

有機溶媒の固体物性とクライオ電子顕微鏡への応用

(海洋機構¹) ○岡田 賢¹

Properties of solidified organic solvents and their application to cryo-electron microscopy (¹*Institute for Extra-cutting-edge Science and Technology Avant-garde Research (X-star), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology*) ○Satoshi Okada¹

Physical properties of organic solvents are one of the most fundamental data in chemistry that governs dissolution and dispersion. The relationship between nanostructure and property are of interest of dispersion systems such as fuel cells, inks, and pharmaceuticals. Cryo-electron microscopy (cryo-EM) is one of the methods to observe snapshots of the dispersed state, which was developed for aqueous systems. Amorphous freezing of water and keeping the amorphous phase are the keys of the cryo-EM imaging. However, when expanding cryo-EM to organic solvents, the lack of their solid-state properties hampers the imaging and image interpretation.

Here I report the triple point, crystallinity, and sublimation rate of organic solvents by theoretical extrapolation of phase diagram and measurement. Triple point pressure determines the possibility of solvent sublimation and was calculated by extrapolating liquid vapor pressure to its melting point. Density was measured using a pycnometer in liquid nitrogen, and its deviation from the extrapolated liquid density implies the amorphousness. The sublimation rate was calculated from the sublimation enthalpy and the extrapolated density, and the value matched with that measured by cryo-EM movies. Scope and limitations of the organic solvents in solid state were deduced from the calculated/ measured properties.

Keywords : *Cryo-electron microscopy; Sublimation; Organic solvent; Phase diagram*

有機溶媒物性は化学反応の基礎であり、分子の溶解や粒子の分散特性を支配する。分散系は、燃料電池やインク等で幅広く応用され、液中のミクロな分散構造と物性の相関が研究されている。クライオ電子顕微鏡はミクロ分散構造を観察する一つの手法であり、無氷晶凍結状態を維持することで生物等の水系試料の観察が行える。しかし、クライオ電顕を有機溶媒分散系に応用しようとする、有機溶媒の固体物性の多くが未知なため、観察可否やアーティファクトの有無などが不明という問題があった。

本研究では、クライオ電顕に関わる有機溶媒の固体物性として三重点、凍結状態、昇華速度を挙げ、それぞれ計算ないし実測に基づき推定した。75種の溶媒に対し温度—圧力相図と昇華速度—温度図を計算し、クライオ電顕動画から測定した5種の溶媒の昇華速度と比較して計算値が概ね正しいことを確認した。また、50種の有機溶媒に対し、液体窒素に滴下した際の固相密度を測定し、液相密度の外挿との比較により結晶性を推定した。その結果、構造可視化に使われる昇華エッチングが使えないアルコール類等の存在、1日以上かかる長距離輸送に不適当な溶媒、固体密度が液体密度より最大30%程度増加することに由来する微細構造の発生などを見出した。本研究は一般の有機液体の長期保存についても拡張可能であり、混合系の場合はさらに凍結要件が厳しくなる。本研究は科研費23K13211の支援を受けた。