〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
84 (12) 1198 ~ 1201 (1964)

UDC 615.412[616.33-008.8-085]-011

189. 大塚昭信, 大谷照子: 合成ケイ酸アルミニウムゲルの界面化学的性質

(第4報^{*1}) アミノ酸の吸着

Akinobu Otsuka and Teruko Otani: Interfacial Properties of Synthetic Aluminum Silicate Gel. IV. Adsorption of Amino Acid.

(Faculty of Pharmacy, Kinki University^{*2})

Adsorption of amino acids from aqueous solution by synthetic aluminum silicate gel was examined and following results were obtained.

1) Basic amino acids are adsorbed in larger quantities than neutral amino acids. This is due to the fact that basic amino acids are dissociated in the experimental pH range and are present in cationic form.

2) The adsorption isotherm shows the Langmuir type when pH is constant.

3) Adsorption of amino acids is the highest when alumina content of the gel is around 10%.

(Received August 24, 1964)

前報までに合成ケイ酸アルミニウムゲルによるアミン類の液相吸着とその機構につき報告したが、今回は薬学、生化学分野において重要なアミノ酸を被吸着物質にとりあげた。その目的とするところは合成ケイ酸アルミニウムゲルの毒素、細菌吸着剤としての作用に関する基礎的な知見を得ようとする事、およびアミノ酸混合物のクロマト分離用吸着剤に本品を使用しうかどうかの可能性を検討することにあつたが、実験の結果所期の目的の一部を達したので報告する。

試料および実験方法

1) 試料: 使用したゲルは前報と同様 Al/Si 比を異にする4種の合成ケイ酸アルミニウムゲルおよびシリカゲルである。

TABLE I.

	SA-I	SA-II	SA-III	SA-IV	SiO ₂
Al ₂ O ₃ content (w/w%)	20.3	11.5	5.2	2.4	0.0
Al/Si (atomic ratio)	0.299	0.154	0.064	0.030	0

また被吸着アミノ酸はつぎの4種であり、いずれも市販特級品をそのまま使用した。

TABLE II.

	pK ₁	pK ₂	pK ₃
dl-Alanine	2.34	9.69	
dl-Phenylalanine	2.16	9.12	
dl-Histidine	1.77	6.10	9.17
dl-Lysine	2.18	8.95	10.76

2) 吸着実験: バッチ法であり、使用ゲル量 0.5 g., アミノ酸溶液量 25 ml., pH 調節は各種濃度の塩酸 1 ml. をもって行なった。吸着平衡後の上澄液のアミノ酸定量は alanine, lysine は ninhydrin 法, histidine は *p*-nitrobenzoylchloride 法, phenylalanine は 258 mμ における吸光度測定法によつた。

*¹ 第3報: 本誌, 84, 63 (1964).*² Kowakae, Huse-shi, Osaka.

実験結果

1) アミノ酸の種類と吸着量: Fig. 1 はゲルに SA-I を用い, アミノ酸原濃度をいずれも 5 mM として実験を行ない, 液相 pH と吸着量との関係をみたものである. 中性アミノ酸に比較すると, 塩基性アミノ酸は実験 pH 域においてはるかによくゲルに吸着されることがわかる.

Fig. 1. Adsorption of Various Amino Acids by SA-I

I : Alanine II : Phenylalanine
III : Histidine IV : Lysine

Fig. 2. Effect of Original Concentration on the Adsorption of Histidine

2) アミノ酸原濃度の影響: Fig. 2 は同じく SA-I を使用し, *dl*-histidine の原濃度を变化させ, 液相 pH と吸着量との関係をみたものである.

3) ゲルの組成と吸着量: アルミナ含量を異にする数試料につき, *dl*-histidine 原濃度 4 mM の溶液を用い, 液相 pH と吸着量との関係をみたのが Fig. 3 である. また Fig. 4 は pH 6.0 における吸着量の補内値を, ゲルのアルミナ含量に対してプロットしたものである.

Fig. 3. Adsorption of *dl*-Histidine by $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ of Various Compositions

Fig. 4. Relation between Alumina Contents and Amount Adsorbed

考 察

さきに著者等は合成ケイ酸アルミニウムゲルによるアミン類の吸着実験を行ない, ゲル表面の H^+ とアミンカチオンとのイオン交換的吸着機構を仮定して実験結果を説明した.¹⁾ いまアミノ酸の吸着機構も上と同様アミノ酸分子の電離状態が支配的な役割りを果たすと考えれば, alanine, phenylalanine などの中性アミノ酸は実験 pH 範囲内で吸着量がきわめて小であるのに反し, 塩基性アミノ酸は顕著な吸着を示す事実は納得し得るものである. あるいはまたゲル表面の H^+ は pH 上昇とともに交換の割合を増し, アミノ酸の吸着量は増大の傾向を示すが, 一方アミノ酸分子中アミノ基の解離は逆に pH 上昇によって抑制されるものであるから, 両傾向のかねあいで吸着量が定まるために, 塩基性アミノ酸の吸着に際し, ある pH 値で吸着量が極大を示すこともありうるわけである.

1) 大塚, 筑紫: 本誌, 83, 244 (1963).

さて以上のような機構をさらに定量的に論じてみよう. 例を histidine にとると, これにはつぎのような存在状態が, 液相 pH に応じて考えられ, 今回の実験 pH 範囲においては AH_2^+ 型と AH 型の共存がその pK 値から察せられる.

そこでいま吸着平衡を

であらわし (G^- はゲル本体を示す), 簡単のためにそれぞれの活動度のかわりに濃度を取り, 質量作用の法則を適用すると

$$K = \frac{[G-AH_2^+][H^+]}{[G-H^+][AH_2^+]} \quad (1)$$

この式で平衡時における液相の AH_2^+ 型の濃度 $[AH_2^+]$ は液相に残ったアミノ酸総濃度 c に電離度 α を乗じて求められる. また $[G-AH_2^+]$ はグラム当たり吸着量 x で与えることとし, 一方実験的には求められない $[G-H^+]$ は, ゲルグラム当たりの飽和吸着量 b からそのときの吸着量 x を差し引いた値に比例し, かつ液相の水素イオン濃度の n 乗に比例すると仮定して

$$[G-H^+] = k(b-x)[H^+]^n \quad (2)$$

とおき, それぞれを (1) 式に代入すると (3) 式のようになる.

$$K = \frac{x}{kc'(b-x)} [H^+]^{1-n} \quad (3-1)$$

$$\log \frac{x}{c'(b-x)} = (1-n) \text{pH} + \log kK \quad (3-2)$$

ただし $c' = c\alpha = c/(1+10^{p_1-p})$ である.

(3) 式において $kK/[H^+]^{1-n} = K'$ とおいて式を変形すれば

$$x = \frac{K'bc}{1+K'c'} \quad (4)$$

となり, これは pH 一定の場合アミノ酸カチオン平衡濃度と吸着量の関係は Langmuir 型であることを示し, $1/x$ と $1/c'$ の関係は直線的であるはずである. Fig. 5 は Fig. 2 に示される結果から pH 5, 6, 7 における吸着量を補内的に求め, その逆数と, 計算的に求めたアミノ酸カチオン平衡濃度 c' の逆数をプロットしたもので, これら 3 本の直線は縦軸上の一点に集まり, その切片から飽和吸着量 (0.267 mM) が得られる.

つぎに Fig. 2 に得られた各データーを用い, (3) 式の適合性をあらためて検討した結果が Fig. 6 であり, 縦軸に $\log \frac{x}{c'(b-x)}$ の値をとるとき図のように各測定点は原濃度のいかんによらず全 pH 域にわたって一本の直線にのることが知られ, さきの推論が正当であることが裏付けられた.

最後に前報でも論じたように, ゲルのカチオン吸着能に関してはゲル表面の酸性度 (酸中心の数と平均酸強度) の寄与が大きいと考えられるが, アルミナ含量を異にした数種の試料についての実験結果は Fig. 3, 4 にみるようにさきの 1-ethylpiperidine 吸着の場合に得られた結果とほぼ同様の傾向を有しており, シリカゲルはもっと

Fig. 5. Relation between $1/x$ and $1/c'$ at Various pH

Fig. 6. Straight Line Relationship between $\log x/c' (b-x)$ and pH using Data of Fig. 2

も小さい吸着能を示し、アルミナ含量が 10% 内外のものももっとも吸着能が大きいためである。すなわち酸量の効果が大きいと考えられる。

本研究に際し、有益な御助言をいただいた京都大学薬学部 中垣正幸教授に深謝する。

近畿大学薬学部

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
84 12 1201 ~ 1205 (1964)

UDC 547.387.07 : 547.822.7

190. 加藤鉄三, 山中 宏, 守屋弘孝: Ketene およびその誘導体の研究 (第8報^{*1})
Diketene と Amino-heterocycles との反応

Tetsuzo Kato, Hiroshi Yamanaka, and Hirotaka Moriya: Studies on
Ketene and its Derivatives. VIII. Reactions of
Diketene with Amino-heterocycles.

(Pharmaceutical Institute, Tohoku University School of Medicine^{*2})

Reactions of diketene with amino-heterocycles, such as aminoquinoline, thiazole and pyrimidine derivatives, were examined.

2-Aminoquinoline (VI) was converted to 2-acetoacetamidoquinoline (VII) in 82% yield, and 4-amino-isomer (VIII) was transformed to 1-(4-quinolyl)-3-acetyl-6-methyl-2,4(1H,3H)-pyridinedione (IX) in 60% yield. 2-Aminothiazole (X) reacted with diketene to give 2-acetoacetamidothiazole (XI) (70%) and 7-methyl-5H-thiazole[3,2- α]pyrimidine-5-one (XII) (26%).

2-Aminopyrimidine (XIII), 2-amino-4-methoxy-6-methylpyrimidine (XVII), 2-amino-4-methylpyrimidine (XIX), 4-amino-6-chloropyrimidine (XXIII) and 4-amino-6-alkoxy-pyrimidine (CH_3O (XXIV), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (XXV), $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$ (XXXI)) were converted to their acetoacetyl derivatives comparatively in good yields.

(Received August 26, 1964)

さきに著者等は diketene が pyridine, quinoline などと反応して環内 C=N 二重結合に付加したいわゆる Wollenberg 型化合物 (I)^{1,2)}を生ずること,³⁾ さらに aminopyridine に対してはそのアミノ基の位置によりそ

*1 第7報. 加藤, 北川: 本誌, 84, 874 (1964).

*2 Kita-4-banchi, Sendai-shi, Miyagi-ken.

1) O. Wollenberg: Ber., 67, 1675 (1934).

2) J. Berson, W. Jones: J. Am. Chem. Soc., 78, 1625 (1956).

3) 加藤, 北川, 山本: 本誌, 83, 267 (1963).