植物生長素性物質の表面活性に就て

(植物生長素性物質の研究 第 9 報)

三井哲夫, 藤田稔夫 (京都大学農学部農産製造学研究室)

昭和 26 年 7 月 19 日 受理

Surface Activity of the Plant-hormones. (Studies on the Plant-hormones IX)

By Tetsuo MITSUI and Toshio FUJITA (Department of Agriculture, Kyoto University)

VELDSTRA⁽¹⁾ は物質が植物生長素として作用力を保有するためには、この物質の表面活性度が強いことと、その分子を構成している炭素環状核の面に対してカルボキシル基の dipole の方向が直角に近いことの 2 つの条件が満たされる必要があることを提案した。

著者は前報⁽³⁾迄に従来植物生長素として知られていなかった α -naphthoic acid の水素添加体中、強力に生長素性を有する物質として 1,4-dihydro-, 及び 1,2,3,4-tetrahydro-naphthoic acid-1 を発見し、更にこれ等両物質の光学的活性体相互の間に、生理作用の上で著しい相異のあることを指摘した所であつて、化学構造上の相異の甚だしいこのような物質を対象として、化学構造と生理作用の研究を行うことは、この間の関連性を解決する上に有力な鍵となり得るものと考えられる。本報に於ては VELDSTRA の説を検討する目的の下に、先ずこれ等新生長素を対象として、その表面活性度を測定した。更に比較のために既知生長素群についても測定を行つた。この結果から推論すると 1,4-dihydro- 及び 1,2,3,4-tetrahydro-naphthoic acid-1 の光学的対掌体は、生長素作用を著しく異にするにもかかわらず、表面活性に於ては大差を認める事が出来なかつた。表面活性は主として、炭素環状核の保有する性質と考えられるので、この結果は予想された所であつた。又この試験に供した物質中には、表面活性が強いにもかかわらず、生長素性を全く欠いている物質も認められた。従つて単に表面活性の強弱のみでは生長素性を云為することは出来なく、その原因を他に求めるべきであると考えられる。VELDSTRA の説を検討する次の問題は dipole の方向で、この点に関しては、前報⁽²⁾に於て、これ等光学的活性体の立体構造について考察したように、検討を要すべき問題を含んでいる。これについては目下研究続行中である。

表面活性の測定

本研究に於ては表面活性の測定に、polarograph 法を用いた。この方法では精密な数値は得られ難いけれども相対的な強さを検するには十分である。表面活性の比較は polarogram に現われる酸素還元波の極大の波高を半分にするに要する物質の量、即ち HSV (Half Suppression Value) を以て行つた。この値の少い程、表面活性は強力である。

電解液：酸素の還元波の測定用として、純メタノール 50 cc に 0.001 *N* 塩酸を加えて 500 cc としたものを用いた。供試物質は一定量を秤取して、純メタノール 50 cc に溶解し、前記の同じ濃度の塩酸を加えて 500 cc とした溶液を調製した。この際物質の濃度は 10^{-4} mol/l に近いことが望ましく、実際にはこの濃度に対する相異を factor として算出した。

測定：先ず上記のメタノール-塩酸の液 5 cc を polarograph にかけて、酸素還元極大波を求め (Fig. 1 control), 次に試料を溶解せしめたメタノール-塩酸をこの電解液に 0.10 cc 加えて polarogram を求め (Fig. 1, No. 1), 順次 0.10 cc 宛溶液を追加して測定を行つた (Fig. 1, No. 2~No. 5)。元の電解液と、これに追加する試料溶液のメタノール、及び塩酸の濃度を上記のように等しくしておくことは、試料溶液の追加によつて生ずる溶媒の濃度の影響を無くするためである。Fig. 1 に示した polarogram はこのようにして得られたものの一例で、この測定の条件は Table 1 に示した。

このような polarogram は正確を期するため 1 物質について 5~8 回反覆実験を行い、それ等の値から、波高と濃度とを坐標としてグラフに画いた。これ等のグラフの中 naphthoic acid-1 の誘導体について得られたものを Fig. 2~4 に掲載した。

この図から HSV の値を内挿的に求めることができ、こうして得られた諸種の物質の HSV を Table 2 に掲げた。

Table 1.

Substance : 1,2-Dihydro-naphthoic acid-2

Temp. 25°; 3.8 sec./drop Hg.

No.	Volume of solution added (cc)	Concentration of test substance ($\times 10^{-6}$ mol/l)
C	0	0
1	0.1	1.96
2	0.2	3.85
3	0.3	5.66
4	0.4	7.41
5	0.5	9.09

Fig. 1

Fig. 2

- 1 : Naphthoic acid-1
 2 : *dl*-1,4-Dihydro-naphthoic acid-1
 3 : 3,4-Dihydro-naphthoic acid-1
 4 : *dl*-1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1

Fig. 3

- 1 : *laevo*-1,4-Dihydro-naphthoic acid-1
 2 : *dextro*-1,4-Dihydro-naphthoic acid-1

Fig. 4

- 1 : *laevo*-1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1
 2 : *dextro*-1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1

Table 2

Substance	HSV ($\times 10^{-6}$ M/l)
Naphthoic acid-1	2.5
<i>l</i> -1,4-Dihydro-naphthoic acid-1	3.1
<i>dl</i> -1,4-Dihydro-naphthoic acid-1	4.0
<i>d</i> -1,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1	4.4
3,4-Dihydro-naphthoic acid-1	5.3
<i>d</i> -1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1	6.0
<i>dl</i> -1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1	7.5
<i>l</i> -1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1	7.8
Naphthoic acid-2	2.5
1,4-Dihydro-naphthoic acid-2	2.9
<i>dl</i> -1,2-Dihydro-naphthoic acid-2	3.0
3,4-Dihydro-naphthoic acid-2	3.8
<i>dl</i> -1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-2	9.0

Table 3

実験結果の考察

Substance	HSV ($\times 10^{-8} M/l$)
Naphthoxy-2-acetic acid	1.9
2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid	2.7
Indole-3-acetic acid	3.6
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	3.7
Naphthyl-1-acetic acid	4.3
Naphthalene	5.9
2-Bromo-3-nitrobenzoic acid	7.6
Tetraline	9.2
Benzoic acid	98.0
Phenylacetic acid	180.0

以上の結果から次のことが考えられる。

1) 分子構造の炭素核の飽和の増加するに従つて表面活性は減少する。

2) Naphthoic acid-1 誘導体と -2 誘導体との HSV を比較すると、相対応する飽和度のもものでは大差なく、結合しているカルボキシル基の位置は表面活性に大した影響を与えない。

3) 光学的对掌体相互の間には表面活性度に大した差はないが、1,4-dihydro-naphthoic acid では *l*-の方が *d*-よりも強く (植物生長素性は *d*-の方が強い)。

又 1,2,3,4-tetrahydro-naphthoic acid-1 では逆に *d*-の方が *l*-よりも強い (植物生長素性は *l*-の方が強い)。このように、表面活性の強さと植物生長素性とは両物質共逆の関係になる。

しかしいづれにしてもその差は小さい。

4) Naphthoic acid 誘導体にあつては二重結合の位置によつて表面活性度を異にする。

5) 既知生長素群に於ては naphthoxy-2-acetic acid が naphthyl-1-acetic acid よりも生長素性は弱いにもかかわらず、はるかに強い表面活性力を有している。又、生長素性物質の 1 つである phenylacetic acid は異常に表面活性が弱い。

(1) VELDSTRA : *Enzymologia*, 11, 97 (1944).

(2) 三井 : 農化, 25, 526 (1952).

Summary

VELDSTRA⁽¹⁾ has suggested that a substance should have the following two main requirements to be active as a plant growth substance.

1. A ring system with a high surface activity ;
2. A carboxyl group in a very definite spatial position with respect to the ring system.

In the previous paper (Part V) it has been reported by us that 1,4-dihydro- and 1,2,3,4-tetrahydro-naphthoic acid have strong activity to produce epinasty for tomato-plants.

In this paper the surface activity of these new plant hormones and substances previously known as plant-hormones have been measured by polarographic method. One example of the polarogram is shown in Fig. 1. The determination of HSV (Half Suppression Value) is shown in Figs. 3, 4 and 5. Results obtained are illustrated in Tables 2 and 3. Thus the surface activity is indicated by HSV.

These results suggest that the surface activity decreases in parallel with the increase of the degree of saturation of the ring system. Concerning "*d*" and "*l*" isomers, their HSV are not so different as their physiological activities. Naphthoic acid-2 derivatives, which have no physiological activity, have almost the same surface activity as the corresponding derivatives of naphthoic acid-1.

Therefore the physiological activity of plant growth substance does not directly depend upon the surface activity.

(1) Veldstra *Enzymologia*, 11, 97 (1944).