

絹の過マンガン酸加里酸化生成物に対する定性的考察

阿久根了

I. 緒言

アミノ酸の酸化については種々の研究が行われ酸化分解の最終生産物としては CO_2 , NO_2 及 NH_3 等の生成されることが知られそれ等以外にも諸種の有機酸アルデヒド類の中間生成物の生成されることが報告されている。なお同一アミノ酸においても酸化の度合速度等は酸性アルカリ性によつて相違し個々のアミノ酸によつて夫々特異性のあるものと云われている。絹を酸化すれば脆化することは勿論 CO_2 を生ずること及微量の NH_3 を発生することが知られている。著者は別報⁽¹⁾で KMnO_4 液による絹の酸化について報告したが絹の如き諸種のアミノ酸から構成された蛋白質においてはその酸化分解も甚だ複雑であることが想像される。それ故その中間生成物も種々雑多でそれ等の研究は勿論容易でないと思われるが定性的に若干の生成物について検討を行い酸化段階について考察を行つたので報告する。

II. 実験之部

生糸屑を常法により精練した後よく水洗乾燥したものを材料として用いた。 KMnO_4 15 g を 600 cc の水に溶解しこれに風乾材料 10 g を浸漬して時々攪拌した。約 2 昼夜で KMnO_4 の紫色が消失するので吸引濾斗を用いて濾液を分離し倍量の水で水洗しこの濾液洗液はさらに濾過して清澄液とした。これを後述の第 3 部の実験に供した。残渣は黒色繊維状の部分と褐色粉末(第 2 部)の部分に分つた。黒色繊維状の部分はさらに KMnO_4 5 g と水 300 cc を加えて充分酸化を行い数日後に黒色小繊維状(第 1 部)の部分を濾別した。この 3 部の各部分について次の試験を行つた。

第 1 部の黒色小繊維は充分水洗したる後蓚酸溶液を加えると気泡を発生して溶解し黒色が消える頃から白色の沈澱を生じて来る。充分漂白されるまで蓚酸溶液を加えた。これを Glass-filter で吸引濾過して濾液と白色沈澱とを濾別した。濾液について Biuret, Millon 及 Ninhydrin 反応を試みたが何れも反応が認められない。白色沈澱は稀硫酸に容易に溶けるが稀苛性ソーダでは褐色の沈澱を生ずる。これ等の溶液においても蛋白、アミノ酸の反応は認められない。蓚酸イオンの存在は認められる。

白色沈澱を灰化すると褐色に変ずる。その時の白色沈澱 2 g をとり乾燥後は 1.6325 g, 灰化後の重量は 0.8685 g となつた。蓚酸マンガンを焼くと四三酸化マンガン (Mn_3O_4) になるから理論値を求めると $1.6325 \times \frac{76.3}{14.3} = 0.871$ (g) となり大体一致するので白色粉末は蓚酸マンガンであると推定される。黒色小繊維は焼いても絹の焼ける特臭を生じないが多少の減量があるので

全然無機質とは考えられない。絹の酸化にあずかつた KMnO_4 は絹を酸化すると共にその表面に MnO_2 を生じて繊維状に吸着沈澱するものと考えられるが MnO_2 のみとすれば褐色を呈すべきである。それ故絹の酸化によつて生じたメラニン及フミン質等のために黒色を呈するものと考えることが妥当である。

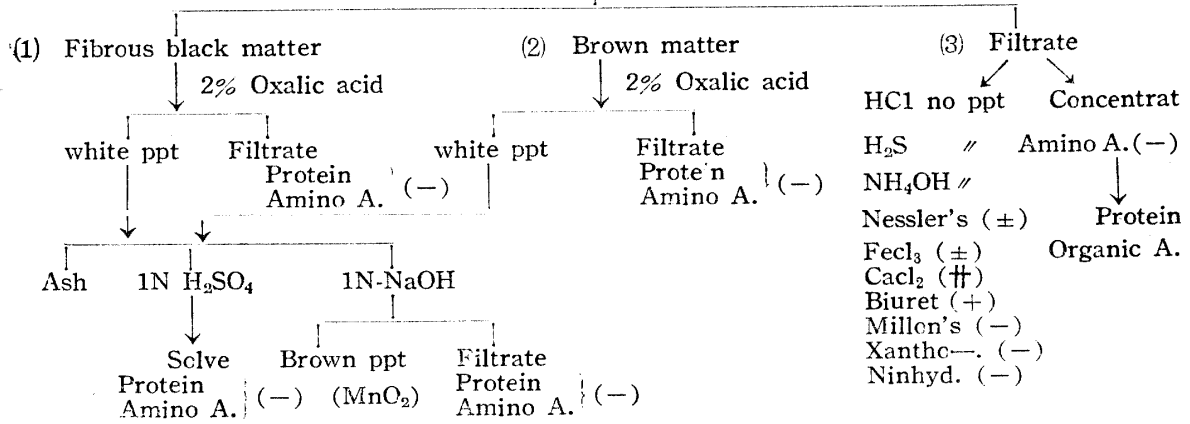
第2部の褐色沈澱は KMnO_4 の分解によつて生じた MnO_2 の沈澱と考えられたので第1部と同様の処理を行い蛋白質及其分解生成物の存在しないことを確かめた。第1部と異なる点は沈澱が繊維状でないことと MnO_2 の呈する褐色であることである。これは絹の酸化の際絹に吸着されなかつた MnO_2 の部分である。なお絹の酸化によつて後記するところの Polypeptide-dicarboxylic acid の如き溶出された中間生成物の酸化にあずかつた KMnO_4 から生じた MnO_2 であるとも考えられる。この様な中間生成物には Tyrosine を含まないのでメラニンの如きものが生成されぬので MnO_2 そのままの色を呈するものと考えられる。

第3部の濾液についてはその一部をとり第三族までの金属イオンの存在せぬことを確かめた。Nessler 反応及 FeCl_3 液による反応は何れもはつきり現われない。 CaCl_2 液によつて著しく白色沈澱を生ずる。それ故蓚酸、酒石酸系統の存在が認められるのであるが蓚酸、酒石酸そのものではなくより複雑なものであることを確かめ得たのでこれについては後述する。Biuret 反応が顕著に現われるので Peptide 結合の部分が存在することが認められた。しかし Millon, Xanthoprotein, Ninhydrin 反応は何れも認められない。濾液の PH は 8.3~8.4 でアルカリ性を呈するがこれは KMnO_4 の分解によつて生じた KOH によるものでこれが一部は絹の酸化分解によつて生じた酸基と加里塩を生成することも考えられる。このように KMnO_4 液で絹の中性酸化を行う場合液そのものは弱アルカリ性を呈するのでアルカリ性の酸化分解が起るものと考えられる。

濾液洗液の大部分を減圧濃縮を試みたが泡立が甚しく困難であつた。それ故湯煎鍋上で約 $\frac{1}{4}$ に濃縮してその一部をとり中性で Ninhydrin 反応を試みたが反応は現われなかつた Millon, Xanthoprotein 反応も現われない。沈澱反応は濃縮せる濾液に夫々の沈澱剤を加えて翌朝沈澱の存在を確かめた。燐タンゲステン酸、ピクリン酸、酒精の同量及倍量によつては何れも沈澱を生じない。トリクロール醋酸で微量、硫酸アンモニアの飽和溶液の同量で極微量、倍量によつて少量の沈澱が生じた。以上の如く Biuret 反応を呈する物質が存在しながら蛋白沈澱剤に対して完全に沈澱しないから濾液中の物質は蛋白質ではなく酸化分解によつて生じた中間生成物と認められる。以上の結果を表示すれば第1表の通りである。

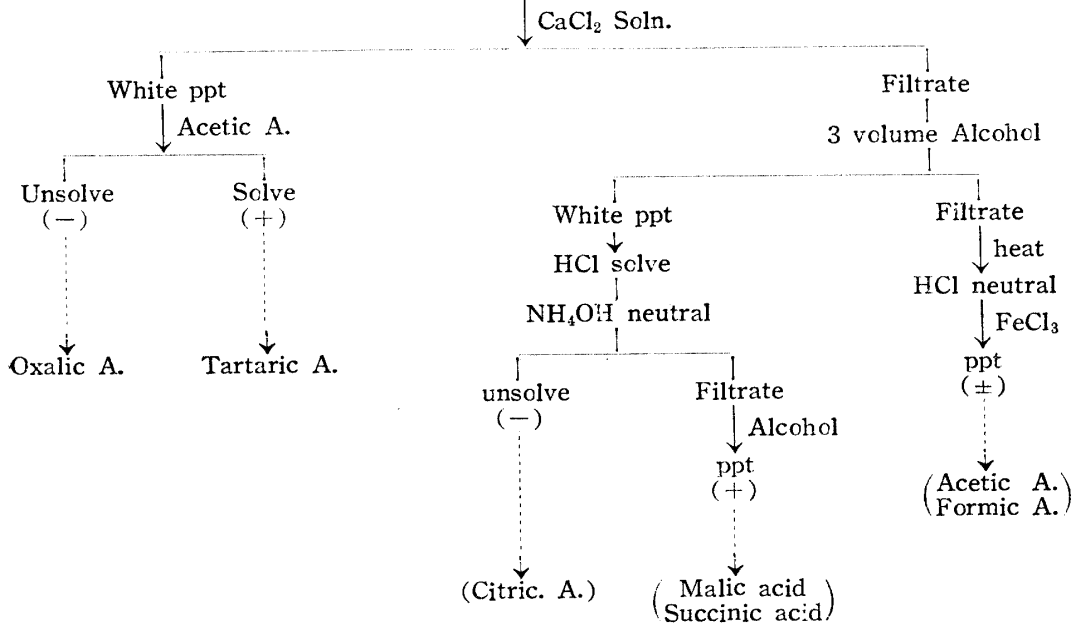
濾液に CaCl_2 液を加えると白色沈澱を生ずるので有機酸の存在することが推察された。それ故常法⁽²⁾によつて有機酸の定性を試みた。濃縮濾液に塩酸、塩化バリウム液を加えたが沈澱を生じないので第一類酸は認知し得ない。醋酸と塩化バリウム液を加えたものも沈澱を生じないから第二類酸即ち蓚酸イオンも認知出来ない。次に塩化バリウムを加えて沈澱を生じこれに醋酸を加えるとよく溶解するので第三類酸イオンの存在即ち枸橼酸、酒石酸の存在が考えられる。硝酸と

Table I. Silk (Fibroin) + KMnO₄ soln.



硝酸銀液を加えて沈澱を生じないから第四類酸は認められぬ。第五類酸の醋酸，蟻酸等の存在は FeCl₃ 液を用いて微量ながら認められる。さらに第 2 表の通り分離定性を試みた。

Table II. Concentrated Filtrate



濃縮濾液に CaCl₂ 液を加えると多量の沈澱を生ずる。この沈澱を濾別して醋酸を加えるとよく溶ける。蔞酸の存在が認められず酒石酸の存在が認められる。しかしこの沈澱を用いて酒石酸としての他の反応を試みたがそれは現われぬので酒石酸又は酒石酸塩そのものでなく類似構造のものと考えられた。この沈澱を検鏡すると球形に近いもので沈澱の形状は一定していることが知られたからほとんど同一物質であると考えて差支えない。さらにこの沈澱の溶液は Biuret 反応を明らかに呈することを知った。

一方この沈澱を濾別した濾液に 3 倍量の酒精を加えると白色沈澱を生ずる。この沈澱を濾別し酒精で洗い塩酸に溶解しさらにアンモニア水を加えて中和し煮沸する。この場合不溶解物を生じ

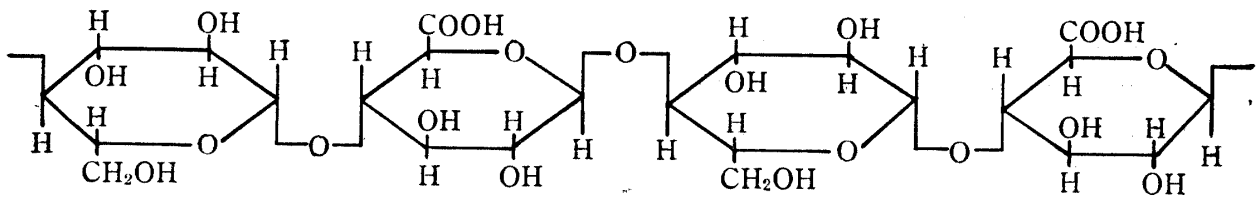
ないので枸橼酸の存在は認められない。この濾液に酒精を加えると白色の沈澱を生ずる。これによつて林檎酸又は琥珀酸の存在が考えられるが両酸の個々の性質と比較検討を行つたが両酸と一致しない。この沈澱を檢鏡すると前記酒石酸類似の沈澱と異なり微細な結晶で明らかに形状が異なることが認められた。なお Biuret 反応はこのものも呈する。3 倍量の酒精で生じた沈澱を濾別した濾液は塩酸で中性とし FeCl_3 液を加えたが沈澱反応は不明瞭で醋酸蟻酸の存在することは確定的でなかつた。上記実験は絹の酸化生成物の大体を検討するために行つたもので生成物についてはさらに追究を行つているので後日報告する。

III. 考 察

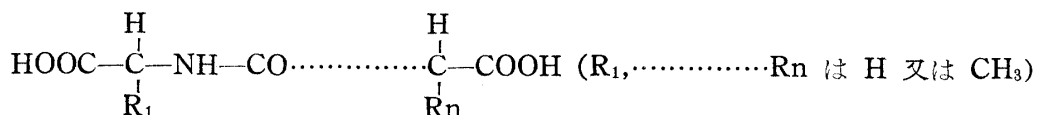
Goldschmidt 等⁽³⁾は次亜臭素酸加里で絹を処理した後過酸化水素で処理した残渣を加水分解したものは Alanine, Glycine のみが残りしかもこれ等が X 線によつて絹と同様の干渉図を示すことを報告し, Bergmann 等⁽⁴⁾はアミノ酸の組成から頻度を計算して Fibroin 分子の構造に一方式を与え, Meyer⁽⁵⁾は従来の絹のアミノ酸組成と X 線による研究とから Fibroin の分子構造について推論を下している。Fibroin 分子の X 線研究によると結晶部分と非結晶部分の存在することから結晶部分においては Glycine, Alanine, Serine の如きアミノ酸の Polypeptide 結合がみられ非結晶部分においては Tyrosine, Lysine, Arginine の外 Glycine, Alanine も加わつた Polypeptide 結合が行われているものと述べている。なお最近においては結晶部分, 非結晶部分が稀酸による加水分解によつて分離出来るとの仮定のもとに絹を稀酸で加水分解すると Tyrosine の如きは結晶部分に多量に存在すると述べている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。著者の本実験の範囲では結晶, 非結晶部分については言及出来ないが絹の酸化分解についての考察は次の通りである。

絹の酸化生成物が Biuret 反応を呈するけれども Millon, Xanthoprotein 反応は示さない点から Tyrosine は全部分解された後においても Peptide 結合は全部分解を受けないでいる。なお別報⁽¹⁾に述べた如く絹とナイロンの KMnO_4 液による酸化度合に著しく差があるが物理的条件に多少差はあるとしても何れも Peptide 結合をしている点では同一である。これは KMnO_4 の酸化分解が Peptide 結合に直接起るものでなく他の酸化され易い側鎖の部分, 絹の場合は特に Tyrosine の Phenol 核に酸化分解が起つてその結果二次的に Peptide 結合が切断するものと考えられる。この二次的な Peptide 結合の分解が絹 Fibroin 分子の崩壊となり, これは絹の酸化による脆化が他繊維と比較して甚しいことと一致する。Tyrosine の Phenol 核の分解については中島⁽⁸⁾の推論とも合致する。この点についてはさらに詳しく実験を行つたので別報⁽⁹⁾に報告する。

K. Maurer 等⁽¹⁰⁾は纖維素を高温で亜硝酸で処理すると Celluronic acid (Polyglucuronic acid) と称すべきもの



を生ずることを述べている。絹の酸化生成物中にも CaCl_2 液により沈澱する酒石酸類似のもの及酒精の倍量によつて沈澱する林檎酸、琥珀酸に類似するものが得られたがこれ等は Peptide 結合を有することが確かめられるので二塩基性又はオキシ酸でその構造中に Peptide 結合を有するものと推定される。これ等は絹 Fibroin 分子において酸化を受け易いアミノ酸残基に酸化分解が起り、二次的に Peptide 結合が切れて両端に Carboxyl 基を有する二塩基酸が生成されるものと推定される。このものには Tyrosine の如き酸化され易いアミノ酸は存在せず主として Glycine, Alanine の結合によつて構成されているものと考えられる。なお Glycine, Alanine の如き側鎖の酸化を受け難い部分では Peptide 結合が存在するからこれ等は



の如き構造を有する Polypeptide-dicarboxylic acid とも称すべきものであると考えられる。しかもこの場合のアミノ酸残基は Meyer⁽⁵⁾ の結晶部分に相当するから Glycine, Alanine よりなることも妥当であり Goldschmidt⁽³⁾ の酸化物が Glycine, Alanine である点とも合致する。

IV. 要 約

- (1) KMnO_4 液で絹を酸化し若干の生成物について定性的実験考察を行つた。
- (2) 酸化された繊維状の黒色物質及褐色粉末は MnO_2 又はメラニン、フミン質とマンガン酸化物であると推定される。
- (3) 酸化濾液中には CaCl_2 液でよく沈澱する酒石酸類似物質が得られた。これは Peptide 結合を有することを確かめた。
- (4) CaCl_2 液で生じた沈澱を除いた濾液中には 3 倍量の酒精で沈澱する林檎酸琥珀酸類似の物質が得られた。これも Peptide 結合が存在することを認めた。
- (5) これ等の沈澱は酸化の中間生成物で Polypeptide-carboxylic acid とも称すべきものと推定した。このもののアミノ酸残基は Glycine, Alanine であると考えられる。

附記 本報告の大要は昭和 27 年 10 月 日本農芸化学会西日本支部会で講演した。

文 献

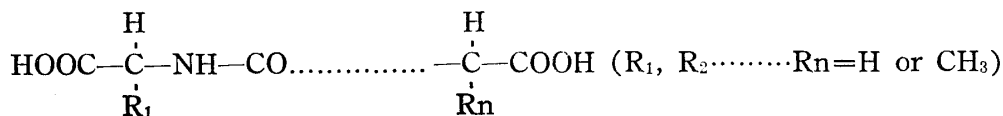
- (1) 阿久根 了: 鹿児島大学農学部学術報告 **2**, 91 (1953)
- (2) 片山正夫・白土万次郎: 定性化学分析
- (3) Goldschmidt und Strausz: *Ann. der Chem.*, **480**, 263, (1930) **505**, 255, (1933)
- (4) M. Bergmann and C. Niemann: *J. Biol. Chem.*, **118**, 301, (1937)
- (5) K. H. Meyer: *High Polymer IV*, 520, (1950)
- (6) 村瀬良一・坂口子平: 繊維学会誌 **7**, 497, (1951)
- (7) 岡本 奨: 繊維学会誌 **7**, 449, (1951)
- (8) 中島 茂: 蚕糸科学研究所彙報 **2**, 73, (1948)
- (9) 阿久根了・古賀克也: 鹿児島大学農学部学術報告 **2**, 103, (1953)
- (10) K. Maurer and G. Reiff: *J. Makromol. Chem.*, **1**, 27, (1943)

RÉSUMÉ

**Qualitative Studies on the Oxidized Products of Silk Fibroin
by Potassium Permanganate.**

Satoru AKUNE

- 1) The qualitative analysis was determined on the oxidized products which had been obtained from silk fibroin by potassium permanganate.
- 2) The black fibrous matter and the brown powder which were obtained by oxidation, should be MnO₂ or mixture of melanin, humin and oxide of mangan.
- 3) The sediment which had been precipitated by CaCl₂ in the filtrate of the oxidation, was analogous to tartaric acid and had the peptide bonds.
- 4) The sediment which had been precipitated by three times volume of absolute alcohol in the filtrate taken off the sediment above mentioned, was analogous to malic acid or succinic acid and had the peptide bonds.
- 5) These intermediate products which had been obtained from silk fibroin by potassium permanganate, were considered polypeptide-dicarboxylic acid as like ;



It was considered that the residues of amino acid should be glycine and alanine as like GX of Meyer.