

## 2P054

アルギン酸-イミダゾール複合体の分子ダイナミクスとプロトン伝導性  
(金沢大院・自然) ○近井琢磨, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博

### Molecular Dynamics and Proton Conductivity in Alginate-Imidazole Composite

( Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ. )

○Takuma Chikai, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

#### 【序】

高分子とイミダゾールの複合体で、高いプロトン伝導性をもつ膜が報告されている。その一つとして、生体高分子のアルギン酸 (AA) とイミダゾール (Im) 分子から成る複合体は無水の高プロトン伝導性膜になると期待されている。アルギン酸は安価なポリマーで、生物分解性と生体親和性といった特徴を持ち、AA-Im 複合体は環境にやさしい材料である。さらに、373 K 以上の高温で熱安定性を示す。AA-Im 複合体 (AA-*x*Im) のうち、アルギン酸が有する一つのカルボキシ基とイミダゾールのモル比が 1 : 2 となる複合体 (AA-2Im ; Fig. 1) では、400 K 付近で $\sim 10^{-3}$  S/cm の高いプロトン伝導性を示すことが報告されている<sup>[1]</sup>。

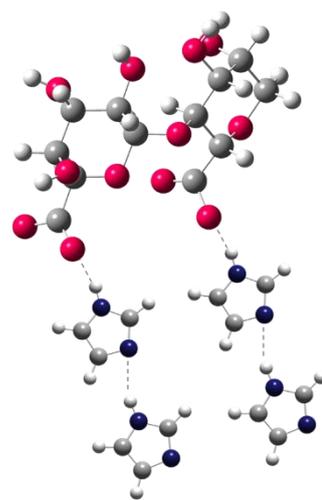


Fig.1. AA-2Im の分子構造.

AA-Im 複合体のプロトン伝導には、イミダゾールの再配向運動が関与していると思われ、その伝導機構は、水素結合を通して分子から隣接する分子にプロトンが移っていく Grotthuss 機構であると考えられている。しかし、プロトン移動に関する AA-Im 複合体の分子運動の詳細な情報は得られていない。

そこで、本研究では固体  $^2\text{H}$  NMR を用いて、AA-Im 複合体におけるイミダゾールの運動性を調べ、イミダゾールの分子運動とプロトン伝導との関係を明らかにすることを目的とした。

#### 【実験】

AA-*x*Im において  $x=1$  及び 2 となるように混合した試料 (AA-1Im , AA-2Im) について、電気伝導度を測定した。また、Im の炭素部分に結合した水素を重水素化した  $\text{Imd}_3$  について上記と同様に  $x=1$  及び 2 で混合した試料 (AA-1 $\text{Imd}_3$  , AA-2 $\text{Imd}_3$ ) について、固体  $^2\text{H}$  NMR の測定を行った。 $^2\text{H}$  NMR の測定は分光器 JEOL ECA-300 を用いて、共鳴周波数 45.282 MHz で行った。スペクトルは四極子エコー (QE) 法及び Quadrupolar Carr-Purcell Meiboom-Gill (QCPMG) 法で測定した。スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) の測定は飽和回復法と反転回復法を用いた。

#### 【結果と考察】

Fig.2 に AA-2Im における電気伝導度のアレニウスプロットを示す。AA-1Im の電気伝導度は 412 K で、 $10^{-6}$  S/cm の低い値であったのに対し、AA-2Im は 380 K 付近で、 $10^{-3}$  S/cm に近い値を示した。また、AA-2Im では、およそ 320 K 前後で温度変化の傾きが変化した。AA-2Im の電気伝導度の温

度変化から活性化エネルギーを見積もると、320 K より低温側と高温側で、それぞれ 55 kJ/mol と 17 kJ/mol であった。

Fig.3 に AA-2Imd<sub>3</sub> の QE <sup>2</sup>H NMR スペクトルの温度変化を示す。213 K 以下のスペクトルの線形より四極子結合定数  $e^2qQ/h$  と非対称パラメータ  $\eta$  はそれぞれ 180 kHz と 0.07 と見積もられた。253 K 以上では 0 kHz 付近にシャープな成分が観測された。温度上昇に伴いそのシャープな成分の強度は増大し、278 K でシャープな成分のみとなった。

223 K 付近の線形変化は、イミダゾール分子の面内における小角振動運動によるものと考えられる。223 K 付近の線形についてイミダゾールの小角振動を取り入れたシミュレーションを行い、 $k_{vib}$  はその速さを表す。 $10^3 \sim 10^4$  Hz の運動は、QCPMG 法によるスペクトル測定でより顕著に見られる。スペクトルシミュレーションより、253 K 以下の低温でイミダゾールは  $\theta = 10^\circ$  の小角振動運動をしていることがわかった。

一方で、253 K 以上の線形におけるシャープな成分は、イミダゾールに等方回転運動に近い運動が起こっていることを示している。中心のピークの線幅が広く、イミダゾールの運動に異方性が少し残っていることがわかる。253 K~273 K の線形変化は、イミダゾールの小角振動運動による成分(vib)と等方回転運動による成分(rot)の足し合わせで説明できる(Fig.4)。Fig.3 の赤線はシミュレーションの結果で、 $k_{rot}$  は等方回転運動の速さを表す。278 K 以上では、温度上昇に伴ってスペクトルの線幅が減少した。線幅から見積もった  $T_2$  の温度変化を Fig.5 に示す。およそ 320 K 前後で  $T_2$  の温度変化の傾きが変化した。これは、電気伝導度の結果とよく一致しており、320 K 前後でイミダゾールの運動性が変化したことがわかる。また、イミダゾールの等方回転運動が AA-Im 複合体における高プロトン伝導に関与していると予想される。AA-2Im の  $T_2$  の温度変化から活性化エネルギーを見積もると、320 K より低温側と高温側で、それぞれ 31 kJ/mol と 6.8 kJ/mol であった。 $T_2$  より見積もられた活性化エネルギーが電気伝導度による活性化エネルギーよりも低い値を示しているのは、NMR 測定ではイミダゾールの局所的な運動を観測しているのに対して、電気伝導度測定では長距離な範囲の運動を観測しているためと考えられる。

#### 【参考文献】

[1] M. Yamada, I. Honma, *Polymer* **45**, 8349 (2004).

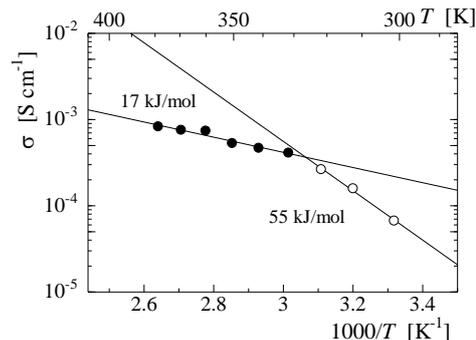


Fig.2. AA-2Im における電気伝導度のアレニウスプロット。

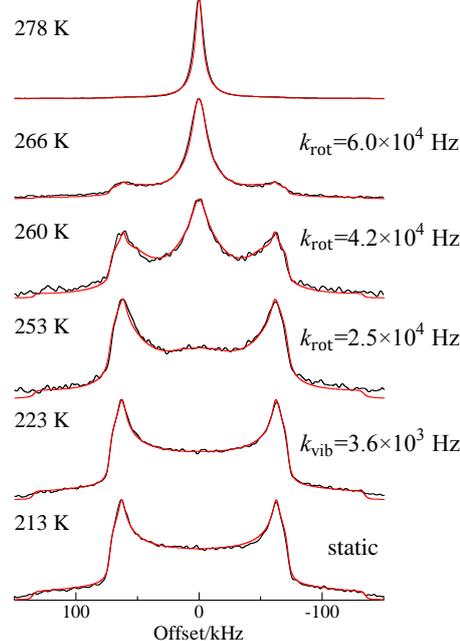


Fig.3. AA-2Imd<sub>3</sub> の QE <sup>2</sup>H NMR スペクトルの温度変化。実測(黒線)とそのシミュレーション(赤線)。

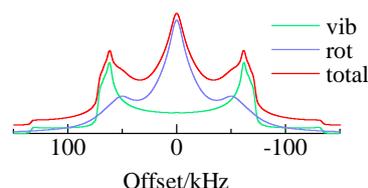


Fig.4. 260 K の QE スペクトルシミュレーション。

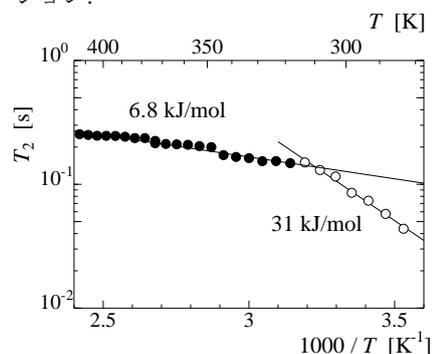


Fig.5. AA-2Imd<sub>3</sub> における  $T_2$  の温度変化。