

## A02 実在モデル系としての球形分子会合体からなる液体のガラス転移

筑波大学数理物質系 齋藤一弥  
筑波大学数理物質系 山村泰久  
筑波大学数理物質系 菱田真史

### 1. 会合性液体のガラス転移研究とそのための物質開発・基礎物性検討

ガラスのマイクロ構造や発現メカニズムは依然として未解明な部分が多い。理論あるいは計算機実験の対象とするモデル系は、多くの場合、単純な分子（粒子）からなる系であり、その一方で、実験的な研究はガラス転移の実現しやすさのため複雑な（「いびつな」）形をもつ低分子液体を対象とすることが必然的に多くなる。このため、実験と理論モデルの比較には種々の困難がある。

そこで本研究では球形の会合体を選択的に形成する分子液体<sup>1-3)</sup>の（理論モデルと比較するための）実在モデルとしての可能性を探究している。とくに DCHM（図 1,  $R = H$ ）に注目している。

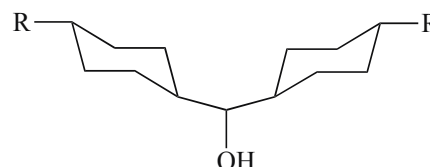


図 1. DCHM 誘導体の分子構造

#### 1. 1 DCHM 会合体の形状

DCHM は水酸基周辺の立体障害のため選択的に四量体を形成する。<sup>1,2)</sup> この四量体が実際に球状であることを確認した。現実（実験的に）得ることが可能な量として X 線散乱における平均分子形状因子  $|f(q)| = \langle I(q) \rangle_{\text{ave}}^{1/2}$  の計算値を図 2 に示す。この量は非負の量の四量体の配向平均であるためどの方向への散乱においても同じ大きさに見えなければ特徴的な構造を示さない。図 2 の「平均」は半径 6.5 Å の球の散乱強度と良く対応していることから、DCHM 四量体は良い近似で球状といえる。今後、液体構造の解明を予定している。

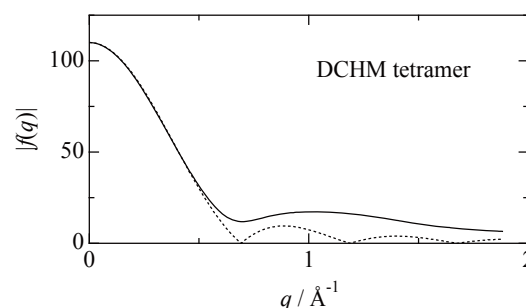


図 2. DCHM 四量体（実線）と半径 6.5 Å の球の形状因子

#### 1. 2 アルキル置換 DCHM の合成と物性検討の開始

DCHM 分子の最外縁部の  $R$  をアルキル基で置換すれば、球状会合体<sup>1,2)</sup>の外側にアルキルブラシの生えた会合体を作ることができると考えられる。とくに、異なる長さのアルキル鎖のはえた球状 4 量体を手にすることができれば、粒子間相互作用の系統的变化に伴うガラス転移挙動の変化を実験的に（実際の物質で）観測できると予想される。そこで、合成化学者の協力を得ながら合成に取り組み、合成法を確立した。昨年度の  $R = C_4H_9-$ の化合物（BBCHM）に続き、 $R = C_6H_{13}-$ の化合物（BHCHM）について少量ながら合成に成功した。今後、分子構造と基礎物性の確認を経て液体中の会合状態の解明を済ませてから、動的物性

測定へと研究を展開する計画である。なお、アルキル置換 DCHM の合成には市川淳士氏、藤田健志氏（いずれも筑波大学）の協力を得た。

### 1. 3 BBCHM の固相間転移

赤外スペクトルは、BBCHM が結晶中で過不足無く水素結合していることを示した。低温における結晶構造解析の結果、期待通り結晶は四量体からなると考えられた。ブチル基の配座に乱れが検出されたので、結晶物性を調べたところ、低温（約 152 K）において興味深い固相間転移を示した。低温相（ $Z = 20$ ）は単位格子が室温相（ $Z = 4$ ）の 5 倍の体積を持つ超周期構造であった。格子ベクトルの向きが変化しているにも関わらず、この相転移を引き起こすには構造変調波が 1 種類で足りるという特殊性をもっている。断熱法熱容量測定を行ったところ、152 K の相転移は低温側に熱異常の裾を持つものの一次転移であった（ $\Delta_{\text{trs}}S \approx 7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ）。これは、相転移を駆動する構造変調波の波数ベクトルがランダウの相転移論におけるリフシツ条件へ適合しないという事実から予想される結果と整合している。より低温に別の高次の相転移の存在を示唆する熱容量の温度依存性が認められたので現在検討中である。また、150 K 以上の固相の熱容量には水素結合の切断<sup>4)</sup>あるいはブチル基の配座乱れに関係すると思われる温度依存性が見出された。現在、融点に向けた測定を継続中である。なお、結晶構造解析には齋藤英樹氏（埼玉大学）の協力を得た。

### 2. アルカン置換脂質二重膜の相転移と相分離

脂質膜に含まれる様々な分子が膜物性にどのような影響を与えるかを検討している。膜内分子として一般的なコレステロールとは対照的に、アルカンが膜内の構造秩序を強め、分子の充填を密にすることを見出した。<sup>5)</sup> また、この構造化により膜が硬化し、固液相分離したベシクルは特徴的な形状をとる（図 3）。<sup>6)</sup>

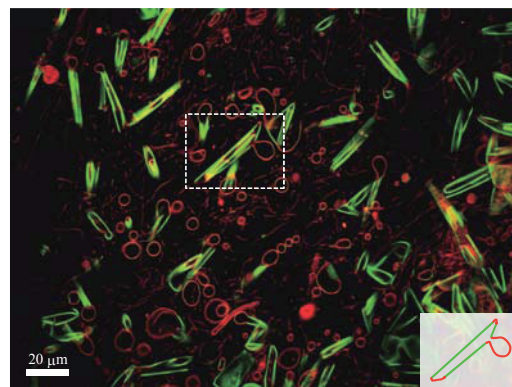


図 3. DPPC, DOPC, テトラデカン混合ベシクルの相分離の様子

#### 参考文献：

- (1) Y. Suzuki, Y. Yamamura, M. Sumita & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10077 (2009).
- (2) Y. Yamamura, Y. Suzuki, M. Sumita & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 3938 (2012).
- (3) S. Nagatomo, M. Nobuhira, Y. Yamamura, M. Sumita & K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 569 (2013).
- (4) Y. Yamamura, H. Saitoh, M. Sumita & K. Saito, *J. Phys.: Cond. Matter*, **19**, 176219 (2007).
- (5) M. Hishida, A. Endo, K. Nakazawa, Y. Yamamura & K. Saito, *Chem. Phys. Lipids*, **188**, 61 (2015).
- (6) M. Hishida, R. Yanagisawa, H. Usuda, Y. Yamamura & K. Saito, *J. Chem. Phys.*, in press.