

フロギストン

1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン (1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone)

1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン ($C_{17}H_{14}N_2O_2 = 278.31$, PMBP と略) は、 β -ジケトンの一つで、水に不溶性結晶性化合物である。PMBP の pK_a 値は 3.8 で、比較的低い pH 領域で多くの金属と安定な錯体を形成することから、微量金属の抽出分離に利用されている。PMBP は、エノール型とケト型の互変異性をとり、溶媒中ではこれらが平衡状態にあると考えられる。金属と反応するのは、エノール型であるが、エノール型の減少に伴ってケト型からエノール型へ移動が起り最終的には、すべての PMBP が金属と反応することになる。エノール型結晶 (黄色) は、*n*-ヘキサンなどの無極性溶媒から、ケト型結晶 (白色) はメタノールなどの極性溶媒から再結晶して単離できる。エノール型結晶中には 2 種類の独立な分子が含まれているが、両者の間ではリングのねじれ角に違いがある程度で、基本的な相違は見られない。

エノール型結晶の場合、PMBP 分子内に水素結合が認められる。一方、ケト型結晶では分子間に強い水素結合があり、これが結晶構造の安定化に寄与している。ケト型 PMBP 分子は、この水素結合によって *a* 軸方向にほぼ直線的に連なっている。ケト型の融点 ($120 \pm 1^\circ\text{C}$) がエノール型の融点 ($91 \pm 1^\circ\text{C}$) よりも高いのは、この分子間水素結合のためである。また、ケト型結晶は、融解と同時にエノール型構造へ変化するという現象も見られる。

1) Y. Akama, M. Shiro, T. Ueda, and M. Kajitani, *Acta Cryst.* **C51**, 1310 (1995).

(明星大学 赤間美文)

ストップフロー法 (stopped-flow method)

二つの溶液を急速に混合することにより反応を開始し、その後の反応を種々のプローブを用いて観測する、高速溶液反応の測定法。二液の組み合わせで、種々の実験系を組むことができる。pH ジャンプ法では、pH の異なる溶液を

混合することで反応系の pH を急激に変化させ、その後の系の追従を観測する。

二液が混合されてから、観測部に流入して停止し、観測が開始できるまでの時間を「不感時間」という。装置や実験条件にもよるが、不感時間は 0.5 ~ 10 ミリ秒程度である。不感時間内に終了するような速い反応は観測できず、これがストップフロー法で観測できる時間領域の上限となる。すなわち、この観測法はミリ秒~秒のオーダーの反応に適している。これは高速反応としてはもっとも遅い時間領域に対応するが、不可逆反応にも使え、観測対象に応じて、反応熱、蛍光、吸光度、伝導度、磁気共鳴などの種々のプローブを用いることができる。測定用光源として放射光を用いる方法もある。応用範囲が極めて広く、化学反応機構を解明するための代表的な観測法である。

(三重大学 田中晶善)

デンプン結合ドメイン (starch-binding domain)

デンプンを加水分解してブドウ糖を生成する酵素、グルコアミラーゼを構成する二つの主要な領域の一つ。

グルコアミラーゼは食品工業におけるもっとも重要な酵素の一つで、種々の起源のものが知られているが、カビのグルコアミラーゼがもっともよく研究されている。いずれのグルコアミラーゼ分子も、大小の毛糸玉を結んだような構造をしており、大きい方が加水分解反応を行う触媒ドメインで、いわばハサミの役割をする。小さい方がデンプン結合ドメインで、これはデンプン分子を捕まえる腕の役割をする。クロコウジカビのグルコアミラーゼでは、それぞれのドメインについて詳細な構造が知られている。

グルコアミラーゼと似た反応を触媒するセルラーゼ (セルロース分解酵素) やキシラナーゼにも、セルロース結合ドメインなどがある。セルロース結合ドメインには、セルロースの結晶構造をほぐして触媒反応を助けるものもあり、グルコアミラーゼのデンプン結合ドメインにも似た機構があるものと考えられている。

(三重大学 田中晶善)

phlogiston

エンタルピー緩和

(enthalpy relaxation)

ガラス状態は非平衡状態で過剰な熱力学量を持つため、ガラス転移温度 (T_g) 近くの温度で過剰な熱力学量が平衡状態の値へ緩和する現象が観察される。この緩和過程を観測する熱力学量によって、体積緩和あるいはエンタルピー緩和と呼ぶ。高分子は比較的容易にガラス状態を形成するので、 T_g が室温近くにあるため、エンタルピー緩和を観察し易い物質である。エンタルピー緩和した物質を、DSCで昇温測定すると緩和したエンタルピーが T_g 以上の温度で急激に過冷却状態の値に回復するため、吸熱ピークとして観察される。急冷した試料とエンタルピー緩和した試料の T_g を挟む任意の温度領域でのDSC曲線の差から、緩和したエンタルピーを求めることができる。ガラス状態では分子の並進運動は凍結されているが、並進運動よりも規模の小さい様々な分子運動が存在している。この様な運動が原因で非平衡状態から平衡状態への緩和が起こる。高分子では主鎖の局所的な回転運動がエンタルピー緩和を引き起こす場合が多い。このため、エンタルピー緩和によって主鎖の運動が影響を受け、粘弾性特性や高分子中の拡散など主鎖の運動によって生じる現象がエンタルピー緩和と良い相関を示すことになる。

(東京都立大学 吉田博久)

準安定状態

(meta stable state)

熱力学的に安定な相よりも高い化学ポテンシャルを持つが、他の相とはポテンシャル障壁を介して局所的極小 (local minimum) にいるため観測時間内では安定に存在している相を、準安定状態と呼ぶ。多くは融解状態から急冷によって安定相に到達できずに形成される。分子量分布を持たない高分子鎖が完全に伸び切った状態で結晶化しても、分子末端は欠陥として存在するので安定結晶を形成するのは困難である。高分子は溶融状態あるいは溶液状態では重合度 (n) の1/2乗に比例した広がりを持つので、この状態から伸び切り鎖になるには $n^{1/2}$ 倍に引き延ばさなくてはならない。通常は、適当な長さで折り畳まれた状態で結晶を形成するので、安定相よりも高いエネルギー状態の準安定状態になる。このような結晶を昇温測定すると、より安定な準安定状態へと変化するので、高分子の融解現象は複雑になる。比較的分子量の小さい高分子では、高圧下での結晶化やせん断応力下での結晶化によって、伸び切り鎖結晶を形成する。伸び切り鎖結晶の融解温度は折り畳み鎖結晶よりも高いが、結晶化条件に依存するため準安定状態である。

(東京都立大学 吉田博久)