

# ヒドロキシ基の配置の違いがもたらす影響について

愛媛県立松山南高等学校 浸透班

青山稜輝 有田亘輝 千崎雅也 指導教諭 兵頭英樹

## 1. はじめに

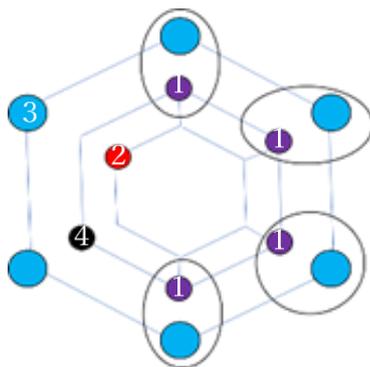
理想溶液において、浸透圧はファンツホッフの法則( $\Pi = cRT$ )で表せられる。しかし、実際には分子の相互作用によって理想値と異なる値を示す。井上らの先行研究(2018)では同濃度・同分子量の糖類の浸透速度を測ったところ異なる結果を示した。糖類は立体異性体であり構造以外の違いは見られない。また糖類には親水性を示すヒドロキシ基があり、分子間の相互作用によって浸透圧の数値に影響を及ぼすことから、ヒドロキシ基の配置による違いであると説明されていた。本研究は理想値からのずれについてヒドロキシ基と水分子の相互作用の影響を明らかにする。

## 2. 研究の概要

### (1) 糖の理想値からのずれについて

水中にはトリジマイト構造と呼ばれる水の3次元構造が見られる。奥田の先行研究(1993)において、このトリジマイト構造と糖類の立体異性体のヒドロキシ基がうまく合致することでヒドロキシ基の影響が打ち消されることが示されている。図1で示されたように、水のトリジマイト構造によって影響が打ち消されるヒドロキシ基は六員環に対して平行であるエクアトリアルのみであり、六員環に対して垂直であるヒドロキシ基のアクシャルは浸透現象への影響が打ち消されず、理想値へ影響を及ぼす。

このことから、私たちはエクアトリアルの数が多いほど浸透圧は理想値に近づくと考えた。糖の立体異性体のエクアトリアルの数と浸透圧の理想値からのずれの大小関係を求めることで、相互作用を明らかにすることを目的として研究を行った。



- ① ...エクアトリアル
- ② ...アクシャル
- ③ ...水分子中の水素原子
- ④ ...C<sub>6</sub>

図1 水のトリジマイト構造とグルコースの相互関係

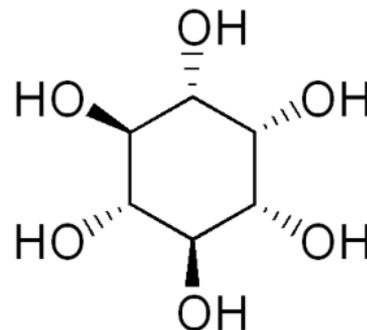


図2 myo-イノシトールの構造式

(2) myo-イノシトールについて

脂肪やコレステロール類の代謝を行う働きを持つことから脂肪肝や高脂血症の治療に有用であるといわれているイノシトールは、貴重な生理活性物質であり、栄養食品や医療品などの成分として幅広く利用されている。しかし、myo-イノシトール（図2）を含む生物活性を持っているすべての異性体は、細胞外液の浸透圧が上昇した場合、細胞内のイノシトール濃度を上昇させ細胞内の水分を保つ働きをするが、その濃度変化には数日を要し、すぐに細胞外に排出することができないので、水分を異常に細胞内に保持してしまい脳浮腫を引き起こすなどの問題がある。そのため、イノシトールは過剰に摂取してはならない。加えて、浸透圧は定量的な実験ができず、数種類の異性体を持つ糖を溶質として扱った実験において危険性があるといえる。そこで私たちはmyo-イノシトールの見かけの分子量を求めることによって浸透圧の数値化を試みた。

3. 方法

実験1 myo-イノシトールの浸透圧の実測値を求めるための実験

(1) 凝固点降下法の浸透圧への応用

浸透圧と同じ熱力学的法則で成り立ち、束一的である凝固点降下による測定において、実際の溶質の分子量がどの程度働いているかの指標である見かけの分子量を求めることができる。この見かけの分子量を以下のファントホッフの法則に当てはめることで浸透圧が求められる。この際、モル濃度と質量モル濃度は計測結果が同じであることから同じものとして扱う。

・凝固点降下法より求められる分子量についての

$$M = k \times \frac{w}{\Delta t} \times \frac{1000}{W}$$

・ファントホッフの法則から求められる式

$$\Pi = \frac{w}{MV} RT$$

$\Delta t$ :凝固点降下度 [K]
$k$ :溶媒のモル凝固点降下 [ $K \cdot kg/mol$ ]
$m$ :質量モル濃度 [mol/kg]
$M$ :溶質のモル質量 [g/mol]
$w$ :溶質の質量 [g]
$W$ :溶媒の質量 [g]
$\Pi$ :浸透圧 [Pa]
$V$ :溶液の体積 [L]
$n$ :溶質の物質量 [mol]
$R$ :気体定数 [Pa·L/(K·mol)]
$T$ :絶対温度 [k]

(2) 凝固点降下度の測定について

図3中の試験管①に実験試料 0.2mol/L を 5g 入れ、試験管②に食塩の飽和水溶液を入れた。試験管②の中に①の試験管を入れたことで、ムラなく実験試料の温度を下げる事ができた。また、食塩をかけた氷③を入れたことで、温度を氷点下以下にすることができた。デジタル温度計を試験管①に差し込みゴム栓で固定した。

(3) 見かけの分子量の浸透圧への適用

凝固点降下法によって計測された凝固点降下度を凝固点

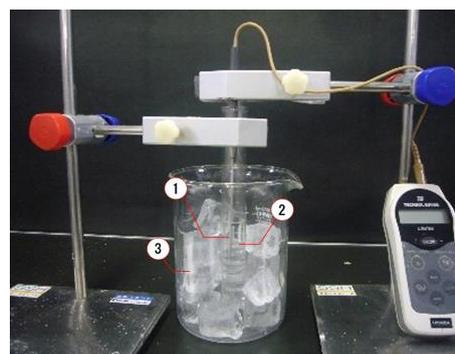


図3 凝固点降下測定装置

降下度の式に代入し見かけの分子量を求めた。その結果をファンツホッフの法則に代入することで見かけ上の浸透圧を求めた。

**実験 2 糖の立体異性体のエクアトリアルの数と浸透圧の理想値からのずれの大小関係を求める実験**  
(なお、糖の立体異性体は、グルコース、ガラクトース、フルクトース、ミオイノシトールを使用した。)

(1) エクアトリアルの数について

それぞれの e-OH 基の数を核磁気共鳴法 (以下 NMR とする。) 測定で計算した。なお、NMR 測定による求められるエクアトリアルの数については実験機材が高価であるため先行研究から引用した。

(2) 浸透圧の大小関係について

用いる糖の立体異性体の凝固点降下度を実験 1-(2) と同様にして求めた。凝固点降下度と浸透圧の大小関係については凝固点降下度の式とファンツホッフの法則より一致することがわかる。

・凝固点降下度の式

$$\Delta t = k \times \frac{w}{M} \times \frac{1000}{W}$$

・ファンツホッフの法則から求められる式

$$M = \frac{w}{\Pi V} RT$$



・凝固点降下度の式とファンツホッフの法則から求められる式から求められる式

$$\Delta t = \Pi \times \frac{1000kV}{RTW}$$

**4. 結果**

(1) 実験 1

ミオイノシトールの凝固点降下度は -0.25°C で、そこから求められる見かけの分子量は 276.348 となり、浸透圧の実測値は 334893Pa、理想値は 515220Pa となった。生体内で起こると仮定し絶対温度は 310K とした。

(2) 実験 2

表 1 より、凝固点降下度の大小関係はフルクトース < ガラクトース < イノシトール < グルコースとなり、表 2 より e-OH 基の数の大小関係はフルクトース < ガラクトース < グルコース < イノシトールとなった。

表1 各物質の凝固点降下度		表2 各物質のe-OH基の数	
グルコース	-0.32°C	グルコース	4.6
ガラクトース	-0.15°C	ガラクトース	3.6
フルクトース	-0.12°C	フルクトース	2.8
myo-イノシトール	-0.25°C	myo-イノシトール	6.0

**5. 考察**

実験 1 で求めた浸透圧は現実性のない非常に大きな値を示した。このことから、浸透圧が定量的な実験ができないというのは、理想溶液として扱うことのできないほどの濃度で存在している非理想溶液で

あり、気体定数(8.31 J/(K・mol))のような値も変わってしまうため、実験で得た実測値をファンツホッフの法則にあてはめるのが問題ではなく、式にある値が変化してしまうことに影響されると考えられる。

実験2の大小関係の比較よりミオイノシトール以外の物質に比例関係が見られることから関連性があるため、この実験はヒドロキシ基を含む立体異性体において、理想値とのずれを把握するのに適しているといえる。しかし、ヒドロキシ基の数が、基準であるグルコースと異なる場合はその数を考慮しなければならない。

## 6. 結論

凝固点降下を利用して浸透圧を求めることはできない。しかし、エクアトリアルの数と理想値を示す物質があれば理想値とのずれの大小関係を把握することはできる。

## 7. 今後の課題

グルコースのヒドロキシ基の数である5個を超える、または下回るときにはe-OH基の数の考慮をしなければならないという問題が発生した。これについて今回、私たちは水のトリジマイト構造によって影響が打ち消されるというエクアトリアルの特異性に着目して浸透圧との大小関係を比較したが、実際に浸透圧の理想値に影響を与えているのはアクシャルであるためにヒドロキシ基の数が異なることで大小関係に違いが出たと考えた。つまりヒドロキシ基の数が異なることでエクアトリアルと理想値に影響を与えると考えられるアクシャルの数の大小関係に相違が生まれたと考えた。そこで今後はエクアトリアルの数で比較することにしたい。加えて、ガラクトースとフルクトースの値が近いので試行回数を増やし、正確な値を求めていきたい。

## 8. 参考文献

- ・奥田知晴[他] (1993) 「凝固点降下法による糖水溶液の水分活量係数の測定」『三重大大学生物資源学部紀要』 p167-176.
- ・井上[他] (2018) 「糖の分子構造と浸透現象の関係性」, 松山南 SSH
- ・上田初穂(1981) 「蛋白質構造の安定性に及ぼす糖の作用」
- ・上田初穂[他] (1990) 「Hydration of Oligosaccharides」