(昭和56年6月6日受理)

蛋白纖維モデルに対する酸および塩基の反応熱^{*1}

滋賀県立短期大学工業部 清水 慶昭
京都工芸繊維大学工学部 浜中 裕^{*4}・木村 光雄

HEAT OF THE REACTION OF ACID AND BASE WITH THE MODEL COMPOUND OF PROTEIN FIBER^{*1}

By Yoshiaki Shimizu^{*2}, Yu Hamanaka^{*3} and Mitsuo Kimura^{*3}

^{*2} (Faculty of Engineering, Shiga Prefectural Junior College,
Hikone City, Shiga Prefecture, Japan)

^{*3} (Faculty of Industrial Arts, Kyoto Technical University,
Sakyo-ku, Kyoto City, Japan)

The heat of the reaction of acids and base with the model compounds of protein fiber was measured by a twin type microcalorimeter, in order to elucidate the dyeing mechanism of acid dyes on protein fibers. The mechanisms of above reactions were considered on the basis of $\Delta\delta$ (a parameter of hydration) and the heat evolved by the reaction.

The reactions of sodium hydroxide with aliphatic carboxylic acids, acids with aliphatic amines and basic amino acids, evolved large heat. From the results obtained, it is presumed that these reactions are virtually identical with the usual neutralization, thus most of heat evolved is due to the formation of water. Whereas a little heat evolved in the reactions of acids or sodium hydroxide with non-polar and acidic amino acids. Since these amino acids are existing in the zwitter ion structure, no water is formed by the reaction. Consequently, little heat evolved during the reaction.

(Received June 6, 1981)

1. 緒 言

絹や羊毛などの天然蛋白纖維に対する酸性染料の染着機構に関する多くの報告¹⁾があるが、その詳細についてはなお明らかな点が多い。特に絹についての酸性染料またはそのモデル化合物の吸着に関する研究は少なく、わずかに Gleysteen²⁾, Lloyd³⁾の報告が見られるが、いずれも pH 滴定曲線からの検討であり、熱力学的取扱いはなされていない。著者らも絹モデルとしてのゼラチンに対する結合をポーログラフ法、透析平衡法、吸収スペクトル法により立証⁴⁾し、また、それを定量的に取

扱ってきた⁵⁾。しかしながら、これまでの報告の殆どは主として等温平衡実験ならびに拡散プロフィルの測定によるものであるため、染着の強さのパラメーターである染色熱についての情報は推定の域を出ていない。

著者らは先に、ポリアミドに対するハロゲン化水素酸⁶⁾、アルキルモノスルホン酸⁷⁾などの吸着熱の直接測定を試みている。そこで、本研究においてはそれを均一系に応用し、蛋白纖維モデルとしてのアルキルカルボン酸、アルキルアミンおよびアミノ酸に対する酸あるいは塩基の反応熱を双子型微量熱量計により測定し、それを基として水和のパラメーター $\Delta\delta$ との関連などと併せて反応機構について考察したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

ハロゲン化水素酸、ギ酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸および塩基としての水酸化ナトリウムは試薬特級を用いた。

^{*1} この報文を「染料と蛋白質の相互作用に関する研究 (第4報), Studies on the dye-protein interactions (Part 4)」とする。

^{*4} 現在の所属: 京都市染織試験場, 京都市上京区烏丸上立売上ル

Present Address: Kyoto Municipal Dyeing and Weaving Research Laboratory, Kamigyō-ku, Kyoto.

アルキルカルボン酸、アルキルアミンおよびアミノ酸も試薬特級をそのまま用いた。

2.2 反応熱の測定

反応熱の測定に用いた装置は宝工業製双子型恒温壁微小熱量計で、そのブロックダイアグラムを図1に示した。

デュアビンB、C中にアルキルカルボン酸などの試料溶液50mlを入れ、アンプルEに酸または水酸化ナトリウム1mlをセットする。恒温槽A、デュアビンB、C間の温度差を調節して熱的平衡状態に達したなら、一方のデュアビン中のアンプルを破る。もし反応熱が発生するなら、それがサーミスターで感知される。熱変化が比較的遅いときの温度-時間曲線は図2のようになり、ベースライン $\overline{ab}$ 、 $\overline{cd}$ を延長し、これと時間軸に垂直に引いた垂線との交点を e 、 f とすると、面積 b, f, o と面積 c, e, o が等しくなるようにしたとき、 $\overline{ef}$ がデュアビンBとCとの間の温度差となる。

Fig. 1 Block diagram of a twin type micro-calorimeter.

A: Thermostat B,C: Dual bottle D,F: Heater E: Ampoule G: Recorder H: Micrometer of the temperature difference I: Regulator of temperature J: Slidac K: Regulator of the difference in temperature L: Cutout $\bullet$: Thermistor

Fig. 2 Relationship between the temperature and time.

熱量校正ユニットを用いて一定量の熱量を与えたとき、熱量 Q' と温度差 ΔT との関係は次式のようにになる。それ

$$Q' = K \Delta T \quad (1)$$

K : 系によって決まる熱量計の熱容量(cal/deg)

故、予備実験で K を決定しておけば、ある ΔT に対応する Q' が求まる。これから希釈熱 Q'' (デュアビン中に水を入れ、前述と同様な方法で得ることができる)を差引いて得られた熱量 Q を試料量(mol)で除することにより、反応熱 $-\Delta H_r$ (cal/mol)が得られる。熱量校正の方法は、先に報告した流動法による場合⁸⁾と同様である。

3. 結果と考察

一般に、均一系における反応熱の測定においては、各濃度における反応熱 $-\Delta H_r$ をプロットすると直線が得られるので、濃度0に外挿して得られた値を無限希釈の反応熱 $-\Delta H_{r,c=0}$ としている。例えば、水酸化ナトリウムと塩酸の反応の場合、そのような方法で $-\Delta H_{r,c=0} = 12.9$ kcal/mol (40°C)を得た。

脂肪族カルボン酸と水酸化ナトリウム、脂肪族アミンと各種の酸の反応熱の測定例を図3、図4に示した。横軸の脂肪族カルボン酸と脂肪族アミン濃度はアンプルを割って混合後(即ち、全体積は51 ml)の濃度である(以下の図においても同様)。

図からわかるように、これらの場合にも反応熱-濃度には直線関係が成立するので、濃度0に外挿して無限希釈における反応熱 $-\Delta H_{r,c=0}$ を求めた。得られた値を表1に示した。

Fig. 3 Heat of neutralization of sodium hydroxide with aliphatic carboxylic acids at 40°C.

Fig. 4 Heat of neutralization of hydrochloric acid with aliphatic amines at 40°C.

Table 1 Heat of the reaction of acids or base with aliphatic carboxylic acids and aliphatic amines.

Compound		Acid or Base	Temp. (°C)	$-\Delta H_{r,c=0}$ (kcal/mol)
Carboxylic acid	HCOOH	NaOH	40	12.6
	CH ₃ COOH	"	"	12.2
	C ₂ H ₅ COOH	"	"	12.4
	C ₃ H ₇ COOH	"	"	13.1
Aliphatic amine	CH ₃ NH ₂	HCl	40	10.7
			45	9.9
			50	9.1
		HBr	40	9.4
		HI	"	8.6
	C ₂ H ₅ NH ₂ C ₃ H ₇ NH ₂ C ₄ H ₉ NH ₂	HCl	40	10.7
			"	11.5
			"	11.6
	C ₆ H ₁₁ NH ₂	HCl	40	12.8
			45	12.4
			50	11.8
		HBr	40	12.2
			45	11.4
			50	10.5
		CH ₃ SO ₃ H	40	12.6

脂肪族カルボン酸と水酸化ナトリウムの反応熱(40°C)は12.2–13.1 kcal/mol, 脂肪族アミンと塩酸の反応熱(40°C)は10.7–12.8 kcal/molで非常に大きく, 前記の塩酸と水酸化ナトリウムの中和熱に匹敵する値となっている。すなわち, これらの反応は無機の酸とアルカリの中和反応と同じであって, 次式に脂肪族アミン–ハロゲン化水素系を例に示したように, その熱量発生の主たる原因は水の生成にあると考えられる。J. J. Christensen

R: アルキル基, A⁻: 酸アニオン

らの結果⁹⁾によれば, アルキルカルボン酸の解離熱は約1 kcal/molであり, 水の生成を考えなければ前述のような大きな熱量の発生を説明できない。(2)式1段目の反応において, アルキルアミンの解離度はそれぞれのpKb (pKa + pKb = pKwにpKaの文献値¹⁰⁾を代入して求めた。)から算出すると, メチルアミン(25°C)で約95%, プロピルアミン(25°C)で約94%と大きく, しかも各アルキルアミン間に殆ど差がないので, 水の解離熱は無視した。

メチルアミン–塩酸系について, 無限希釈における反応熱の温度変化をプロットすると図5のようになり, 温度の上昇と共に, 反応熱は直線的に減少している。この傾向は一般の中和反応と同じで, 温度が上昇すると水の生成に伴うエントロピーの減少度が小さくなるためと考えられる。

脂肪族カルボン酸と水酸化ナトリウムの反応および脂肪族アミンと塩酸の反応の場合に, アルキル基の鎖長と反応熱の関係をプロットしたのが図6である。ギ酸を除くと, どちらの場合もアルキル基の長さが大きくなるにつれ, 発熱量が直線的に増加している。しかも, これらの関係においてその勾配はほぼ一致している。どの場合も水の生成熱そのものの値に差がないとすれば, $-\Delta H_{r,c=0}$ の値の差はアルキル基の疎水性水和, 新しいイオン対の

Fig. 5 Dependence on the temperature of $-\Delta H_{r,c=0}$ for methylamine-hydrochloric acid.

Fig. 6 Relationship between $-\Delta H_{r,c=0}$ and the chain length of alkyl group.

—○—: $R-COOH-NaOH$
—□—: $R-NH_2-HCl$

生成に伴う水和状態の変化によるものと考えられる。ギ酸の場合の値がアルキルカルボン酸のそれと大きく異なるのは酸としての強さがギ酸の方が格段に大きい¹¹⁾からであろう。

次に、無極性アミノ酸(グリシン、グリシルグリシン、 β -アラニン、 γ -アミノ酪酸、 ϵ -アミノカプロン酸)、酸性アミノ酸(アスパラギン酸、グルタミン酸)および塩基性アミノ酸(リジン)に対する酸または塩基の反応熱を測定した結果の例を図7~9に示した。これらの場合も、反応熱-アミノ酸濃度の関係は直線となるので、前述と同じ方法で $-\Delta H_{r,c=0}$ を求め、得られた結果を表2に示

Fig. 7. Heat of reaction of hydrochloric acid with glycine.

Fig. 8 Heats of reaction of hydrochloric acid with glycylglycine, aspartic acid and glutamic acid.

Fig. 9 Heat of reaction of hydrobromic acid with lysine.

した。

無極性アミノ酸の場合は、これらに対する酸および塩基の反応熱は殆ど0に等しい。このことは、これらのアミノ酸が双性イオン構造をとっており、これらの系では先述のような水の生成が起こらないためと考えられる。また、酸性アミノ酸に対する反応熱も同様であり、カルボキシル基に対する酸の影響はほとんどない。これらの

Table 2 Heats of the reaction of acid or base with the various amino acids.

Amino acid	Acid or Base	Temp. (°C)	$-\Delta H_{r,c=0}$ (kcal/mol)
H_2NCH_2COOH	NaOH	40	1.9
		40	0.2
		45	0.0
	HCl	50	-0.1
		40	0.1
		45	0.1
$H_2N(CH_2)_2COOH$	HBr	50	0.2
		40	0.2
		45	0.2
$H_2N(CH_2)_3COOH$	HI	40	0.2
		40	0.2
$H_2N(CH_2)_4COOH$	NaOH	40	1.3
		40	0.3
$H_2N(CH_2)_5COOH$	HCl	40	0.6
		40	0.0
$H_2NCH_2CONHCH_2COOH$	NaOH	40	-0.4
		40	-0.7
		40	-0.2
	HCl	40	-0.2
		40	0.3
		40	0.2
$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	HCl	40	7.5
		45	6.9
		50	7.0
	HBr	40	7.3
		45	6.8
		50	6.5
	HI	40	9.9
		40	9.7
		40	9.6
	CH_3SO_3H	40	9.4
		40	9.4
		40	9.4

ことから、カルボキシルアニオンへのプロトンの付加などは、熱量的には極めて寄与が小さいことを示している。

塩基性アミノ酸であるリジンの場合はハロゲン化水素酸、アルキルスルホン酸およびベンゼンスルホン酸との反応でいずれも相当に大きな熱量が検出された。このアミノ酸はε-アミノ基を有しており、これが先に示したアルキルアミンの場合と同様な反応((2)式)により、水を生成するためと考えられる。

以上の結果をさらに検討するため、反応熱と水和のパラメーター $\Delta\delta^0$ の関係を、グリシン-ハロゲン化水素酸系とメチルアミン-ハロゲン化水素酸系について調べた結果は図10のようになったが、これはイオン対生成に伴う水の構造変化で説明できる。

Fig. 10 Relationship between $-\Delta H_{f,c=0}$ and $\Delta\delta$ in the amino acid-hydrohalogenic acid system.

4. 結 言

蛋白繊維モデルとしてのアルキルカルボン酸、アルキルアミンおよびアミノ酸に対する酸あるいは塩基の反応熱を双子型微量熱量計により測定し、得られた値に基づき、また、水和のパラメーター $\Delta\delta$ との関連などと併せて反応機構について考察した。

脂肪族カルボン酸と水酸化ナトリウムの反応や脂肪族アミン、塩基性アミノ酸に対する酸の反応において発生

する熱量は大きく、無極性アミノ酸や酸性アミノ酸に対するそれらの反応熱は非常に小さい。前者の場合は一般の酸と塩基の中和反応と同じで、その熱量発生の主たる原因は水の生成にあると考えられる。一方、後者の場合はそれらのアミノ酸が水溶液中で双性イオン構造をとっているため、そのような水の生成が起こらない故に、殆ど熱量が発生しないと考えられる。

終りに、実験の一部を担当された当時福井大学工学部大学院学生広田昭次氏(現在、三井東圧勤務)に深謝の意を表する。

付記：本実験の一部は第18回染色化学討論会(昭和51年5月、京都)、第20回染色化学討論会(昭和53年4月、京都)で発表した。

文 献

- 1) たとえば, J. Steinhardt and M. Harris, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **24**, 335 (1940), G. A. Gilbert, *Pro. Roy. Soc., A* **183**, 167 (1944), D. R. Lemin and T. Vickerstaff, *J. Soc. Dyers Col.*, **63**, 405 (1947)
- 2) L. F. Gleysteen and M. Harris, *Text. Res. J.*, **10**, 117 (1940)
- 3) D. J. Lloyd and P. B. Ridder, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 864 (1935)
- 4) 清水慶昭, 木村光雄, 織学誌, **37**, T-27(1981)
- 5) 清水慶昭, 木村光雄, 織学誌, **37**, T-236(1981)
- 6) 木村光雄, 山口達郎, 谷口哲雄, 清水 融, 織学誌, **30**, T-544(1974)
- 7) 木村光雄, 山口達郎, 清水 融, 織学誌, **30**, T-549(1974)
- 8) 木村光雄, 高橋哲夫, 谷口哲雄, 清水 融, 織学誌, **28**, 265(1972)
- 9) J. J. Christensen, D. P. Wrathall, R. N. Izatt and D. O. Tolman, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2700 (1967)
- 10) 日本化学会編, 「化学便覧, 基礎編II」, 丸善, 1054(1966)
- 11) 右田俊彦, 「反応有機化学入門」, 朝倉書店, 74 (1971)