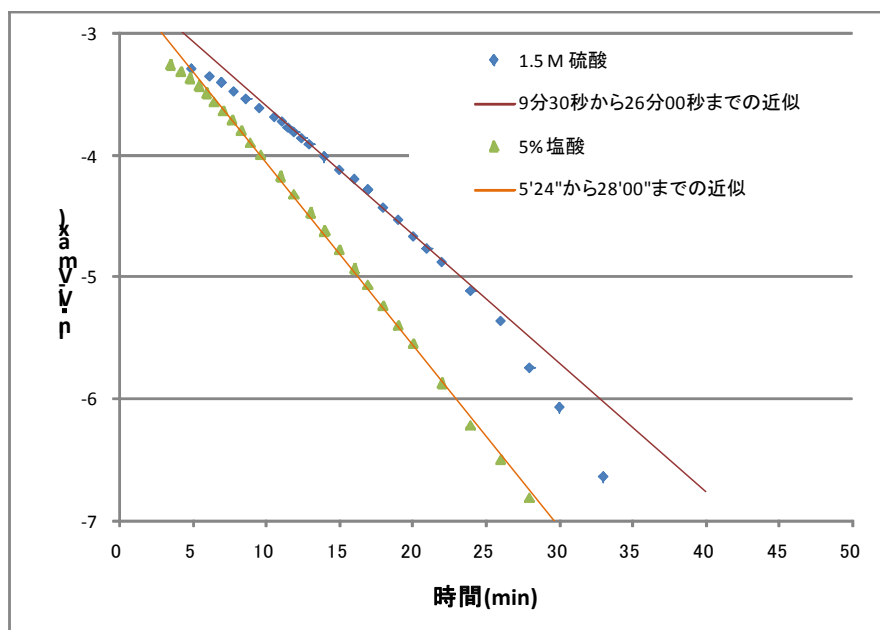


図 2. ショ糖の加水分解による溶液の体積変化

▲: 167g/L ショ糖、5%塩酸では $k=2.5 \times 10^{-3}$ /s。◆: 167g/L ショ糖、1.5 M 硫酸では $k=1.8 \times 10^{-3}$ /s。反応温度は 38.4°C。

考察と結論

反応終結時の体積減少を ΔV_{∞} とすると、式6の左辺は

$$\ln|\Delta V_{\infty} - \Delta V|$$

と書ける。ここで ΔV_{∞} は反応終結時の体積減少量である。 ΔV を時間に対してプロットしたグラフにより(未提示) ΔV_{∞} を読み取ると、塩酸および硫酸触媒での加水分解における ΔV_{∞} はそれぞれ 0.0383 mL、0.0370 mL であった。 $\ln|\Delta V_{\infty} - \Delta V|$ の時間変化をプロットしたものが図2である。直線で良くフィットできる範囲で近似直線を引いた。

反応開始から塩酸触媒では約6分まで、硫酸触媒では約10分まではデータ点の傾きが近似直線よりも緩い。このことは見かけの反応が遅いことを示している。反応を開始させた時にショ糖および酸溶液、膨張計を恒温槽から取り出したためその温度が下がっていた。恒温槽の中に入れられた膨張計と水溶液が恒温槽の水と温度平衡に達するまで、膨張計と水溶液は体積が膨張する。体積の膨張係数はガラスよりも水の方が大きいので、ショ糖の加水分解による体積減少を温度上昇



による体積減少が相殺してしまう。その結果データ点は近似直線よりも傾きが小さくなった。

硫酸による加水分解反応では 25 分を過ぎるとデータ点が近似直線からずれている。これは、反応終結時の体積減少量を少なく見積もったからである。グラフは示さないが $\Delta V_{\infty} = 0.0390 \text{ mL}$ でプロットしてみると良く直線で近似できた。

近似直線の傾きから、167 g/L ショ糖、5 %塩酸での速度定数 $k = 2.5 \times 10^{-3} / \text{s}$ 、167 g/L ショ糖、1.5 M 硫酸での速度定数 $k = 1.8 \times 10^{-3} / \text{s}$ がえられた。

反応速度定数は塩酸触媒のほうが硫酸触媒の時よりも大きかった。この理由は、水素イオン濃度の違いと考えられる。10 %塩酸のモル濃度は、その比重を 1.04 として計算すると $1000 \times 1.04 \times 0.10 / 36.46 = 2.85 \text{ M}$ 。等体積のショ糖溶液と混合したので反応時の塩酸濃度は 1.43 M となる。加水分解反応計測時の硫酸濃度は 1.5 M であるから塩酸および硫酸濃度はほぼ等しい。しかし、塩酸の pKa は -7.0 で硫酸の pKa は -5.2 であり(文献 1)、前者の方が強い酸であるから、塩酸の方が酸触媒としての水素イオン濃度が高い。式4より水素イオン濃度が大きいほど反応速度定数 k も大きくなるので、水素イオン濃度の差が塩酸触媒で反応速度定数が大きくなった実験結果を説明する。

硫酸は水溶液中で電離すると二価のアニオンを生じるそのため、塩酸よりもイオン強度が高くなり、遮蔽効果によってプロトンによるショ糖の攻撃を阻害する。その結果硫酸の k が小さくなったと考えられる。

文献

(1) パイン有機化学[I](第5版)、湯川泰秀・向山光昭 監訳、p99、廣川書店、1989。