

銀鏡反応に関わる物質及び生成物の研究

静岡県立清水東高等学校
自然科学部化学班 2年 村松恒之介 石川舜 大坪遥生

1 動機・目的

銀鏡反応とは、アンモニア性硝酸銀水溶液に還元性のある糖を加え、図 1 のように銀を生成する反応である。私たちは先行研究(参考文献[1])では明らかにされていなかった反応中の糖の挙動、および先行研究では考慮されていなかった銀の錯イオンにおける配位子、そして銀鏡がもつ性質についてより詳しい解明を目的として研究を行った。



図 1 生成した銀

2 先行研究より

先行研究では単糖と二糖を 2 種類ずつ用いた実験を比較した結果、単糖の方が二糖に比べて還元速度が大きかったことが分かったため、銀鏡の生成の差異について詳細は不明ではあるが、単糖と二糖の構造の違いに起因するものとして考察していた。また、この反応速度の違いによる銀の密度の差から、二糖の場合では銀鏡は確実に生成されるが、単糖の場合では銀鏡が生成しにくいことが分かった。また、生成後の銀鏡は二酸化炭素と反応し、炭酸銀(I)を生成して白色化するが、強塩基で洗浄することで炭酸化を防げること、強酸と塩化物イオンを含む水溶液では銀鏡が剥がれ落ちることを検証していた。

3 実験

【実験 1】特定の糖の水溶液中での状態の変化

先行研究で、二糖の場合で銀鏡が確実に生成される原因について水溶液中で二糖が単糖に加水分解している可能性を検討していた。加水分解の有無を調べるためには水溶液中で糖がどのような状態にあるのか知る必要があるため、糖の種類によって違う値を示す旋光度に注目して実験を行った。

(1)方法

0.10mol/L のマルトース水溶液に銀鏡反応で用いる物質(次頁表 1)を加えたものを検体 A~E とし、オイルバスを用いて 55℃ で 5 分間加熱したのちに偏光板とレーザーを用いて(図 2)、直交ニコル(偏光板の向きが直交した状態)から通過する光が最も少なくなる点までの角度を目視で測り、旋光度を測定した。また、比較として 0.20mol/L のグルコース水溶液、マルトース水溶液に酸塩基を加えたものを検体 F~H とし、同様にして旋光度を測定した。



図 2 実験 1 で用いた装置

(2)仮説

各物質には、条件をそろえて測定した標準的な旋光度である比旋光度が設定されており、温度 20℃、通過光の波長 589nm の条件ではマルトースが +130° グルコースが +57° である。こ

	マルトース	→	グルコース 2 分子	加水分解した糖の割合を d とする。
分解前の濃度(g/L)	c		0	$\alpha = \frac{lc}{100} [\alpha]$
分解後の濃度(g/L)	$c - cd$		$2cd$	
旋光度(°)	$130\ell m (c - cd)$		$112cd\ell m$	α : 旋光度 l : 試料セルの長さ c : 溶液の濃度 $[\alpha]$: 比旋光度 (物質に固有) m : 温度、波長による定数(実験内で条件は一定)
→全体の旋光度は $130c\ell m - 33cd\ell m$ (°)				

図 3 旋光度の式

の値は温度、波長に依存するがマルトースとグルコースの値の比は変わらない。旋光度は図3のように表されるため、次のことが考えられる。

1. Dが完全に加水分解した状況である($d = 1$) Eは、Dよりも旋光度が小さい
2. A、B、Cで加水分解が起こっているならば ($d > 0$)、その旋光度はDに比べて小さくなる

(3) 結果

旋光度は表1の値を示した。

[表1]さまざまな溶液とその旋光度

	溶液	旋光度 α
A	マルトース (0.10mol/L)+AgNO ₃ (0.20mol/L)+NH ₃ (6.0mol/L) 銀鏡生成後に試験管内部に残った液体	+6.0°
B	マルトース(0.10mol/L)+AgNO ₃ (0.20mol/L)	+4.0°
C	マルトース(0.10mol/L)+NH ₃ (6.0mol/L)	+8.0°
D	マルトース(0.10mol/L)	+4.0°
E	グルコース(0.20mol/L)	+2.0°
F	マルトース(0.10M)+NaOH(2.0mol/L)	+7.0°
G	マルトース(0.10M)+H ₂ SO ₄ (2.0mol/L)	+4.0
H	マルトース(0.10M)+HCl(2.0mol/L)	+4.2°

測定により、DよりもEの方が旋光度が低い。ため仮説1の通り、マルトース1分子がグルコース2分子に分解された場合、旋光度が小さくなるといえる。しかし、A、B、Cを見ると旋光度は、いずれもD以上である。つまり、銀鏡反応において、二糖の加水分解が起きることはないと考えられる。

糖に酸を加えたものでは、共に5分間の加熱では旋光度がほとんど変化しなかったが、より長時間加熱した場合に、硫酸を加えたHのみで旋光度が3.0まで減少した(Gでは値は変化しなかった)。つまり、硫酸を加えた場合には糖の加水分解が起こっていることが確かめられた。また、Cでは旋光度が増加しているが、Fでも値が増加しているため、塩基が原因であると考えられる。具体的には、

1. 糖は水溶液中では図4のような平衡状態にあるが、塩基により糖の平衡状態が変化する、変旋光が起こった。
2. 糖と塩基の反応によって異性化や重合が起こり、糖の構造が変化した。

という2つの可能性が考えられる。なお、実験で使用した硝酸銀水溶液、アンモニア水、酸、塩基および錯イオンはいずれも糖を加えない状態では旋光を起こさず、それ自体は旋光度に影響を与えない。

(4) 追加実験

次に水溶液の屈折率(Brix 値)の違いによって糖の状態を確かめようとした。しかし、D、Eの糖度を糖度計で測定したところ共に1.1の値を示し、糖度の値からは区別することが不可能であった。また、糖以外の物質も屈折率に影響を与えるため、糖の状態を確かめることはできないと判断した。

【実験2】糖の種類による反応の違い

先行研究では反応速度について、フェーリング反応と銀鏡反応の2つの反応から評価し、いずれも単糖のほうが二糖よりも反応速度が大きいことを示していた。そこで、なぜ単糖のほうが反応速度が大きいのか、原因を解明するため糖とは別の還元剤であるアルデヒドを用いて評価した。

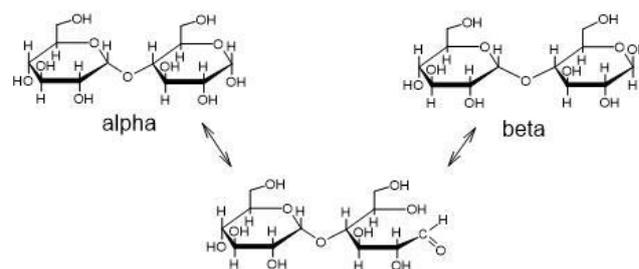


図4 糖の水溶液中での平衡状態

(1)方法

0.5mol/Lおよび1.0mol/Lの表2に示したアルデヒドを還元剤として用い、0.2mol/Lのアンモニア性硝酸銀アセトン溶液5mLとともに55度で加熱し、銀鏡が生成するまでの時間を計測した。疎水性の高いアルデヒドにおいても実験を行うため、この実験では溶媒としてアセトンを用いた。水溶液を用いた場合、疎水性の高いアルデヒドが水に溶解しなかった。また、加熱時に試験管にガラス管を取り付けた装置を組み(図5)、アセトン及びアルデヒドの蒸発を防ぎながら加熱している。



図5 実験2で用いた装置

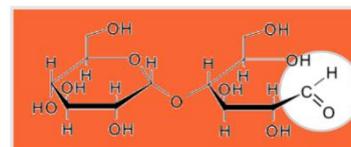
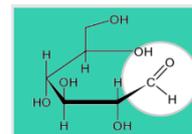


図6 単糖と二糖の構造の比較

(2)仮説

図6に示す単糖と二糖の構造を比較すると、還元性を持つアルデヒド基自体に違いはないがアルデヒド基以外の、反応に関与しない部分の大きさが異なる。そのため、反応が起きない部分の大きいほど立体障害によってアルデヒド基による反応が起こりにくくなる。逆にいえば、分子内のアルデヒド基の大きさが大きいほど反応が起こりやすくなるのではないかと考えた。その場合、表2のアルデヒドの反応速度はホルムアルデヒド>アセトアルデヒド>ベンズアルデヒドの順になると考えられる。

(3)結果

表2に示す。

[表2]アルデヒドの種類、濃度と反応時間

アルデヒド	濃度(mol/L)	反応時間(m)	濃度(mol/L)	反応時間(m)
ホルムアルデヒド	0.5	3	1.0	2
アセトアルデヒド	0.5	40	1.0	30
ベンズアルデヒド	0.5	(反応せず)	1.0	(反応せず)

仮説と同じ順で反応速度が測定でき、仮説を実証する形になった。ベンズアルデヒドを加えたものは2時間以上加熱し続けるとわずかに銀鏡を生じたため、ベンズアルデヒドを用いた場合でも反応自体は起こったと考えられる。

【実験3】配位子の種類による反応の違い

銀鏡反応では通常アンモニアを加えて錯イオンを生成するが、銀(I)イオンに配位する配位子を変更した場合の反応の安定性について調べた。

(1)方法

0.20mol/Lの硝酸銀(I)水溶液5mLに表3に示した物質を加え、1.0molのグルコースとともに加熱し、沈殿の有無と反応後の生成物の有無を調べた。アンモニアとチオ硫酸ナトリウムは銀(I)イオンと錯イオンを形成することが知られているが、それ以外の物質は、別の金属イオンとは錯イオンを形成するものの銀(I)イオンと錯イオンを形成することは知られていない。

(2)結果

表3に示す。

[表3]アルデヒドの種類、濃度と反応時間及び銀(I)イオンの状態の分布

加えた物質	沈殿	生成物	Ag ⁺	⇌	沈殿	⇌	錯イオン	⇌	銀鏡
NH ₃	褐色沈殿 → 透明化	加熱後3分で銀鏡生成	○						○
Na ₂ S ₂ O ₄ (+HCl)	白色沈殿 → 透明化	なし					○		
KNaC ₄ H ₄ O ₆	白色沈殿(無変化)	微量の褐色物質			○				
NaOH	白色沈殿(無変化)	微量の褐色物質			○				
H ₂ O	なし	なし							

表3の右側は銀(I)イオンがどの状態で存在しているか、最も割合が高いと考えられる状態を○で表している。アンモニアを加えた場合には、酸化銀(I)の褐色沈殿が、錯イオンに変化し、加熱後に銀鏡が生成したが、それ以外の物質では銀鏡は生成しなかった。酒石酸カリウムナトリウム(以下、KNaC₄H₄O₆で示す)、NaOHでは生成した沈殿は消えなかったが、加熱したことで微量の物質が試験管の壁に生成した。これは、わずかに銀(I)イオンが還元されてできた銀化合物か、あるいは糖が反応して生成した物質と推定できる。また Na₂S₂O₄では沈殿が消え、錯イオンが生成しているにもかかわらず銀鏡は生成しなかった。現段階では、これは生成したビス(チオスルファト)銀(I)酸イオンの安定性、立体障害、全体の電荷の違いのいずれかが原因ではないかと考えている。

【実験4】生成物の性質

先行研究では、銀鏡反応後に生成した銀鏡の空気中の物質との反応、また酸塩基やイオンとの反応を調べて生成物の性質を明らかにしていた。そこで、同様の実験を別の種類の金属の生成物にも行い、金属の種類による反応性の違いを調べた。

(1) 準備

銀鏡以外の物質として、硫酸銅(II)を還元して試験管の壁面に生成した銅(以下銅鏡とする)を用意した(図7)。銅鏡は0.10mol/Lの硫酸銅5mLと配位子のアンモニア水溶液、還元剤としてアスコルビン酸0.10gを用いて生成した。



図7 生成した銅鏡

(2) 方法1 空気中の物質との反応性

先行研究では生成した銀鏡に窒素、酸素、二酸化炭素をそれぞれ封入した結果、二酸化炭素を入れた銀鏡のみ白くなり、炭酸銀(I)が生成されたことが確認されていた。新たに、これと同様の気体を銅鏡にも封入し、一日以上経過した後の状態を確認した。

(3) 結果1

図8のように二酸化炭素を封入した銅鏡のみが緑色に変色していた。酸素、窒素を封入した銅鏡には変化が見られなかった。ここから、銀鏡が炭酸化して白くなったように銅鏡も炭酸化し、炭酸銅(II)を生成したと考えられる。



図8 気体を封入した銅鏡 (左から N₂、O₂、CO₂)

これを実証するために、緑化した銅鏡を静岡工業技術研究所の分光光度計を用いて測定したところ、図9のグラフが得られ、銅鏡が銅の原子番号10以下の原子との化合物であると分かった。また、吸光度を示したグラフは炭酸銅(II)のものに類似していた。ここからも、銅鏡が二酸化炭素と反応し、炭酸銅(II)に変化したといえる。

(4)方法2 酸塩基、イオンとの反応

先行研究により、銀鏡は強酸、塩化物イオンと反応して剥がれ落ちるが、塩基とは反応しないことが明らかになっている。そこで新たに、生成した銅鏡に、表4に示した4種類の水溶液をそれぞれ加えて銅鏡の酸塩基、イオンに対する反応性を調べた。

(5)結果2

表4に示す。

[表4]酸塩基、イオンに対する銀鏡、銅鏡の反応

	硫酸(強酸)	クエン酸(弱酸)	塩化ナトリウム(Cl ⁻)	水酸化ナトリウム(塩基)
銀鏡	×	○	×	○
銅鏡	×	○	○	×

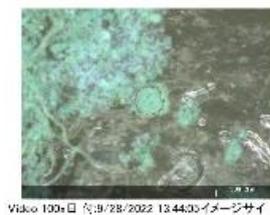
表中の×は金属が反応して剥がれ落ちたこと、○は反応せずに金属が残ったことを表している。銀鏡と銅鏡は強酸と弱酸に対して同様の反応を示したが、銅鏡に特異なこととして塩化物イオンとは反応しないこと、水酸化物イオンと反応することが挙げられる。これは、銀(I)イオンは塩化物イオンと反応して塩化銀(I)に、銅(II)イオンは水酸化物イオンと反応して水酸化銅(II)になり沈殿を生じやすいためだと考えられる。つまり金属が、それぞれ反応しやすいイオンと親水性の低い化合物を生じたため剥がれ落ちたと推察できる。

4 まとめ

実験1では、旋光度の値から糖の水溶液中での状態を明らかにすることができ、銀鏡反応中に二糖は単糖に加水分解していないが硫酸を加えた場合には加水分解が起こること、また塩基性条件下ではより大きい旋光度を示すことが分かった。実験2では銀鏡反応の反応速度に注目し、還元剤についてアルデヒド基の分子中に占める大きさの割合が高いほど反応速度が大きいことを示した。実験3では配位子と反応の安定性の関係について調べ、それぞれの物質を加えた時の銀の状態を明らかにした。最後に実験4では銅鏡と銀鏡を比較し、ともに空気中の二酸化炭素と反応して炭酸化すること、それぞれ強酸、または反応して沈殿を生成しやすいイオンを加えると剥がれ落ちることを示した。

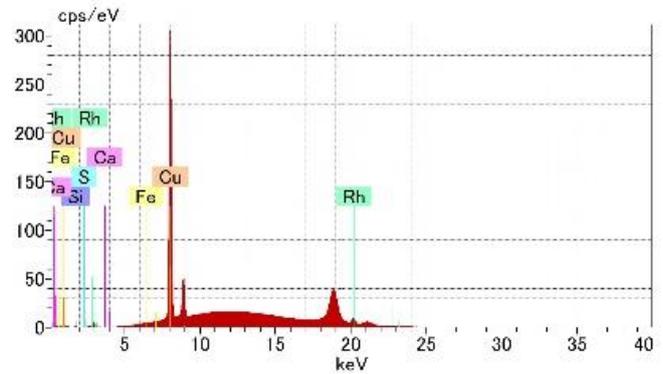
5 今後の展望

実験1で、塩基性条件下では糖の旋光度が増加することが分かったが、その原因についてより詳しく解明したい。また今回の実験のように旋光度の測定は、溶液に直接干渉しない形での水溶液の濃度や溶質の種類の特応に適用できると考えている。実験2では、反応の立体障害について結論を出したが、他の官能基などの原子団についても同様なのか検証したい。実験3では銀(I)イオンにKNaC₄H₄O₆、NaOHを加えて加熱すると、褐色の物質が生成したが、どのような反応により生成しているか明らかにしたい。また、ビス(チオスルファト)銀(I)酸イオンが還元されなかった理由もより明らかにする必要がある。



Spectrum:

El. No.	MP	Net Norm. C	Atom. C	
		[Wt. %]	[At. %]	
Cl	14	8105	0.34	35.79
S	16	749	0.25	3.46
Ca	20	9661	0.67	3.85
Fe	26	4957	0.16	1.64
Cu	29	53920	19.16	62.53
Rh	45	22420	0.26	2.59
Total:		100.00	100.00	



Spectrum: 解 4

El. No.	Series	Net. C	Atom. C	Atom. C	Error	Signal
		[Wt. %]	[Wt. %]	[At. %]		[Ext. %]
14	K-shell	1.73	19.84	58.70	0.25	
16	K-shell	0.03	0.23	0.44	0.03	
20	K-shell	0.06	0.67	0.31	0.03	
26	K-shell	0.01	0.10	0.05	0.03	
29	K-shell	8.43	73.33	82.96	0.33	
45	K-shell	0.23	0.26	0.36	0.03	
Total:		8.73	100.00	100.00		

図9 分光光度計の測定結果

6 参考文献・web(敬称略)

- [1] 糖と銀鏡の関係と銀鏡が白くなる原因の解明 大石七海 鈴木葉南 (静岡県立清水東高等学校) <https://gakusyuu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/R2/203066.pdf>
- [2] 銅鏡反応における pH の影響 山本岳功 (静岡県立清水東高等学校) <https://gakusyuu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/R1/193056.pdf>
- [3] 糖の塩基反応について 王浩鷹 真田陽平 花田拓実 林由彰 (兵庫県立神戸高等学校) [https://seika.ssh.kobe-hs.org/media/common/KadaiKenkyuu/kagaku/2013/2013糖の塩基反応\(論文\).pdf](https://seika.ssh.kobe-hs.org/media/common/KadaiKenkyuu/kagaku/2013/2013糖の塩基反応(論文).pdf)
- [4] 糖質の構造 <http://www2.huhs.ac.jp/~h990002t/resources/download/14/14biochem1/2014sugar.pdf>
- [5] フォトサイエンス化学図録 数研出版, 数研出版編集部編、2017年

7 謝辞

実験を行うにあたってお世話になった静岡県工業技術研究所の菅野尚子様、静岡県立清水東高等学校自然科学部化学班顧問の京田慎一先生にこの場を借りて深く感謝申し上げます。