種々の金属イオンを触媒とする乳糖の加水分解

(昭和39年10月29日受理)

五嶋孝吉・瓢野又一†

乳糖の中性水溶液を 100°C, 20 時間加熱してもほとんど加水分解は起らないが, これに微量の Cu^{2+} または Ni^{2+} を添加すれば加水分解が促進されることがわかった。 Ca^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} などは促進作用は認められない。 Cu^{2+} および Ni^{2+} の触媒作用は, これらのイオンが乳糖分子のガラクトース基の第二アルコール基に配位結合し, その結果, 電子の偏位を引き起して, C-OH 間, C-O 間結合がゆるくなり, 構成単糖基を結ぶ酸素橋の酸素と C_1 の間が切れるものと考えられる。

1 緒 言

さきに報告した著者らの研究によれば, 種々の遷移金属イオン, 希土類金属イオンなどの微量を乳糖の中性水溶液に添加すれば, 乳糖分子と水との間の酸素原子の交換反応が促進されることが認められ, その機作として金属イオンが乳糖分子と配位結合するため, 電子の偏位を引き起して, C-OH, C-H 間結合がゆるめられ, その結果として酸素原子, 水素原子の交換反応が起るものとした。このように金属イオンを添加することによって, C-OH および C-O 間結合が弛緩するとすれば, それはまた乳糖の加水分解に対しても促進作用をおよぼすと考えられる。また乳糖の加水分解の際, 構成単糖基, すなわちグルコース基とガラクトース基を結合する酸素橋のいずれの部分から切れるかということを知ることは水解の機作を知るために必要なことであり, また金属イオンの触媒作用の研究に対しても重要なことであると考えられる。それで乳糖の中性水溶液に種々の金属イオンを加えて, 加水分解に対する影響を観察するとともに, 乳糖と水との間の酸素原子の交換反応と加水分解との関係を調べ, 加水分解の機構を研究した。

2 実験方法

2.1 乳糖, 麦芽糖と水との間の酸素原子の交換反応

交換反応についての実験方法は, 既報¹⁾のものとはほとんど同じであるからここには概略のみを記す。まず乳糖および麦芽糖をよく脱水して, その適当量を弱酸性の重酸素重水に溶かし, 100°C, 適当な時間だけ加熱したのち, 真空蒸留によって水と糖を分離する。分離した水は精製してつぎに浮秤法により密度を測定し, 次式によって, 乳糖 1 個分子中において交換反応を起した酸素原子の統計的な個数を求めた。

$$n = \frac{M_w(JS_a - JS_o)}{M_o JS_o}$$

n : 乳糖または麦芽糖の 1 個分子中で交換反応を起した酸素原子の個数。

M_w : 試料を溶解した重酸素重水のモル数。

M_o : 乳糖または麦芽糖のモル数。

JS_a : 使用した重酸素重水の常水に対する過剰密度。

JS_o : 交換反応後における重酸素重水の常水に対する過剰密度。

つぎに前述の真空蒸留によって分離した糖の一部をとって, ヨ

ウ度法により加水分解度を測った。

2.2 乳糖の加水分解に対する種々の金属イオンの影響

乳糖の中性水溶液をアンプルにとり, 脱水した金属塩の適当量を加え, アンプルを真空中で密封して 100°C で適当な時間加熱したのち, Willstatter-Schudel のヨウ度法によって加水分解度を求めた。ただし金属塩の加水分解による酸性は水酸化ナトリウムで中和した。なお乳糖, 水酸化ナトリウムは特級品を用い, とくに水酸化ナトリウムは, その表面を 2~3 回水洗して炭酸ナトリウムを除去した。また水酸化ナトリウムに許容されるマグネシウム, カルシウム, 鉄, ナトリウム, カリウムなどの不純物 (J. I. S. 規格) は本実験における水酸化ナトリウムの使用量が極微量であるからその影響は無視して差し支えない。

3 実験結果

実験結果を一括して表に示すが, 表 1 および表 2 の n は乳糖および麦芽糖が完全に加水分解した場合, 糖分子の酸素原子の中で交換反応を起した酸素原子の個数である。この表でわかるように, 乳糖および麦芽糖は, 弱酸性溶液中で完全に加水分解した場合, n の平均値はいずれも 1.9 である。つぎに表 3 から表 7 までは乳糖の中性水溶液に硫酸銅または硫酸ニッケル, 酢酸鉛, 硫酸アルミニウム, 塩化カルシウムなどを加えて, 100°C に加熱した場合の加水分解度を掲げて, それらの塩類を添加しない場合の加水分解度と比較したものである。ただし金属塩それ自身の加水

表 1 麦芽糖の加水分解と酸素交換反応 (塩酸性溶液)

実験 番号	M_o	M_w	JS_a (γ)	JS_o (γ)	温度 (°C)	反応 時間 (hr)	加水 分解度 (%)	n
1	0.0056	0.0611	52.0	44.2	100	20	100	1.9
3	0.0056	0.0611	63.6	54.0	100	20	100	2.0
2	0.0056	0.0611	52.0	44.4	100	20	100	1.9
4	0.0056	0.0611	63.6	54.5	100	20	100	1.8
5	0.0060	0.0632	63.6	53.7	100	20	100	1.9
6	0.0060	0.0632	63.6	53.9	100	20	100	1.9

表 2 乳糖の加水分解と酸素交換反応 (塩酸性溶液)

実験 番号	M_o	M_w	JS_a (γ)	JS_o (γ)	温度 (°C)	反応 時間 (hr)	加水 分解度 (%)	n
1	0.0056	0.0611	52.0	44.5	100	40	100	1.8
2	0.0056	0.0611	52.0	44.6	100	40	100	1.8
3	0.0056	0.0611	52.0	44.3	100	40	100	1.9
4	0.0060	0.0632	63.6	54.0	100	40	100	1.9
5	0.0060	0.0632	63.6	54.4	100	40	100	1.8
6	0.0060	0.0632	63.6	54.1	100	40	100	1.9

† Kokiti GOTO, Mataiti HYONO 奈良女子大学理学部, 奈良市北魚尾西町

1) 五嶋, 松岡, 日化 85, 472(1964).

表 3 乳糖の加水分解(中性溶液) 硫酸銅添加

試料 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	Cu ²⁺ 添加しない			Cu ²⁺ 添加する		
			Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)	Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)
5.7610	100	10	26.05	0.32	0.8	25.47	0.69	1.8
5.6775	100	15	23.45	0.54	1.4	22.78	1.69	3.6
5.6775	100	20	23.05	0.98	2.6	22.13	2.20	5.8
5.6775	100	30	22.34	1.69	4.4	20.43	3.92	10.2
5.6775	100	45	21.77	2.51	6.6	16.98	7.37	19.1
5.6775	100	53	21.41	3.02	7.5	15.94	8.30	21.6

注 CuSO₄ の濃度(添加後 3×10^{-3} mol/l)。

表 4 乳糖の加水分解(中性溶液) 硫酸ニッケル添加

試料 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	Ni ²⁺ 添加しない			Ni ²⁺ 添加する		
			Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)	Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)
5.7610	100	10	26.07	0.31	0.8	25.45	0.67	1.6
5.6775	100	15	23.40	0.54	1.3	22.76	1.43	2.9
5.6775	100	20	23.00	0.95	2.5	22.65	1.51	3.9
5.6775	100	30	21.83	2.11	5.5	20.64	3.46	9.0
5.6775	100	45	21.33	2.60	6.8	19.02	5.10	13.3

注 NiSO₄ の濃度(添加後 3×10^{-3} mol/l)。

表 5 乳糖の加水分解(中性溶液) 硫酸アルミニウム添加

試料 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	Al ³⁺ 添加しない			Al ³⁺ 添加する		
			Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)	Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)
5.7610	100	10	26.06	0.30	0.8	26.04	0.29	0.8
5.6775	100	15	23.37	0.42	1.1	23.35	0.43	1.1
5.6775	100	20	22.86	0.92	2.4	22.74	1.00	2.6
5.6775	100	30	21.84	2.01	5.3	21.79	2.02	5.3
5.6775	100	45	21.34	2.50	6.5	21.39	2.43	6.3

注 Al₂(SO₄)₃ の濃度(添加後 3×10^{-3} mol/l)。

表 6 乳糖の加水分解(中性溶液) 酢酸鉛添加

試料 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	Pb ²⁺ 添加しない			Pb ²⁺ 添加する		
			Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)	Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)
5.7610	100	10	26.05	0.31	0.8	26.03	0.29	0.8
5.6775	100	15	23.35	0.46	1.2	23.30	0.50	1.3
5.6775	100	20	22.90	0.88	2.3	22.85	0.96	2.5
5.6775	100	30	21.82	1.96	5.1	21.80	2.00	5.2
5.6775	100	45	21.33	2.46	6.4	21.35	2.47	6.4

注 Pb(CH₃COO)₂ の濃度(添加後 3×10^{-3} mol/l)。

表 7 乳糖の加水分解(中性溶液) 塩化カルシウム添加

試料 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	Ca ²⁺ 添加しない			Ca ²⁺ 添加する		
			Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)	Na ₂ S ₂ O ₃ の使用量 (ml)	空実験 との差 (ml)	加 水 分解度 (%)
5.7610	100	10	26.07	0.31	0.8	26.03	0.33	0.9
5.6775	100	20	22.90	0.89	2.3	22.88	0.96	2.5
5.6775	100	30	21.81	1.96	5.1	21.78	2.08	5.4
5.6775	100	45	21.40	2.38	6.2	21.38	2.46	6.4

注 CaCl₂ の濃度(添加後 3×10^{-3} mol/l)。

分解のため生ずる酸性は純粋な水酸化ナトリウムで中和した。これらの表で明らかなように硫酸銅および硫酸ニッケルを加えた場合は、添加しない場合に比べて加水分解度が増加し、とくに硫酸銅の場合は顕著である。塩化カルシウムの場合はきわめて僅少ながら増加が認められるが、硫酸アルミニウム、酢酸鉛は加水分解に対する促進作用が認められない。

4 実験結果の考察

表1および表2に示したように、麦芽糖および乳糖の微酸性溶液を 100°C で、20 時間または 40 時間加熱した場合、つねに完全に加水分解した。しかしそれにとまって起った酸素交換反応において n の平均値は麦芽糖、乳糖はいずれも 1.9 である。2 糖類の加水分解の際、二つの構成単糖基の分離が、それらを結合する酸素橋酸素と C_4 との間が切断されて起るものとすれば、 C_4 溶媒たる水の ^{18}OH が結合することとなる。これは交換反応によるものでなく、単なる結着であるが、使用した重酸素重水の重酸素濃度をうすめる結果となる。また一方において完全加水分解して生じたグルコースおよびガラクトース分子のそれぞれのカルボニル基の酸素原子は容易に交換反応を起す²⁾から、結局麦芽糖、または乳糖の1個分子について n の値が3とならねばならない。

2) T. Titani, K. Goto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **16**, 172, 403(1941).

これに反して、2 糖類の二つの単糖基の結合の切れ目が、酸素橋酸素と C_1 との間にあるものとすれば、生成された二つの単糖のそれぞれのカルボニル基の酸素原子が交換反応を起すだけであるから n の値は 2 となるはずである。実験の結果は明らかに麦芽糖、乳糖いずれの場合も n の平均値は 1.9 である。ゆえにこれら 2 糖類の加水分解の際の酸素橋の切れ目は、酸素橋の酸素と C_1 の間にあるものと結論される。

つぎに表3、表4に掲げるように、乳糖の中性水溶液に Cu^{2+} または Ni^{2+} を添加すれば、それらを添加しない場合に比較して明らかに加水分解度が増加している。このような触媒作用の機作としてつぎのことが考えられるだろう。まず、これらの金属イオンが乳糖分子の第二アルコール基に配位結合する。その結果、電子の偏位を起し $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$ 間結合がゆるくなる。これは Cu^{2+} , Ni^{2+} が乳糖分子中の酸素原子の交換反応に対して有力な触媒である³⁾事実から支持される。しかしこの配位結合は、 OH 基が *cis* の位置にあるガラクトース基において起りやすく、したがってその位置に比較的近接した部分で電子の偏位が起り、 $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$ 間結合がゆるくなり、構成単糖基を結ぶ酸素橋の酸素と C_1 の間が切れやすくなる。すなわちガラクトース基に近接した側でいっそう切れやすくなる。

表5、表6および表7に掲げたように、 Al^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} を添加したとき、加水分解はほとんど促進されない。それらのイオンは乳糖分子と配位結合し難いため、加水分解に対して触媒作用が認められないものと考えられ、これらのイオンが乳糖と水との間の酸素原子の交換反応に対して触媒作用がまったくない事実⁴⁾もこの考えを支持している。

終りに、この研究に御支援を賜った恩師千谷利三先生に衷心から感謝をささげる。

3) 千谷, 五郎, 北大触媒研究所編, “触媒第3集”(1948)p. 123.

4) P. H. Hermans, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **142**, 83(1925).