

# 羊毛のジアゾカップリングについて

清水 周\*・小山直方\*\*・坂口育三\*

Itaru SHIMIZU, Naokata KOYAMA and Ikuzo SARAGUCHI;

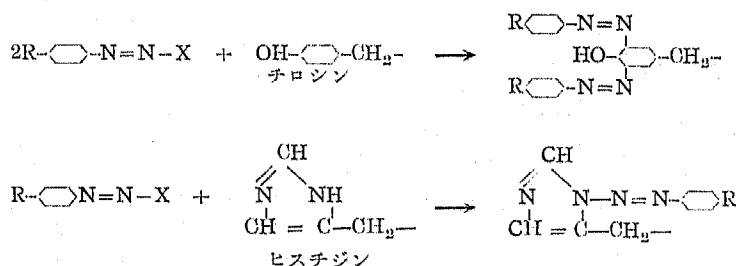
On the Diazocoupling Reaction of Wool

(1956年10月1日受理)

## 緒 言

蛋白質のジアゾカップリング反応は各種アミノ酸のうちチロシンおよびヒスチジンに基づくことは明白である<sup>1), 2)</sup>, さらにEagle<sup>3)</sup> およびBoyde<sup>4)</sup> らはジアゾニウム塩

の結合量がチロシンやヒスチジンに対する計算量よりも多いことより、これ以外に脂肪族のNH<sub>2</sub>, トリプトファン, プロリン, ヒドロキシプロリンなどのNHとも反応する可能性のあることを指摘している。参考までにチロシンおよびヒスチジンのカップリング反応を記す。



Pauly<sup>5)</sup>, Furth<sup>6)</sup> および Rimington<sup>7)</sup> らは Pauly 試薬を用いて、ジアゾカップリング反応を利用した羊毛の損傷度試験法を実用化している。また羊毛にあらかじめフェノール類を結合させ、次いで各種アミン類をカップリングする染色法を考案しているが<sup>8)</sup>, ジアゾニウム塩との反応の最適条件および繊維への影響は明らかにされていない。筆者らは芳香族アミンの中で最も分子の小さいアニリンのジアゾニウム塩を反応させ、その最適条件を見出し、さらに絹フィブロインとの反応性の相異、羊毛の表皮の影響およびジアゾカップリング羊毛の性質などについて少しく実験を試みた。

## 試料及び方法

1, 試料; 濠洲産メリノ60<sup>8)</sup> を40°Cの水でよく水洗し、モノゲンの0.5%溶液で精練し、風乾後トリクロロエチレンおよびエーテルで完全に脱脂したものを供試した。

2, カップリングの方法; まずアニリン0.06モルを水45mlと濃塩酸16mlとの混合溶液に溶解し、氷冷して亜硝酸ソーダ4gと水25mlとからなる溶液を徐々に滴下

してジアゾ化し、水を加えて100mlとする。

この溶液を所要濃度になるように稀釈し、苛性ソーダで正確に中和し、この中に非イオン活性剤の2%溶液で充分潤した羊毛を投入し、よく攪拌しながらさらに過剰の苛性ソーダ溶液の所要量を直接羊毛の上に滴下しないように加える。かくして一定時間処理した羊毛を充分水洗し、風乾後メタノールで過剰のジアゾニウム塩を抽出除去した。反応はすべて氷冷下0°Cである。

また羊毛をとり出した濾液に硫酸を加えて強酸性となし、沃化カリを加えて加熱し、未反応のジアゾニウム塩を分解し、残液の窒素量を求め、溶出した粗蛋白質量を計算した。

## 実験結果および考察

### 1. 羊毛と絹のジアゾカップリングの比較

羊毛に対してはジアゾニウム塩0.04モル溶液、処理時間90, 120および150分について行い、絹に対しては0.08モル溶液、120分にて苛性ソーダの濃度を種々に変えてその重量増加率及びその溶出窒素量を加算して、補正值を求めた結果はFig.1のようである。また処理浴のアルカリ濃度を一定にし、処理時間と重量増加率との関係はFig.2の通りである。

\* 信州大学繊維学部 天然繊維化学教室

\*\* 京都染工株式会社

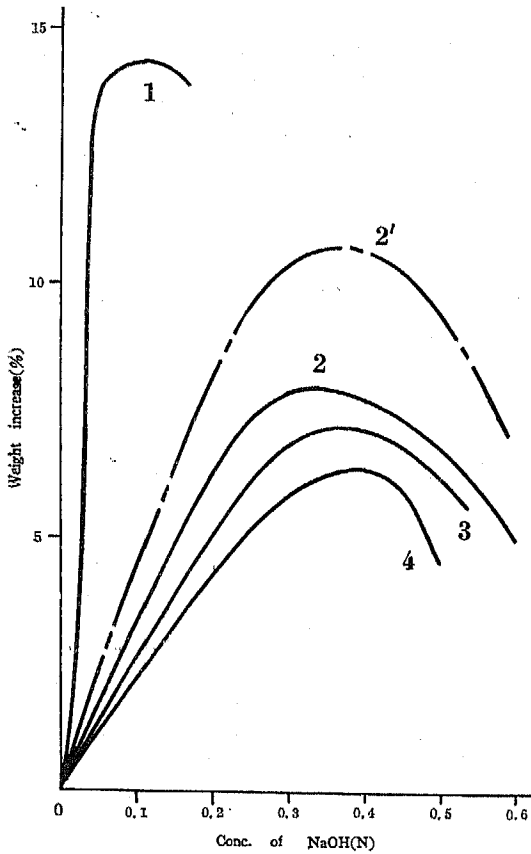


Fig. 1 Effect of the concentration of NaOH on the weight increase. (at 0°C)

- 1; Silk fibroin, 120min.      2; Wool, 150min.  
 2'; Corrected values calculated from solubilized nitrogen of 2.  
 3; Wool; 120min.            4; Wool, 90min.

Fig. 1 から羊毛の見掛けの最高重量増加率は約8%で、その条件は苛性ソーダの濃度が0.3~0.32規定、処理時間が150分のときであり、絹の場合には苛性ソーダの濃度が0.08規定が最もよいので、羊毛は絹より約4倍の濃度を必要とすることになる。また両者ともアルカリが適当濃度を越えると再び重量増加率が低下する傾向を示す。また Fig. 2 から各濃度において時間的な最適条件があり、これを越えると溶解が多くなり減量する傾向がある。このようにカップリング反応はアルカリの濃度と処理時間とが適当に合致しない限り充分な効果を納める

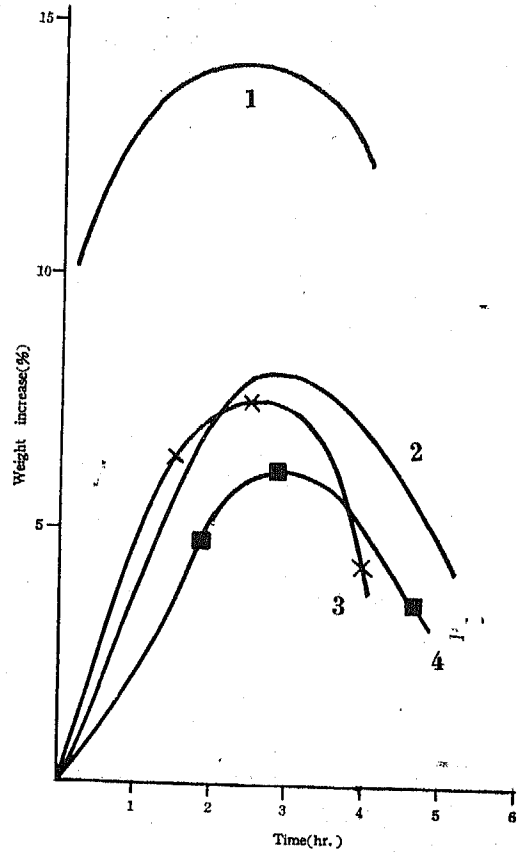


Fig. 2 Effect of the time on the weight increase (at 0°C)

- 1; Silk fibroin, 0.07N of NaOH.  
 2; Wool, 0.3N of NaOH.  
 3; " , 0.4N "  
 4; " , 0.2N "

ことができない。そしてこのような反応は特長ある反応といわねばならない。すなわち低濃度、長時間処理あるいは高濃度、短時間処理が許されないからである。

絹については村瀬氏<sup>9)</sup>および桜田氏<sup>10)</sup>らが得た結果より少々高値であるが略々同様な結果であった。

## 2. 化学処理羊毛および絹のジアゾカップリング;

上記のように羊毛は絹の約4倍の濃度ではじめて最高に達し、また時間的にも絹は120~150分、羊毛は150~180分というように羊毛の方が絹よりも反応し難いことを示している。これは羊毛の表皮構造ないし物理的構造

の相異に起因するものと思われるのでこの原因に関係あると思われる2, 3の化学処理羊毛のカップリング反応

を比較してみた。その最適条件の近辺を抜萃して Table 1 に記す。

Table 1 Weight increases of pretreated wool and silk fibroin (at 0°C)

		Conc. of NaOH (N)	Time	Weight increase (%)	Solty. caltd. from nitrogen in filtrate (%)	Total increase (%)
Methylated wool		0.04	10	3.68	2.09	5.77
		"	30	2.37	2.84	5.21
		0.24	30	2.03	4.55	2.52
Deaminized wool		0.04	30	1.06	2.06	3.12
		0.24	30	2.76	3.82	6.58
		"	120	4.81	5.96	10.77
Chlorinated wool	av. cl.	0.04	30	3.82	5.32	9.14
	0.0125%	0.35	60	1.83	2.93	4.76
	av. cl.	0.027	5	7.95	10.75	2.80
	0.1%	"	60	11.56	13.56	2.00
Deaminized and methylated wool		0.04	30	2.80	2.91	4.99
		"	60	2.20	3.26	5.46
		0.24	60	1.85	3.17	5.02
Brominated silk		0.027	50	6.11	—	—
		"	90	5.49	—	—

化学処理羊毛の調製には約0.9gのジアゾメタンを100mlのエーテルに溶解し、2.5gの羊毛を0°C、78時間処理し、これをメチル化羊毛とした。そのチロシン量は2.85%であった。脱アミノ化はDunn and Devisの方法にしたがって酢酸と亜硝酸ソーダで脱アミノをした。クロル化は有効塩素0.0125%および0.1%の次亜塩素酸(pH3.5)、浴比1:50、室温にて30分処理した。そのチロシン量はそれぞれ5.05%および4.48%であった。脱アミノ・メチル化は上記の脱アミノ処理後メチル化した。またブrom化絹は臭化カリの硫酸溶液に臭素酸カリを加えて発生する発生機の臭素を0°C、浴比1:100、30分作用させた。チロシン量5.50%。

Table 1よりメチル化羊毛は0.04N NaOH、10分で最高を示し、反応(速度)も非常に早い。この処理はチロシンおよびカルボキシル基をブロッキングする方法であるので、このような挙動を示すことは不可解であるが、羊毛自体がポーラスになつたのではないかと思われる。最大増加率が未処理羊毛のそれに比して約半分であるのはチロシンがメチル化されて減少したためである。脱アミノ化羊毛は0.24 N NaOH、60分のとき最もよく、

増加率も未処理羊毛と略々等しい。それ故アミノ基はカップリングに対してほとんど影響がないことになる。クロル化は表皮を除去し、シスチンを酸化するためアルカリの濃度が低くとも反応が進行するが耐アルカリ性が激減するため見掛の増加率は極めて低い。脱アミノ・メチル化においては0.04 N NaOH、60分が最高を示し、これはメチル化と脱アミノ化の中間に位する。ブrom化絹の最適条件は0.027 N NaOH、50分のときで増加率は未処理絹の約半分に減じている。これはチロシンがブrom化されたためである。なおスルフェニル酸あるいはニトロアニリンのジアゾ化合物による時は発色はするが、増量は少い。

以上のように化学的前処理を施すことによつてアルカリの濃度が低くともカップリングされ、時間的にも比較的短時間で最高増加率を示すようになる。また鉍酸による前処理によつても同様であるが、アルカリあるいはアルデヒドによる前処理ではこれとは逆傾向を示す。

Fig. 1に示したように溶解窒素を補正すればその増加率は約11%となるが、これを羊毛を構成しているチロシンおよびヒスチンをそれぞれ5.8%、0.7%として重

量増加率を計算すれば 6.61% および 0.47% となり、合計 7.08% となつて計算値の約 1.5 倍となる。また Table 1 からアミノ基は反応にあづからないので羊毛の場合にはオキシアミノ酸も関係するのではなからうか。後述する吸湿量の低下および繊維の切断現象は水和性の減少すなわちオキシアミノ酸の減少によるものではないかと想像される。

### 3. 増量と色調；繊維中にジアゾ化合物が導入される

Table 1 Weight increase and coloring

Weight increase (%)	Coloring of silk	Total weight increase in case of wool (%)	Coloring of wool
0 ~ 2	yellow	0 ~ 4	yellow
2 ~ 3	orange	4 ~ 5	yellowish orange
3 ~ 4		5 ~ 6	orange
4 ~ 6		6 ~ 8	reddish brown or reddish orange
6 ~ 8	dark orange	8 ~ 11	dark reddish brown
8 ~ 14	dark purple		

4. 吸湿性および強伸度；カップリング羊毛および絹を乾燥し、65% R.H. にて Conditioning してその吸湿量を調査した結果は Table 4 の通りである。

Table 3 Moisture contents

	Weight increase (%)	Moisture (%)
Untreated wool	—	13.10
Azo-wool	5.23	9.26
"	7.10	8.15
Untreated silk	—	13.58
Azo-silk	13.0	11.58

この表から、増量する程吸湿性は低下する傾向を示し、7.1% 増量した羊毛は未処理のそれより約 5% 吸湿量が低下するにもかかわらず、13% 増量した絹は 2% 低下するにすぎない。羊毛中のチロシンの量は絹の約半分しかないが、吸湿率の低下の著しいのはチロシンおよびヒステジジン以外に吸湿（水和）に関係のあるアミノ酸の存在も考慮しなければならない。

次に処理羊毛の強伸度を Table 5 に示す。

Table 4 Strength and elongation

	Weight increase (%)	Strength (g)	Elongation (%)	Note
Untreated wool		10.3	36.9	mean dia. 30 $\mu$
Azo-wool	1.3	9.5	40.9	} 3 days after coupling
"	4.0	10.05	30.0	
"	6.9	5.26	35.5	6 months after coupling
Alkali treated wool	6.3	9.90	31.9	3 days after coupling
"	9.5	9.70	45.2	6 months after coupling

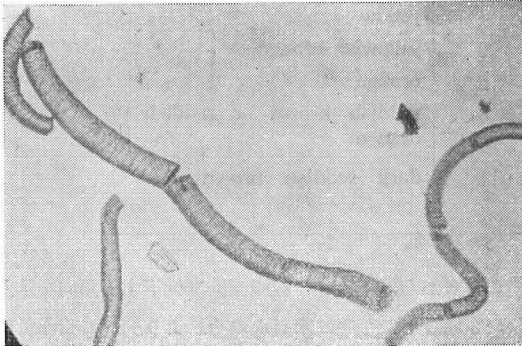
カップリング直後は強度の低下は僅少で、伸度は稍々上昇する。しかし 6 ヶ月間放置しておくとも強度は半減する。盲検として同濃度のアルカリに浸漬し、メタノール抽

出したものを測定してみても強度の減少は小さい。したがってこれはカップリングの影響であり、前述の吸湿性にも関係し、放置の間に分子配列が乱れたためと思われる。

る。

5. **カップリング羊毛の切断崩壊**; カップリング羊毛を風乾して、乾燥した場所に放置すると1週間位で明瞭に横切断繊維が現れてくる。この切断繊維は比較的濃厚に着色された特定のものと考えられ、その量は重量増加率の低いときは少く、高いときには多い。その切口は繊維の軸に対して略々直角であり、凸凹に切れるのは稀である。その切断される長さは繊維の直径すなわち約30 $\mu$ の5倍位までは比較的速かに切断されるが、その後はゆつくりと切断されて行き、最後には直径と同長位に至つて崩壊が停止する (Photo 参照)。

Broken azo wool after about 1 month



化学的前処理を施こした後カップリングしても、それからはほとんど切断片を見ることができない。またカップリングした絹からもこのような現象をみることができない。この原因を解明せんとして剛性率、屈折率の測定も実施したが確証はつかめなかつたが、繊維中に多量の水分が留れなくなり、その際繊維がO- およびP- コルテックスによる密度変化により伸縮が起り、切断されたものと考察する。

## 総 括

1. アニリンジアジニウム塩と羊毛との反応は処理液のアルカリの濃度と処理時間に各々最適条件が存在する。苛性ソーダは0.3~0.32規定がよく、処理時間は120~150分にて最も良好な結果をうることができる。
2. 羊毛は gelatin, casein, zein などの蛋白質と同様にチロシンおよびヒスチジンに対する計算量よりも多量にカップリングされ、最高は計算量の1.5倍である。
3. メチル化、脱アミノ化、クロル化およびブロム化を施すことによつて、低濃度アルカリでも容易にカップリングされる。
4. カップリング羊毛の吸湿量は重量増加率の高まる

に従つて減少し、65%R. H. にて最低8%である。またカップリング羊毛は乾燥放置すれば徐々に崩壊し、繊維長がその直径と同程度になるまで進行する。

終りにのぞみ御指導をいただいた神戸大学奥教授に対し深甚の謝意を表します。

## 文 献

- 1) H. PAULY : Z. Physiol. Chem. 94, 284 (1915)
- 2) K. INOUE : *ibid.* 83, 78 (1913)
- 3) H. EAGLE and P. VICKERS : J. Biol. Chem. 114, 193 (1936)
- 4) W. C. BOYDE and S. B. HOOKERS : *ibid.* 104, 329 (1934)
- 5) H. PAULY : Hoppe-Seyl Z. physiol. chem, 42, 508 (1904)
- 6) O. FÜRTH : Biochem. Z. 146, 259 (1924)
- 7) C. RIMINGTON : J. Text. Inst. 21, T239 (1930)
- 8) K. G. JOHNSON : Text. Reseach. J. 443, 457 (1953)
- 9) 村瀬良一・坂口子平 ; 織学誌, 6, 457 (1950)
- 10) 桜田一郎・野間夫之 ; 織学誌, 6, 251 (1950)

## Summary

1) The coupling reactions of wool with aniline diazonium compound proceed readily when the concentration of sodium hydroxide matches with the time of treatment.

If the maximum weight increases of azo-wool are compared with those expected on the basis of Pauly's hypothesis that diazonium compounds couple only with the tyrosyl and histidyl groups of proteins, the results are too high.

2) In general, chemically pretreated wools, such as methylated, deaminized, chlorinated and acid-treated, react with diazonium compound easily even at the low concentration of alkali in the reacting bath.

3) Moisture contents of azo-wool decrease from 13% to 8%, and those of azo-silk fibroin from 13 to 11%. When left in the dry state, the azo-wool breaks up successively into smaller and smaller pieces until the lengths of the final pieces become almost equal to the diameter of the wool fiber. This process proceeds the easier, the greater the weight increases of azo-wool due to coupling. An analogous phenomenon was not observed in the case of azo-silk fibroin.