

アルギン酸塩中の水分子のダイナミクス

(金沢大院・自然) ○石田 靖子, 水野 元博

【序】

アルギン酸はD-マンヌロン酸とL-グルロン酸からなる高分子で、生体親和性材料として知られている (Fig.1)。アルギン酸は金属イオンを取り込むと錯体を形成するが、その性質は中心金属イオンの種類とその価数により大きく異なる。金属イオンが1価のとき、アルギン酸塩はゾル状で水溶性である。それに対し、2価の金属イオンが取り込まれたときは、アルギン酸イオンはその金属イオンによって架橋される。そのため、アルギン酸イオン同士が密になりアルギン酸塩は水に不溶なゲル状になる。また、アルギン酸塩中の水分子の量によって、ゲルの硬度は変化し、水分子の運動性がアルギン酸塩の物性に大きく関与していることが予想される。本研究では、固体 ^2H NMRを用いて水分子の量および中心金属が異なるアルギン酸塩中の水分子のダイナミクスを調べた。

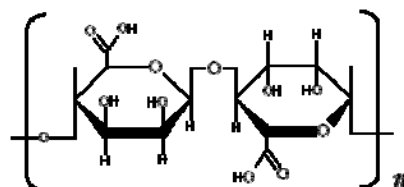


Fig.1 アルギン酸

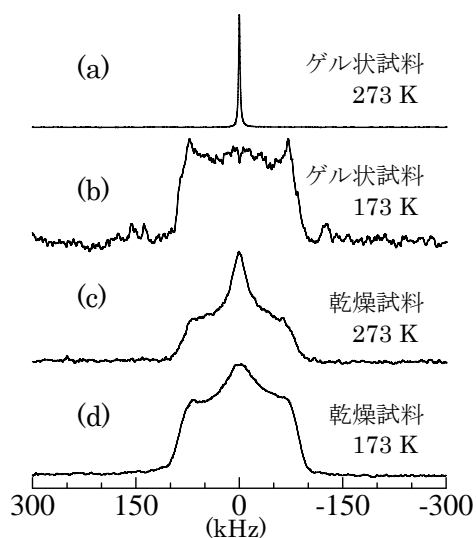
【実験】

本研究では、中心金属が Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} のアルギン酸塩(以下、Alg-M)を用いた。Alg-Naは重水で溶解し、軽水と置換したものを乾燥させて試料とした。Alg-Caは CaCl_2 重水溶液中にAlg-Na重水溶液を滴下し、1日 CaCl_2 重水溶液の中に浸したゲル状試料を得た。同様の手法で、Alg-Pb, Niのゲル状試料を得た。また、ゲル状のAlg-Pbを乾燥したのも試料とした。固体 ^2H NMRの測定はChemagnetics CMX-300分光器を用い、共鳴周波数45.818 MHzで行った。パルス系列はAlg-Na, Ca, Pbについては四極子エコー法、Alg-Niについては常磁性相互作用による歪みを取り除くためエキソサイクル四極子エコー法を用いた。スピン-格子緩和時間(T_1)の測定は反転回復法を用い、繰返し時間10 sで行った。

【結果・考察】

[水分子の量が異なる Alg-M]

Alg-Pbについて、水分子を多く含むゲル状試料と乾燥試料の ^2H NMRスペクトルをFig.2に示す。273 Kでは、ゲル状試料(Fig.2(a))は0 kHz付近にシャープなスペクトルしか見られなかったが、乾燥試料(Fig.2(c))は0 kHz付近のスペクトルと共に、線幅が約200 kHzのブロードなスペクトルが観測された。また、0 kHz付近のスペクトルはゲル状試料に比べてブロードになっている。ゲル状試料中の水分子は自由に動き回っているが、乾燥試料中の水分子は高温でも運動が束縛されていることがわかる。173 Kでは、ゲル状試料(Fig.2(b))はブロードなスペクトルだけとなったが、乾燥試料(Fig.2(d))は0 kHz付近のスペクトルは消えず、全体的にブロードなスペクトルとなった。よって、Alg-M中の水分子は、試料中の水分子の量によって運動が大きく異なることがわかった。

Fig.2 水分子の量が異なるAlg-Pbの ^2H NMRスペクトル

[Alg-Mの²H NMRスペクトルの繰返し時間依存性]

²H NMRの T_1 が異なる水分子の運動を観測するために、ゲル状Alg-Caの 203 Kでの²H NMRスペクトルの繰返し時間依存性を測定した。Fig.3(a)は実測スペクトルであり、Fig.3(b)は分子ダイナミクスと緩和現象を取り入れたシミュレーションである。繰返し時間 1.0 s, 10 sでは 0 kHz付近にシャープなスペクトルが得られたが、500 sではブロードなスペクトルのみとなった。また、シミュレーションより分子運動の速さによる存在比が得られた。このことより、Alg-Ca中の水分子は 3 種類の環境に存在し、それぞれの水分子の運動性は大きく異なっていることがわかる。Alg-Ca中の比較的パッキングが密になっているところに存在する水分子は、運動が束縛されているが、パッキングが緩やかなところに存在する水分子は自由に動きまわることができると考えられる。

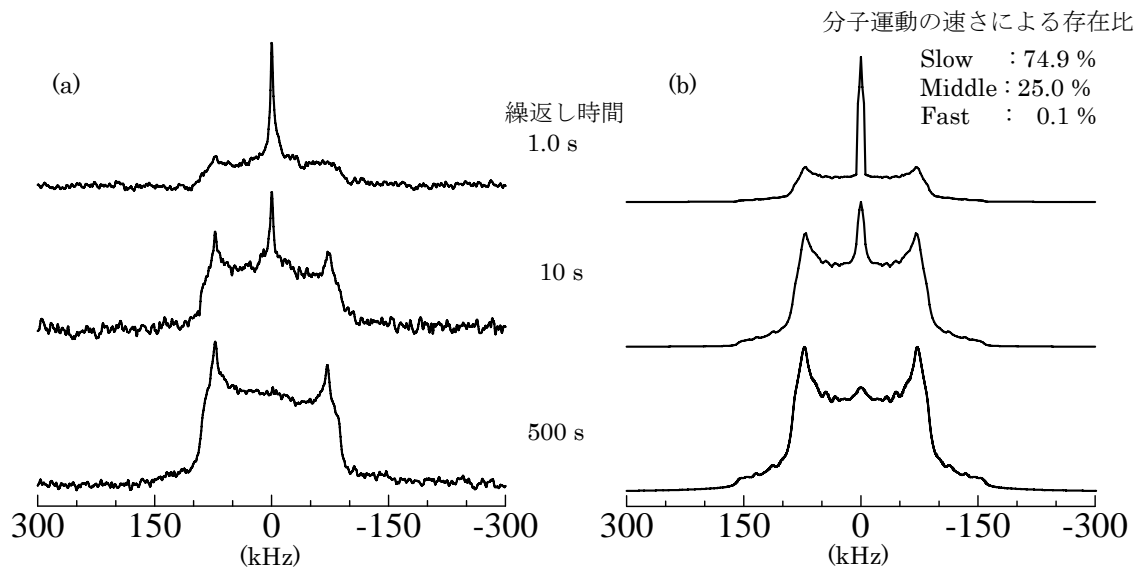


Fig.3 203 Kでのゲル状Alg-Caの²H NMRスペクトルの繰返し時間依存性
(a)実測スペクトル, (b)シミュレーション

[中心金属が異なるAlg-Mの T_1 の温度依存性]

T_1 測定において、磁化の回復は単一の指数関数では表すことができず、2成分に分けることができた。 T_1 が短い成分 I は、0 kHz付近のシャープなスペクトルに対応し、 T_1 が長い成分 II はブロードなスペクトルに対応することがわかった。Alg-Naの T_1 の温度変化をFig.4に示す。両成分とも顕著な温度依存性が見られた。Alg-Ca, Pb, Niのゲル状試料についても同様に2成分の T_1 の温度変化が観測された。 T_1 の温度変化より得られた活性化エネルギーはAlg-Na(成分 I 6.3 kJ/mol, 成分 II 4.8 kJ/mol), Alg-Ca(成分 I 33 kJ/mol), Alg-Pb(成分 I 27 kJ/mol)であった。今回の測定では、繰返し時間を 10 sとしたため、それ以上に長いAlg-Ca, Pbの成分 IIの T_1 は測定することができなかった。また、Alg-Niの T_1 は顕著な温度依存性が見られず、常磁性緩和で支配されていると考えられる。Alg-NaとAlg-CaおよびPbを比較すると、中心金属が 2 価のアルギン酸塩の方が活性化エネルギーは大きく、より水分子の運動が束縛されていることがわかる。

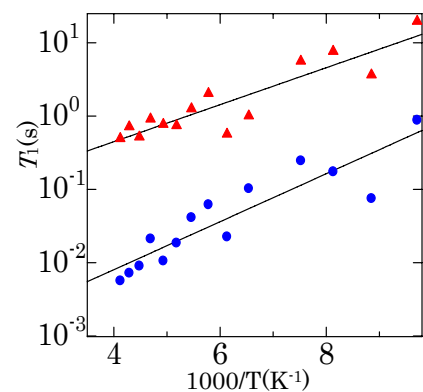


Fig.4 Alg-Naの²H NMR T_1 の温度依存性
(●成分 I ▲成分 II)