

等温稀釈型蒸気圧測定装置

溶液の熱力学量の測定において蒸気圧測定は過剰自由エネルギーを求める手段として広く行なわれている。これまでに高精度の測定値を得ることを目的とした蒸気圧測定装置が多数提案されているが、現在よく用いられているのは全圧測定型のものであり、Scatchard¹⁾、McGlashan²⁾、Marsh³⁾、Benson⁴⁾らの試作装置が代表的なものである。例えば Scatchard らの装置では金属ベローズ製のスルマノメータ及び主マノメータを用いて 263–393 K の温度範囲で約 2 Pa (0.01~0.02 mmHg) の精度で測定が可能であり、精度の高い測定を行なうことは必ずしも難しいことではない。しかしこれらの装置はいずれも batch 式のものであり能率が悪く、我々の試作した Prausnitz タイプの装置においても一つの溶液系のみ全組成範囲での測定には約 1 月を要し研究上の難点となっている。即ち蒸気圧測定においては、混合熱測定において稀釈型やフロー型の熱量計が、混合体積測定においてディラトメータが開発される以前の状況にあるわけで連続測定の可能な装置の開発が重要な課題となっている。

最近この点に注目した Van Ness と Gibbs⁵⁾、Murray と Martin⁶⁾ によって連続稀釈型の装置が相次いで試作された。これらの装置の特徴は、連続測定が可能のように既知量の脱気純成分を測定セルに導入し既知組成の試料を調製する方法にある。ここではこの導入方法を中心に彼等の装置を紹介する。

Van Ness の装置は 273–350 K の温度範囲で蒸気圧を水晶スパイラルゲージを用いて測定するもので温度制御は ± 0.006 K 以内、測定温度の絶対精度は ± 0.01 K である。試料は Dunlop⁷⁾ の方法で脱気され図 1 に示したような 2 本の注入器によって導入される。この注入器は 0.01 cm^3 単位で定量的に移すことができる液計量ポンプであり、ニードルバルブ I は導入の際に空隙が生じないようにするためのものである。その他装置の細部及び操作の概略は図に付した各部の説明から明らかであろう。

原報には装置の検定としてエタノール + n-ヘプタン系の蒸気圧を 303.15 K で測定し文献値⁸⁾と比較しているが平均偏差は 0.3% 以下であり一致は良好であったと報告されている。しかし生データは示されておらず又その後もこの装置を用いた報告はないようなので測定精度に言及することは避けるが、測定が 1 日で可能であるこ

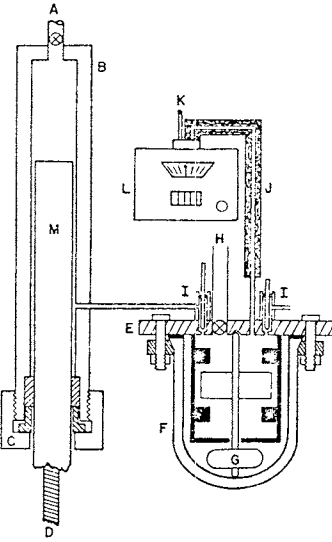


図 1 Van Ness らの蒸気圧測定装置

- | | |
|----------------------------------|--------------|
| A 脱ガス容器へ | G スターラー |
| B ピストン注入器 (100 cm ³) | H 真空系へ |
| C パッキングナット | I ニードルバルブ |
| D スクリュー | J 凝縮防止用加熱系 |
| E 金属製セル蓋 | L 水晶スパイラルゲージ |
| F ガラス製容器 (100 cm ³) | M ピストン |

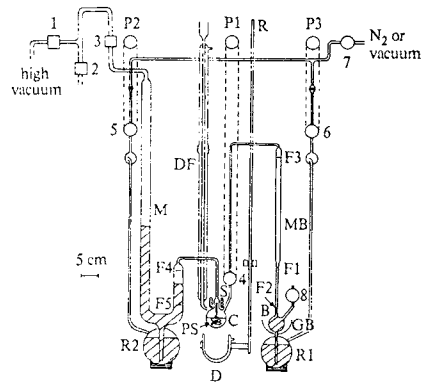


図 2 Martin らの蒸気圧測定装置

- | | |
|---------|--------------------------------|
| M | cut-off マノメータ |
| C | セル (50 cm ³) |
| PS, S | 白金コイルスターラー及びフレノイド |
| □ (1~3) | 12.7mm Nupro ステンレス・スチール製ベロウバルブ |
| ○ (4~8) | 6.35mm // |
| P1~P3 | ブリーク (バルブ 4~6 の閉閉用) |
| R1, R2 | 水銀溜 |
| D, DF | デュワー及びデュワー漏斗 |
| MB | ビュレット |
| GB | ガラス・ボール |

とを考えればやはり注目すべき装置であろう。

Murray 等の装置 (図 2) では試料導入は水銀ビュレット MB と cut-off マノメータ M によって行なわれる。ビュレットは容量約 18 cm³ のもので内径 4 mm と 8 mm の 2 つの部分からできておりその下端は水銀溜 R 1 及び脱気試料の導入口になるバルブ 8 に接続されている。マノメータ M は内径 20 mm でやはり水銀溜 R 2 に接続されている。二つの水銀溜は真空系または窒素源に適宜接続され、ビュレット内の水銀面を移動させたりマノメータの cut-off に利用される。実際には Dunlop の方法で脱気された第一成分の既知量が入っているアンプルをバルブ 2 に接続し蒸留によってセルに導入した後マノメータで cut する。次に第二成分をバルブ 8 よりビュレット内にセットし水銀面を上昇させることにより逐次セルに導入し稀釈しつつ測定する。測定には脱気操作も含めて通常 5 ~ 6 日で充分である。

測定は *n*-ヘキサン+ベンゼン系について 298.15 K でおこなわれた。温度は ± 0.002 K 以内に制御され、測定温度の絶対精度は ± 0.003 K であった。又組成及び蒸気圧の精度はそれぞれモル分率で ± 0.0002, ± 4 Pa (~ 0.03 mmHg) 以下であった。測定精度の面からみてもこの装置は前記 batch 式装置と同程度であると思われる、今後データ集積の面から意義を有するものと思われる。

参考文献

- 1) G. Scatchard, G. M. Wilson, F. G. Satkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 125 (1964).
- 2) M. L. McGlashan, A. G. Williamson, *Trans. Faraday Soc.* 57, 588 (1961).
- 3) K. N. Marsh, *ibid.* 64, 883 (1968).
- 4) J. Singh, G. C. Benson, *Can. J. Chem.* 46, 1249 (1968).
- 5) R. E. Gibbs, H. C. Van Ness, *I & EC Fundamentals* 11, 410 (1972).
- 6) R. S. Murray, M. L. Martin, *J. Chem. Thermodynamics* 7, 839 (1975).
- 7) T. N. Bell, E. L. Cussler, K. R. Harris, C. N. Pepela, P. J. Dunlop, *J. Phys. Chem.* 72, 4693 (1968).
- 8) H. C. Van Ness, C. A. Soczek, N. K. Kochar, *J. Chem. Eng. Data* 12, 346 (1967).

(阿部純一)

核酸および核酸モデル物質の カチオンとの相互作用

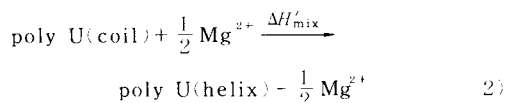
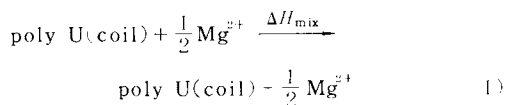
デオキシリボ核酸 (DNA), そのモデル分子である合成ポリヌクレオチド, あるいは合成ホリベプチドなどの変性 (helix-coil 転移) の熱量測定に関しては, 1969 年発行の *Biochemical Microcalorimetry*¹⁾ にその詳細が記

載されているが, 最近特に目につくのが上述の生体高分子とカチオン間の相互作用に関する論文である。非常に興味あるので, これらの相互作用の熱測定について二, 三紹介しよう。

i) 転移熱の評価

合成ポリヌクレオチドのポリウラシル酸 (poly U) は低温で, しかも一価カチオン中では二本鎖 helix 構造を形成し, この構造は Mg²⁺, スペルミンなどの二価, あるいは多価カチオン中では, より安定になる。この二価, あるいは多価カチオンと poly U の混合熱を測定し, その相互作用より, poly U の転移熱をつぎのような方法^{2,3)} で評価している。

まず, Mg²⁺-poly U 系の混合熱を種々の温度で測定し, 15°C 以上では coil, 低温側では helix として存在し, つぎの反応を考えている。



この反応 (1), (2) の混合熱ともに吸熱で, それらの差 ($\Delta H_{\text{mix}} - \Delta H'_{\text{mix}}$) を helix-coil 転移熱とし, $6.3 \pm 0.2 \text{ kcal}(\text{mol of base pair})^{-1}$ を評価している²⁾。

一方, スペルミンにより poly U の helix 構造が形成されることから, poly U-スペルミン系の混合熱を測定し, poly U の coil-helix 転移熱 - 5.2 kcal を評価している。

これらの両者の取り扱いで評価された転移熱の絶対値は異なる。この違いは前者では poly U-helix) - Mg²⁺ と poly U(coil) - Mg²⁺ の相互作用エネルギーを同一としており, また後者では poly U-スペルミン間の相互作用エネルギーを無視していることに起因するものと思われる。

ii) Mg²⁺ との相互作用エネルギー

Mg²⁺ は DNA の helix 構造を安定化させ, しかも他のアルカリ金属よりもその効果が大きい。この Mg²⁺ による DNA の helix 構造の安定化は DNA の主鎖のリン酸基との相互作用によると考えられており, その相互作用のエネルギーは + 350 kcal/DNA P) と評価している⁴⁾。Mg²⁺-DNA 間の相互作用は吸熱にもかかわらず, helix 構造を安定化させるのは, Mg²⁺-DNA の相互作用が主にエントロピーの寄与によるものと考えられている。

一方, 合成ポリヌクレオチドと Mg²⁺ との相互作用エネルギーを Na⁺ の存在中で評価している⁵⁾。この場合

Mg^{2+} 濃度とホリマーとの混合熱は、ホリマーへの Mg^{2+} の結合量 θ (= binding $Mg^{2+}/nucleotide$) に依存し、 θ の三次関数として解析されている。その結果、 $\theta=0$ での Mg^{2+} との結合エネルギー。主に主鎖のリン酸基との相互作用は、poly U, poly (A+U), poly (A+2U) の場合には、2~3 kcal/mol of Mg^{2+} , poly A の場合には -2~-3 kcal の結果を得ている。poly A と poly U などの他のホリマーとの熱量の違いについて、poly A は主鎖のリン酸基と Mg^{2+} の相互作用の他に poly A の塩基間のスタッキングによる寄与を考え、前者の結合エネルギーは他のホリマーと同様に吸熱で後者のエネルギーは発熱とし、前者より後者の寄与が大きいとして poly A の発熱を説明している。

iii) poly-L-lysine との相互作用

DNA と poly-L-lysine 間の相互作用は Ross³⁾ によって -300 cal (DNA (P))⁻¹, Giancotti⁴⁾ の測定では吸熱とまったく異なった結果を報告している。この違いについて、Giancotti らは CD スペクトルの結果より、実験条件の違いにより DNA-ホリリジン複合体の形成が異なると考えている。また正の熱量は Mg^{2+} と DNA 間の相互作用と同様に、DNA のリン酸基とホリリジンの側鎖のカチオンとの相互作用によるもので、それぞれに水和していた水分子の減少によってエントロピー的に安

定になることから DNA-ホリリジン複合体が形成されると考えている。

以上、混合熱の手段より、DNA、合成ホリスクレオチドとカチオン間の相互作用に関する論文を紹介したが、主鎖のリン酸基とカチオン間の相互作用エネルギーは吸熱で、複合体の形成は主にエントロピーの寄与によるものと考えられている。しかし、測定された混合熱には、混合の前後によるリン酸基間の静電的な効果、あるいは溶媒としての水の効果などが考えられ、これらを考慮したうえで、リン酸基とカチオン間の相互作用エネルギーを評価する必要があるように思われる。

参考文献

- 1) T. Ackermann in "Biochemical Microcalorimetry" H. D. Brown Ed., Academic Press, New York & London 1969 p121-148
- 2) M. Heineck, D. Bode, U. Schernau, *Biopolymers* 13, 227 (1974)
- 3) P. D. Ross, R. L. Scruggs, *Biopolymers* 13, 417 (1974)
- 4) P. D. Ross, J. T. Shapiro, *Biopolymers* 13, 415 (1974)
- 5) H. Krakauer, *Biopolymers* 11, 811 (1973)
- 6) V. Giancotti, A. Cesaro, V. Creschezi, *Biopolymers* 14, 675 (1975)

(馬場義博, 影本彰弘)

熱・温度測定と熱分析 1975年版 定価 2300円, 会員特価 2000円(送料 115円)

[熱測定討論会10周年記念号]

I. 低温比熱の研究の成長

(東北大名誉教授) 神田英藏

II. 移動研究 (Moving Investigations) 熱天秤分析 50年間の雑感 (日本鉱業顧問 荻藤平吉)

III. 工業分析と温度測定 (東大名譽教授 宗宮尚行)

IV. Biothermochemistryへの日本人の寄与 (東大名譽教授 田宮 博)

1. The Thermal Properties of Coordination Compounds (Houston大) W. W. Wendlandt

2. Recent Research in Chemical Thermodynamics (Lethbridge大) L. G. Hepler

3. 酵素の構造転移の熱測定 (群馬大) 滝沢俊治

4. 結晶性高分子の熱的性質 (東工大) 河合 徹

5. 反応熱測定の最近の進歩 (阪大) 崎山 稔

6. 熱分析によるアルミニウム合金の時効析出の研究 (東北大) 平野賢一

(株) 科学技術社 〒113 東京都文京区湯島 1-5-31 第一金森ビル (03-815-8163)