

3P037

## <sup>27</sup>Al NMR による アルギン酸アルミニウムゲルの架橋構造の研究

(金沢大院・自然<sup>1</sup>, 金沢大・理工<sup>2</sup>) ○熊谷 翼秀<sup>1</sup>, 西川 啓太<sup>2</sup>, 大橋 竜太郎<sup>1</sup>, 水野 元博<sup>1</sup>

### 【序】

ゲルは生体組織の多くを構成する興味深い物質であり、食品や衛生用品などにも利用されているが、その基礎的理解にはまだ不十分な点が多い。ゲルは分子鎖の物理的な凝集や化学結合によって作りだされた無限長の分子鎖による網目構造を持ち、その網目構造の中に水などの媒体が取り込まれている。我々は、媒体が分子鎖に及ぼす影響について注目し、アルギン酸アルミニウムゲルについて研究した。

生体親和性材料であるアルギン酸は近年注目を浴びている。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。アルギン酸の 1 価金属塩は水溶性で高粘性のゾルである。それに対して、多価金属塩は水に不溶なゲルである。ゲルとなるのは、多価の金属イオンが取り込まれると、アルギン酸のカルボキシル基間で金属イオンと架橋結合をすることで分子鎖の網目構造を形成するためである。

本研究では金属イオンとしてアルミニウムを使い、水和量の異なるアルギン酸アルミニウム (Alg-Al) の <sup>27</sup>Al NMR を測定することで架橋部分の静的・動的構造と水和量との関係を調べた。

<sup>27</sup>Al は核スピンの 5/2 の核であるため、その NMR スペクトルは四極子相互作用によりブロードになる。しかし、その核付近で運動が起こると四極子相互作用が平均化され NMR スペクトルはシャープになる。そのため、<sup>27</sup>Al NMR スペクトルから架橋付近のダイナミクスについての情報が得られる。また、<sup>27</sup>Al NMR スペクトルの化学シフトから、アルミニウムへの酸素の配位数がわかる。

### 【実験】

<sup>27</sup>Al NMR 測定は JEOL ECA300 分光器を使い、共鳴周波数 76.86 MHz で行なった。化学シフトの基準には、1M 硝酸アルミニウム水溶液の <sup>27</sup>Al の共鳴を 0 ppm として用いた。四つの水和量の異なる Alg-Al (93 wt%, 72 wt%, 20 wt%, 13 wt%) を調整し、それぞれの <sup>27</sup>Al NMR 測定を 298 K で 1 pulse 法で行なった。そして、実験で得たスペクトルを DMfit を用いてフィッティングした<sup>[1]</sup>。また、93 wt% の Alg-Al の 123 K, 223 K, 298 K での <sup>27</sup>Al NMR 測定を半整数の核スピン用の四極子エコー法で行なった<sup>[2]</sup>。

### 【結果と考察】

1 pulse 法で測定した、水和量の異なる Alg-Al の <sup>27</sup>Al NMR スペクトルとそのシミュレーションを図 1(a)に示す。ローレンツ曲線を使って、実測スペクトルを線幅が約 10 ppm の非常にシャープな成分と、約 100 ppm のややブロードな成分の二つでフィッティングした。図 1(b)は各成分のシミュレーションスペクトルである。シャープな成分はゲルの水和量が小さくなるにつれて減少していき、その一方でブロードな成分は増加していく。このことから、Alg-Al ゲルは不均一構造をとっ

ており、水を豊富に含んでいる部分と水をあまり含んでいない部分があると考えた。シャープな成分は水を豊富に含んでいる領域に帰属され、ブロードな成分は水をあまり含んでいない領域に帰属される。そして、水を豊富に含んでいる領域は架橋付近の運動性が高いが、水をあまり含んでいない部分の架橋付近の運動は束縛されていることがわかる。また、両ピークとも化学シフトはほぼ 0 ppm であり、アルミには酸素が六配位していることが示唆された。

半整数の核スピン用の四極子エコー法で測定した、水和量が 93 wt% の Alg-Al の 123 K, 223 K, 298 K の  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルを図 2 に示す。図 2(a) はスペクトルのシャープな成分を強調して表示したもので、図 2(b) はスペクトルのブロードな成分を強調して表示したものである。223 K のスペクトルは線幅が約 100 ppm のピークのみになっているが、これは、ゲル中の水が凍って架橋付近の運動が束縛されたためだと考えられる。123 K のスペクトルでは線幅が約 2000 ppm のスペクトルが出てきており、架橋付近の運動がさらに強く束縛されていることがわかる。

### 【結論】

Alg-Al ゲルは不均一構造をとっており、水を豊富に含んでいる領域と水をあまり含んでいない領域がある。また、ゲル中の水を失うことと、ゲル中の水が凍ることは架橋付近の運動を束縛する要因になる。

### 【参考文献】

- [1] D. Massiot et al. *Magn. Reson. Chem.* **40**, 70(2002).  
 [2] P. R. Bodart et al. *Mol. Phys.*, **98**, 1545(2000).

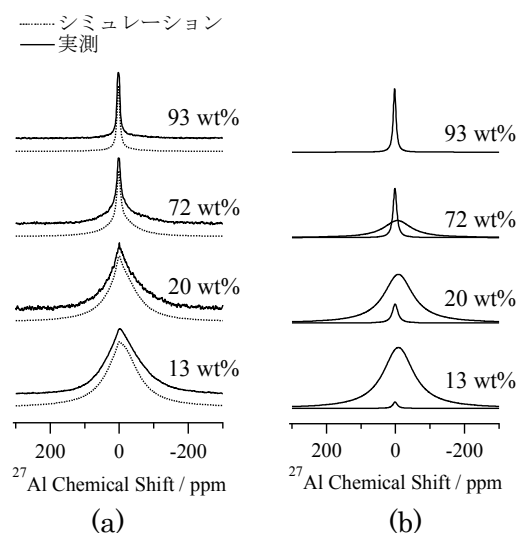


図 1  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルの水和量変化 (a)の実線は実測スペクトル、点線はシミュレーションである。(b)はシミュレーションに用いた各成分のスペクトルである。

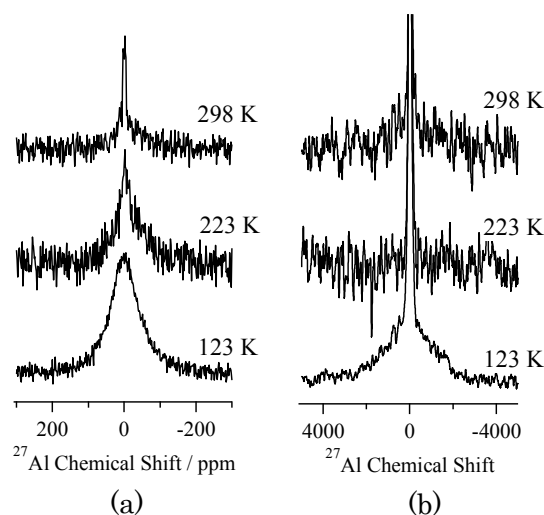


図 2  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルの温度変化 (a)はシャープな成分を強調した表示、(b)はブロードな成分を強調した表示である。