

品すれば分解点 213°C 、収量 2.3 g (90%) である。

元素分析: $\text{C } 55.64\%$, $\text{H } 4.54\%$
 $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ としての計算値: $\text{C } 56.03\%$, $\text{H } 4.28\%$

13) 2-(ワニリデン) ヒドラチノ-4-メチルピリミジン [XVII] 2-ヒドラチノ-4-メチルピリミジン塩酸塩 1.6 g と、ワニリン 1.5 g を 60°C で反応させると、黄色針状晶を析出する。5% 炭酸カリ溶液で遊離せしめた塩基をメタノールで再結晶すると分解点 153°C 、収量 2.5 g (80%) である。

元素分析: $\text{C } 52.64\%$, $\text{H } 4.88\%$
 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ としての計算値: $\text{C } 52.97\%$, $\text{H } 4.75\%$

14) 2-チオセミカルバジール-4-メチルピリミジン

[XVIII] 2-ヒドラチノ-4-メチルピリミジン塩酸塩 1.6 g を水 8 cc に溶解し、ロダンカリ 1 g を 10 cc の水に溶解した溶液を加え、水浴上に加熱す。約半量まで濃縮すると油状物が析出し、これを冷却すると結晶する。50% メタノールより再結晶すると分解点 255°C の淡黄色針状品 1.4 g (77%) を得る。

元素分析: $\text{C } 32.62\%$, $\text{H } 4.21\%$
 $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$ としての計算値: $\text{C } 32.80\%$, $\text{H } 4.10\%$

本研究に当り、御指導を賜った北大理学部長杉野目晴貞先生及び種々御鞭撻を賜った横田薬学部長、富山化学工業株式会社北川代表取締役役に深謝の意を表する。

(大阪市立大学理工学部、大阪市北区) (昭和 27 年 5 月 19 日受理)

色素の吸着平衡に対する光の影響 (第2報)

Rhodamine 6 G の吸着等温曲線

今村 昌・小泉 正夫

緒 言

第1報に於いて、Rhodamine 6 G を水溶液よりシリカゲルに吸着させた場合、光の照射によって吸着量が減少することを報告した。この様な効果は他の数種の色素に就いては認められなかったもので、その後 Rhodamine 6 G について実験を繰り返してこの効果を確認すると共に、明暗に於ける吸着等温曲線を実験的に求め、相対的效果 [(吸着量の減少)/(暗所に於ける吸着量)] と濃度との間に若干の規則性のあることを見出した。又 Rhodamine 6 G と構造的によく似た Rhodamine B についても、この効果に対する機作を探る手懸りとして同じ実験を行ったが、光の効果は認められなかった。

実験及び結果

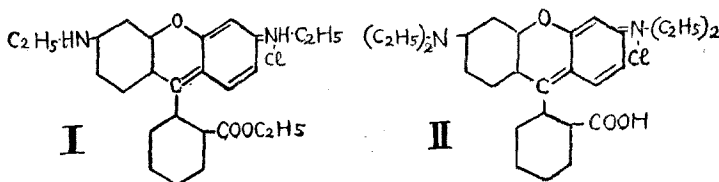
Rhodamine 6 G (I) は第1報と同じもの、Rhodamine B (II) はメルク製のものをそのまま用いた。何れも 1 ミリモル/l の水溶液を貯蔵溶液とし、これを適宜稀釈して用いた。

シリカゲルは第1報の原試料を新たに精製し 0.6~1.5

mm 径のものを 2 g 宛用いた。

実験操作は全く第1報に記した通りに行った。等温吸着曲線を求める爲に、Rhodamine 6 G 水溶液については、10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 及び $1,000 \times 10^{-3}$ ミリモル/l、Rhodamine B については 10, 100, 200, 300, 400 及び 500×10^{-3} ミリモル/l の濃度のもの各 15 cc を用いて何れも 20°C にて吸着 (7~8 時間) を行わせた。

尚 Rhodamine 6 G の水溶液は空気が溶存しない時は光褪色の現象の (少くとも実験時間の範囲では) 認められないことを前報にも述べたが、Rhodamine B についても同じ様な結果を得た。



Rhodamine 6 G

Rhodamine B

得られた結果を第1表及び第2表に示す。表には初濃度と平衡濃度を 10^{-3} ミリモル/l、シリカゲル 1 g 当りの吸着量を 10^{-3} ミリモルで表わしてある。平衡濃度の

項に記した誤差は、測定に際して伴う最大誤差である。

第 1 表 Rhodamine 6 G 20°C

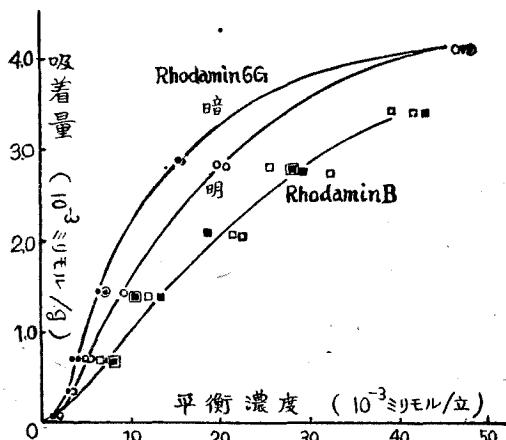
初濃度	暗		明	
	平衡濃度	吸着量	平衡濃度	吸着量
10	1.2±0.2	0.066	1.6±0.2	0.063
	1.2 "	0.066	2.1 "	0.054
50	2.9±0.2	0.354	3.1±0.2	0.352
	2.9 "	0.354	3.1 "	0.352
100	4.0±0.2	0.720	4.8±0.2	0.710
	3.4 "	0.725	5.5 "	0.715
200	7.4±0.5	1.445	9.2±0.5	1.430
	6.3 "	1.452	7.4 "	1.445
400	15.4±0.5	2.895	20.8±0.5	2.844
	16.0 "	2.880	19.8 "	2.852
600	48.2±2	4.14	48.2±2	4.14
	49.5 "	4.13	47.7 "	4.15
800	135±5	4.99	138±5	4.97
	122 "	5.09	—	—
1,000	243±5	5.67	240±5	5.70
	249 "	5.63	180 "	6.14

第 2 表 Rhodamine B 20°C

初濃度	暗		明	
	平衡濃度	吸着量	平衡濃度	吸着量
10	1.3±0.1	0.065	0±0.1	0.075
	1.3 "	0.065	2.6 "	0.056
100	8.0±0.2	0.690	6.7±0.2	0.700
	7.3 "	0.696	8.0 "	0.690
200	10.2±0.2	1.424	10.2±0.2	1.424
	13.4 "	1.400	12.0 "	1.410
300	18.7±0.5	2.11	22.7±0.5	2.05
	18.7 "	2.11	21.3 "	2.09
400	29.3±0.5	2.78	32.1±0.5	2.76
	29.3 "	2.78	25.4 "	2.81
500	42.8±0.5	3.42	38.8±0.5	3.46
	42.8 "	3.42	41.5 "	3.42

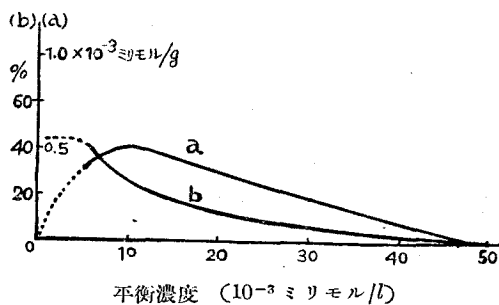
これらの結果を通覧するに、何れも一定誤差以外の実

験方法の不完全さから来る誤差はかなり大きくはあるが Rhodamine 6 G に於いては、明暗の差は平衡濃度 50×10^{-3} ミリモル/l 附近迄はつきり認められる。Rhodamine B では、明の値が暗に比し可成り乱れて居て光による効果は認め難い。次の第 1 図の吸着等温線は、第 1 表、第 2 表の数値を使って、平衡濃度を横軸に、吸着量（シリカゲル 1g 当りの色素の吸着量 10^{-3} ミリモル）を縦軸に目盛ったものである。



第 1 図 Rhodamine 6 G 及び Rhodamine B 吸着等温曲線 (20°C)

第 1 図より明らかな様に Rhodamine 6 G の吸着等温曲線は、明に対するものが暗に対するものより低い。この差が各平衡濃度に於ける吸着量の差である。今この差を平衡濃度に対して目盛って見ると第 2 図 a の如き途中に山のある曲線になる。又相対効果、即ち吸着量の減少を暗所に於ける吸着量で割ったものを平衡濃度に対して目盛ると b の如き曲線となる。



第 2 図

この相対的効果の曲線は濃度の小なところではかなり不正確であるが水平線に近づくらしく思われる。若し左様だとすると、十分に稀薄な溶液に於ける相対的効果

は40~50% 附近のかなり大きな値になる。次にこの相対的效果は濃度の或る値以上のところでは、濃度の増大と共に略々対数的に減少している。これに就いては後に改めて考察する。

結果の考察

第1報、第2報で得られた結果に基づき、本効果の機作に就いて若干の考察を試みよう。第1報に於いて二つの機作を想定した。即ち

A) 励起分子の寿命 τ が、色素が吸着状態に在る平均時間 t に比較して充分永い場合。この場合には、励起状態の吸着ポテンシャルと基底状態の吸着ポテンシャルが相違する結果吸着平衡がずれる。

B) 吸着状態に在る色素分子が光を吸収した時、その吸収せるエネルギーを選択的に吸着剤の側に放出する結果(τ の値には関係なく) 吸着量が減少する。

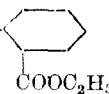
この二つの機作の何れが正しいかを決定的に結論することは困難であるが、我々の得た結果及びその他の事実を考慮すると(B)の方が遙かに有力である。その理由を以下に簡単に列記する。

1) 吸着平衡に到達するには比較的長時間を要する。勿論この事実は、實際上吸着平衡にある系に於いて色素分子が平均して吸着表面にどれだけの時間停滞しているかと言う事とは一応別個の問題である。然し乍ら、吸着剤表面の色素濃度は溶液側に比べて遙かに大きく而も吸着平衡に達するに長時間を要すると云う事実は、色素分子の脱離にもかなりの時間を要することを暗示する。それに反し、励起分子の寿命 τ は Rhodamine 6 G の発光を通常の蛍光と見て最大限 10^{-6} 秒程度であろう。従って $\tau > t$ なる可能性は極めて乏しいと見ねばならない。

2) 相対的な効果は稀薄な溶液に於いて 40~50% 程度に達する。今吸着量 m を大雑把に見て $m \propto e^{-E/RT}$ (E は吸着熱) の如き形で与えられるとすると、明暗の吸着熱の差は 300 cal 程度になる。一方第1報の種々の温度に於ける吸着の実験から、同じく $m \propto e^{-E/RT}$ を仮定して明暗に於ける吸着熱を評価すると明暗夫々 120 及び 250 cal となる。これ等の数値は勿論オーダ的の意味しかないが、吸着熱の値が極めて小さいと云う事は確かである。従って上の如き大きな相対的效果(明暗に就いて吸着熱自体を上廻る程の吸着熱の相違が必要である!) を明暗の吸着熱の差に基づいて説明する事は困難である。

3) Rhodamine 6 G には効果は見られるが、Rhodamine B で効果の見られぬ事は(B)の機作に基づいて次の様に了解する事が出来る。即ちこの二つの色素の主

要な相違は、Rhodamine 6 G では



なる

に対し、Rhodamine B では



である点で

ある。COOH が COOC₂H₅ に比較して親水的である。それで(B)の機作であるとするならば、親水的な基を持った Rhodamine B に於いて効果が減少すると云う事は当然考えられる事柄である。

4) 相対的效果が或る濃度以上の所では濃度の増大と共に略々対数的に減少すると云う事実は、(B)の機作によれば以下の如く半定量的に説明する事が出来る。

即ち(B)機作であるならば、効果は吸着剤に吸着された色素分子が単位時間に励起される数に比例するであろう。今その数を dn^*/dt とすれば、

$$\frac{dn^*}{dt} = kmI$$

と置く事が出来よう。ここで I は吸着剤表面に到達する光の強度、 m は吸着剤 1g 当りの吸着色素分子のモル数である。光の強度が極めて小さく(或は吸着色素分子の濃度が極めて大きく) 吸着色素によって光が全く吸収されて了うとか、逆に光の強度が極めて大きく(或は m が極めて小さく) 殆んどすべての分子が脱離して了うと云った特殊の事情のない限りこの式は成立すると見て良いであろう。そうすれば、相対的效果 S は

$$S = \frac{4m}{m} = kI$$

となる。 m が小さく従って又溶液の色素濃度が極めて小さい範囲では m の如何に関せず近似的に $I = \text{const.}$ であって、相対的效果は m に関せず一定となる。これが稀薄溶液の場合である。

一方濃度の大きな所では、 I は溶液による吸収によって初期強度 I_0 に比較して小さくなっている。その減少は当然 Lambert, Beer の法則、 $I = I_0 e^{-\alpha c d} = I_0 10^{-\alpha' c d}$ に従う。ここで α は色素溶液の分子吸収係数、 α' は分子吸光係数、 d は吸着容器の壁から吸着剤に達する迄の溶液の平均の厚さである。よって

$$S = kI_0 e^{-\alpha c d} = kI_0 10^{-\alpha' c d}$$

ここで S 、 c は実測されているからそれらを上式に適用して $\alpha' d$ を求める事が出来る。 d には実験条件から考えて正確な値を与え得ないが、先ず 5~10 mm 程度と見て良いであろう。然る時は α' は $3.5 \sim 7.0 \times 10^4$ 程度になる。所で Rhodamine 6 G の吸収極大 (525 m μ) に於ける α' は、 10×10^{-6} mole/l 附近では $7 \sim 8 \times 10^4$,

40×10^{-6} mole/l 附近では 5.8×10^4 程度で上の評価と大体一致する。つまり Rhodamine 6 G の高濃度に於ける光効果の減少は主として溶液の遮蔽効果に基づくものとして説明することが出来る。(この事から考えて実験的に効果の確認出来ない場合にも相当程度の効果がある事も可能である。)そしてこの説明には (B) の機作の方が都合が良いのである。

要 約

(1) Rhodamine 6 G, Rhodamine B に於いて明暗夫々の吸着等温曲線を求めた。光効果は Rhodamine 6 G のみに認められる。

(2) Rhodamine 6 G の相対的效果は稀薄な濃度に於いては 40~50% に達する。

(3) Rhodamine 6 G の高濃度に於ける効果減少は溶液遮蔽の効果に基づくものとして一応説明づけることが出来る。

(4) 本効果の原因としては、吸着色素分子の吸収せるエネルギーが選択的に吸着剤側に流れ込むと考えるのが適当らしい。

本研究の費用は文部省科学研究費に仰いだ事を記し謝意を表する。

(昭和 26 年 4 月, 日本化学会第 4 年會にて講演)

(京都大学理学部生物化学教室, 京都市左京区) (昭和 27 年 5 月 21 日受理)

稻熱病罹病性の生化学的研究 (第3報)

稻葉のグルタミン酸とアスパラギン酸の定量とその分離

田 中 正 三・香 月 文 子

第 1 報¹⁾第 2 報²⁾に於いて稻熱病罹病性と耐病性の稻の品種の間には、特にグルタミン酸、アスパラギン酸のような二塩基性アミノ酸の量に著しい差があり、又穂孕期のような罹病し易い時期には品種の間に認められるのと同様な二塩基性アミノ酸量に差異があり、且つ稻熱病菌の人工培養に際しグルタミン酸、アスパラギン酸の添加が著しく菌の生長促進をする事³⁾から、これら二塩基性アミノ酸の多少が稻の稻熱病罹病性を支配する重要因子の一つであると推定した。

この報文では稻の葉についてグルタミン酸及びアスパラギン酸の分別定量を行った結果と稻葉からこれらのアミノ酸を単離確認した結果について述べる事とする。

罹病性、耐病性品種の稻葉の生育各期に於けるグルタミン酸及びアスパラギン酸の含量 第 2 報で分析に使用した罹病性品種神力、耐病性品種亀治、及び中間の性質を持った愛国の葉各 4 g をとり、乳鉢で磨潰した後、蒸溜水にて抽出を行い、この抽出液を稀酢酸で pH 4.4~4.8 として、凝固する蛋白質その他の物質を除く。この濾液を Amberlite IR-4B 層に通じて、二塩基性アミノ

酸を他のアミノ酸より分離し、脱着液を 400 cc とする。内 100 cc を 10 cc まで濃縮して、秤量し、毛細管ピペットを用いてその 10 乃至 20 mg を正確にとり別報⁴⁾に詳述する如き方法によってフェノール 65, 酢酸 10, 水 25 の混合溶媒を用いて一次元濾紙クロマトグラフィーにてグルタミン酸 (R_f 0.532) とアスパラギン酸 (R_f 0.374) に分離し、濾紙の一定面積を切取って田中、江頭⁵⁾の定めた条件でニンヒドリンによる発色を行わして Beckmann のスペクトロホトメーターにて波長 570 mμ を用いて比色定量した。その結果を稻葉 100 g に換算すると第 1 表に示す如くである。即ち何れの品種にもグルタミン酸とアスパラギン酸が略々等量含有されている事が認められたが、概して穂孕期にはアスパラギン酸の含量が少い傾向があり、又耐病性の亀治には特に分蘖最盛期にアスパラギン酸が多く含まれている。前報にも述べた様に、二塩基性アミノ酸は稻が根より吸収した窒素の最初の同化産物であり、又蛋白質代謝で生じたアンモニアの変形した蓄積物であるから、稻葉の二塩基性アミノ酸の量及び質は窒素代謝の活性を窺う一つの手掛かりとなるものと考えられ、この問題に関してはアミノ基転換

1) 田中, 香月裕彦, 香月文子, 本誌 73, 256 (1952).

2) 田中, 香月文子, 本誌 73, 368 (1952).

3) 田中, 香月裕彦, 日本生化学会総会講演 (昭和 26 年 4 月).

4) 田中, 香月文子, 本誌に投稿中.

5) 田中, 江頭, 日本化学会近畿支部常会 (昭和 27 年 5 月 17 日) 講演.