

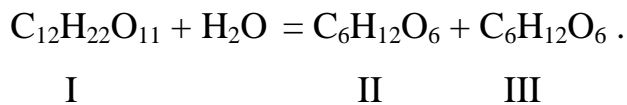
## Вивчення кінетики реакції кислотного гідролізу сахарози

*С.М. Галушко, доцент кафедри хімії,  
екології та методики їх навчання  
О.Я. Іванюк, магістрантка 2 курсу*

В останні роки розвиненими країнами світу з метою зменшення споживання нафти та зниження викидів парникових газів реалізується стратегія розширеного використання рослинної біомаси для отримання необхідних для використання хімічних речовин та компонентів рідких палив [1]. Отримання моносахаридів, зокрема глюкози, яка використовується в якості основної сировини для синтезу різних хімічних продуктів та моторних олій, традиційно здійснюється шляхом гідролізу полісахаридів (целюлоза, крохмаль) та дисахаридів (сахароза, мальтоза) [2].

Сахароза широко представлена у рослинному світі та разом з глюкозою є основною сировиною для синтезу етанолу, бутанолу, гліцерину, лимонної кислоти, багатьох лікарських засобів [3]. В результаті гідролізу сахароза перетворюється в інвертні цукри - глюкозу та фруктозу, які також широко використовуються у фармацевтичній та харчовій промисловості [4]. У даний час масштаби переробки біомаси обмежені недосконалістю традиційних технологій, для підвищення ефективності яких все ширше застосовують каталізatori. Довгі роки у процесах каталітичного гідролізу використовуються мінеральні кислоти, зокрема  $\text{HCl}$ . Тому визначення швидкісних закономірностей перебігу реакції гідролізу сахарози, а саме встановлення кінетичного рівняння, обрахунок енергії активації реакції та температурного коефіцієнта швидкості реакції, визначення залежності швидкості гідролізу сахарози від кислотності розчину та температури має велике значення.

При реакції гідролізу сахарози (I) утворюються глюкоза (II) та фруктоза (III):



Молекули всіх вуглеводів, у тому числі сахарози, глюкози і фруктози містять асиметричний атом Карбону, що обумовлює їх оптичну активність і здатність обертати площину поляризації поляризованого світла. Це властивість дозволяє реєструвати процес протікання реакції гідролізу безпосередньо в поляриметри [5]. Водний розчин сахарози обертає площину поляризації світла, що проходить, вправо, а розчин продуктів - вліво. За час проходження реакції праве обертання змінюється лівим. Тому цю реакцію називають реакцією інверсії.

Методика визначення швидкісних закономірностей реакції гідролізу сахарози основана на вимірюванні кута обертання ( $\alpha$ ) площини поляризації світла, що зв'язаний з концентрацією ( $C$ ) та товщиною шару ( $L$ ) розчину рівнянням

$$\alpha = \pm [\alpha] C L.$$

Знаки (+) та (-) відповідають правому і лівому обертанню. У сахарози  $[\alpha] = +66,55^\circ$ ; у глюкози  $[\alpha] = +52,56^\circ$ , у фруктози  $[\alpha] = -91,9^\circ$ . Кути обертання оптично активних речовин - це алгебраїчна сума кутів обертання окремих речовин (властивість адитивності кутів обертання суміші).

В ході реакції праве обертання поляризації поступово зменшується до нуля, після чого поляризація стає лівообертовою. Якщо після часу  $\tau$  в розчині залишилась частина сахарози  $n_1$ , що не прореагувала, то кут обертання, який визначається цією частиною сахарози, дорівнює  $\alpha_{0\text{сах}} \cdot n_1 \cdot c_0$ , де  $\alpha_{0\text{сах}}$  - кут обертання площини поляризації при вихідній концентрації сахарози  $c_0$ , тобто при  $n=1$ . Для продуктів інверсії сахарози ця частка дорівнює відповідно  $1-n_1$  відносно кінцевої концентрації продуктів реакції, коли вся сахароза перетвориться в глюкозу та фруктозу.

У силу адитивності кута обертання в момент часу  $\tau_1$  кут обертання дорівнюватиме:

$$\alpha_1 = \alpha_{0\text{сах}} \cdot n_1 + \alpha_\infty (1 - n_1)$$

де  $\alpha_\infty$  - кінцевий кут обертання площини поляризації у розчині, коли вся сахароза практично повністю перетвориться в глюкозу та фруктозу. Звідси

$$n_1 = \frac{\alpha_1 - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \quad n_2 = \frac{\alpha_2 - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}.$$

Аналогічно

Концентрація сахарози у кожний момент часу пропорційна  $(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$ , де  $\alpha_\tau$  - кут обертання на момент часу  $\tau$ .

Тому для розрахунків константи швидкості інверсії сахарози

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$$

використовуємо рівняння:

Оскільки заміряти початковий кут обертання ( $\alpha_0$ ) дуже важко, будемо залежність  $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$ , і із значення логарифму при  $\tau = 0$  визначаємо  $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ .

Для визначення кінцевого кута обертання ( $\alpha_\infty$ ) частину розчину (суміш розчинів сахарози і кислоти), що залишилася в колбі після заповнення поляриметричної трубки поміщаємо на 1-2 години в термостат з температурою  $60^\circ\text{C}$  (обов'язково використовуємо зворотний холодильник!). Потім суміш охолоджуємо до кімнатної температури і, після завершення спостережень за зміною кута обертання в даному конкретному досліді, поміщаємо її в поляриметричну трубку де проводимо вимірювання кінцевого кута обертання площини поляризації.

Дані заносимо у таблиці. За результатами вимірювань визначаємо константи швидкості реакцій для різних концентрацій розчинів сахарози та кислоти, для різних температур, розраховуємо температурний коефіцієнт швидкості реакції та енергію активації реакції.

Обробку експериментальних даних отриманих в ході виконання дослідження, проводимо за допомогою пакету програм Origin [6].

Для проведення першого визначення змішуємо 30 мл 20% розчину сахарози та 30 мл 3M хлоридної кислоти. Вимірювання проводимо за кімнатної температури (24 °C). Математичні розрахунки заносимо у таблицю (рис. 1)

	A[X]	B[Y]	C[Y]	D[Y]	E[Y]	F[Y]	G[Y]
	час[хв]	кут [At]	кут [At-A]	ln[At-A]	k	1/At	k2
1	4	13,35	26,15	3,26385	-0,00261	0,07491	0,00341
2	6	10,1	22,9	3,13114	0,02038	0,09901	0,00152
3	8	8,5	21,3	3,05871	0,02434	0,11765	9,10279E-4
4	10	7,3	20,1	3,00072	0,02527	0,13699	6,01497E-4
5	12	5,25	18,05	2,89315	0,03002	0,19048	3,38379E-4
6	14	4,85	17,65	2,87074	0,02733	0,20619	2,64773E-4
7	16	3,4	16,2	2,78501	0,02927	0,29412	1,55737E-4
8	18	2,8	15,6	2,74727	0,02812	0,35714	1,12097E-4
9	20	2,35	15,15	2,718	0,02677	0,42553	8,36243E-5
10	22	1,55	14,35	2,66375	0,0268	0,64516	4,90618E-5
11	24	0,65	13,45	2,59898	0,02727	1,53846	1,84134E-5
12	26	-0,15	12,65	2,53766	0,02753	-6,66667	-3,84157E-6
13	28	-0,35	12,45	2,52172	0,02613	-2,85714	-8,28075E-6
14	30	-1,3	11,5	2,44235	0,02704	-0,76923	-2,80244E-5
15	32	-1,6	11,2	2,41591	0,02617	-0,625	-3,20951E-5
16	34	-2,6	10,2	2,32239	0,02738	-0,38462	-4,78974E-5
17	36	-2,75	10,05	2,30757	0,02627	-0,36364	-4,7673E-5
18	38	-2,85	9,95	2,29757	0,02515	-0,35088	-4,66935E-5
19	40	-3,35	9,45	2,24601	0,02518	-0,29851	-5,15207E-5
20	42	-3,4	9,4	2,24071	0,02411	-0,29412	-4,97405E-5
21							
22							

Рис.1. Результати вимірювань та розрахунків константи швидкості реакції інверсії сахарози для суміші 30 мл розчину сахарози та 30 мл 3M HCl (кімнатна температура)

Результати вимірювань задовільно вкладаються на пряму лінію залежності  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(\tau)$  (рис. 2).

Комп'ютерна програма Origin автоматично визначає середню константу швидкості реакції, що дорівнює  $0,0261 \text{ хв}^{-1}$ .

Отримані в роботі результати дали можливість оцінити вплив на швидкість реакції інверсії сахарози зміни концентрації сахарози та кислоти, а також температури. Для цього вихідні концентрації (досліди 1 – 4) готувались за таким правилом:

- 1) для проведення першого дослідження брали однакові об'єми попередньо приготовлених розчинів сахарози та кислоти;
- 2) для проведення другого дослідження брали об'єм розчину сахарози такий, як у першому досліді, а об'єм розчину кислоти вдвічі менший;

3) для проведення третього досліду брали об'єм розчину кислоти такий, як у першому досліді, а об'єм розчину сахарози вдвічі менший.

4) для проведення четвертого досліду (визначення швидкості реакції при температурі 38 °С) реактиви (розчин HCl і розчин сахарози) брали у співвідношеннях як у першому досліді.

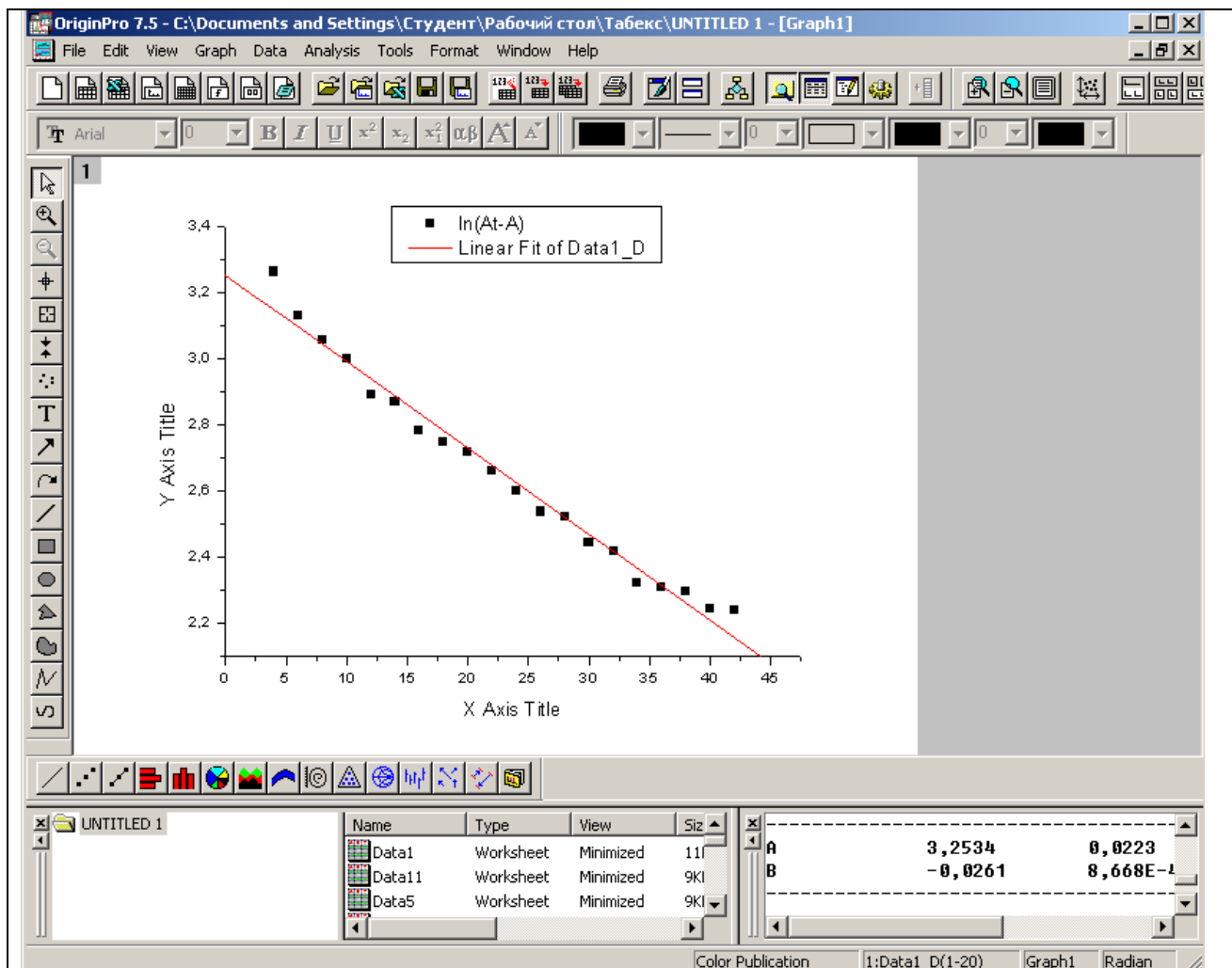


Рис. 2. Залежність  $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$  для суміші 30 мл розчину сахарози та 30 мл 3M HCl (кімнатна температура)

Отримані результати експерименту, а саме значення констант швидкостей реакції ( $0,0261 \text{ хв}^{-1}$ ,  $0,01169 \text{ хв}^{-1}$  та  $0,03667 \text{ хв}^{-1}$ ) показали, що швидкість реакції лінійно залежить від концентрації кислоти (каталізатора). Якщо взяти константу швидкості реакції з найменшою відносною концентрацією каталізатора (дослід 2) за 1, то:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0,0261}{0,01169} = 2,2327 \quad ; \quad \frac{k_3}{k_2} = \frac{0,03667}{0,01169} = 3,1369$$

Вплив концентрації сахарози на швидкість реакції гідролізу визначаємо за порівнянням початкових кутів обертання сахарози дослідів 1 та 3. Отримані в результаті роботи дані ( $\alpha_0 = 12,08^\circ$  та  $5,56^\circ$ ) доказують правильність

використання кінетичного рівняння  $\omega = k^1 \cdot c(\text{цук.})$ , а саме: зменшення концентрації сахарози вдвічі призводить до зменшення вдвічі швидкості реакції.

Оцінка температурної залежності швидкості гідролізу сахарози стала можливою завдяки порівнянню результатів дослідів 1 та 4, що проводились при температурах 24<sup>0</sup>С та 38<sup>0</sup>С і визначались однаковими концентраціями реагентів.

Враховуючи  $k_{t_1} = 0,09379 \text{ хв}^{-1}$  при температурі 38<sup>0</sup>С, а  $k_{t_2} = 0,0261 \text{ хв}^{-1}$  при температурі 24<sup>0</sup>С, отримаємо:

$$\frac{k_{t_{38}}}{k_{t_{24}}} = \gamma^{\frac{38-24}{10}} = \gamma^{1,4} = \frac{0,09379}{0,0261} = 3,5935, \quad \gamma = 2,5$$

Енергію активації реакції інверсії сахарози розраховуємо за рівнянням:

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{0,09379}{0,0261}}{\frac{1}{273+24} - \frac{1}{273+38}} = \frac{8,31 \cdot 1,279}{0,000152} = 69924,28 \text{ Дж/моль}$$

1. Corma A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velty // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – P. 2411 – 2502.
2. Takagaki A. Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst / A. Takagaki, C. Tagusagawa, K. Domen // Chem. Commun. – 2008. – P. 5363 – 5365.
3. Huber G.W. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering / G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma // Chem Rev. – 2006. – V. 106. – P. 4044 – 4098.
4. Chheda J. N. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals / J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic // Angewandte Chemie Int. Ed. – 2007. – V. 46 (38). – P. 7164 – 7183.
5. Изучение реакции кислотно-каталитического гидролиза сахарозы / Н. В. Чеснокова, О. В. Яценкова, А. И. Чудина и др. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. – 2012. – V. 5. – P. 311 – 319.
6. Галушко. С. М. Впровадження комп'ютерної програми Origin у навчально-виховний процес ВНЗ / С.М. Галушко // Наукові записки екологічної лабораторії УДПУ – Умань : ВПЦ НЗ4 «Візаві» (Видавець «Сочинський»), 2015. – Вип. 18. – С. 54 – 65.