

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 8 月 31 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21651044

研究課題名（和文） 一次元応力（メガ重力）を利用するナノ傾斜構造化の実現

研究課題名（英文） Formation of graded structures at nano-level by using ultra-strong gravity

研究代表者

伊原 博隆 (IHARA HIROTAKA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：10151648

研究成果の概要（和文）：

本研究課題は、新奇反応の開拓や機能材料を創造する新しい手法の開発・確立を目的として、極限環境場としてのメガGレベルの超重力場に着目し、各種モデル反応をデザインしながら有機反応やナノ傾斜構造化を実施した。

本報告では下記の三つの研究課題について成果報告を集録した。

- (1) 高分子電解質中でのアルカリ金属の選択的輸送現象の誘起と傾斜構造化の実現
- (2) 有機半導体の傾斜複合化
- (3) ラジカル付加反応における新奇立体選択の発掘

研究成果の概要（英文）：

In this study, we have attempted to utilize the ultra-strong gravity ( $10^6$  G level) as an unprecedented extreme circumstance for various organic reactions as well as selective sedimentation systems, with expecting creation of novel functional materials and discovery of new reaction systems.

This report summarizes the following three topics, and some of them have been already reported in journals:

1. Creation of functionally graded structures on alkali metal ions in polyelectrolyte polymers.
2. Realization of graded structures on p-n organic semiconductor composites.
3. Discovery of novel reaction system in radical addition reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	0	1,100,000
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,000,000	300,000	3,300,000

研究分野：複合新領域科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，ナノ構造科学

キーワード：超重力，傾斜構造，立体選択的反応

## 1. 背景

化学反応の制御や物質のナノ構造の制御方法として、超高压、超低温、超高温、超強磁場、微小重力場などの極限環境を利用した研究が進められている。物質に莫大なエネルギーを加えることによって、通常の状態では取り得ない化学量論比を実現したり、不安定な相を固体化させたり、ナノ構造制御に伴う膨大な負のエントロピー効果を克服することによって、付加価値の高い物質の創造に結びついている。

一方で、微小重力場の対局にある超重力場（本研究においてはメガGレベル）については、医療分野における遠心分離技術を除けば応用分野は限られており、特に化学反応やナノ構造制御に展開された例はほとんどない未開拓の分野である。重力場が高圧場と異なり一次元的な応力を与える特殊な環境場であるにもかかわらず未踏の科学となっている理由は、重力場における物理法則に関する理論が不十分であることや、長時間安定してメガGレベルの超重力場を発生させる装置の開発が十分でなかった事が理由に挙げられる。

このような背景の下、熊本大学では、衝撃・極限環境センターの真下らが中心となってジェットタービン型超遠心を用いる超重力場発生装置を開発することに成功した。同装置を用いることにより、一般的な超遠心機では得られないメガGレベルの超重力を長時間、恒温下で安定して得ることが可能となった。本研究は、極限環境場としての超重力場に焦点を置き、有機反応や機能材料創成のための手法としての応用を目指した。

## 2. 研究の目的と方法

本研究は、超重力場による原子レベルでの選択的沈降現象の誘起を利用した傾斜機能材料の創成および有機反応における新奇選択的反応の誘起を目指して、下記の三つの研究目標を掲げた

- (1) 高分子電解質中でのアルカリ金属の選択的輸送現象の誘起と傾斜構造化の実現
- (2) 有機半導体の傾斜複合化
- (3) ラジカル付加反応における新奇立体選択性の誘起

超重力場の作製には、ジェットタービン型超遠心機 (Fig. 1) を用いた。ステンレス製あるいはチタニア性遠沈管に試料を封入し、所

定の条件下で遠心処理したのち、遠沈管を切り取り、EPMA による元素分析あるいは各ポーションの NMR 分析等を実施した。

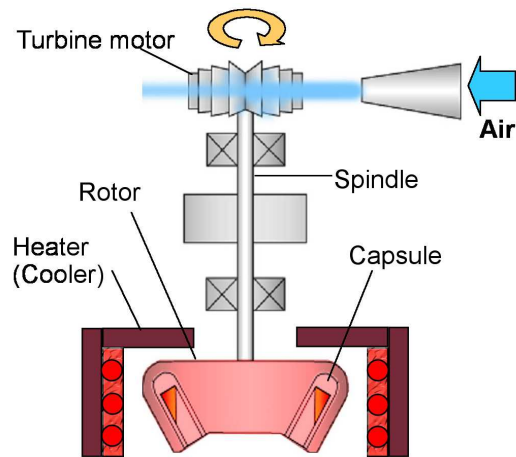


Fig. 1 Mega-gravity generator

## 3. 研究成果

### 3-1. 高分子電解質中でのアルカリ金属の選択的輸送現象の誘起と傾斜構造化の実現

本研究課題では、新奇機能材料を創製する新しい手法の開発・確立を目的として、ソフト材料とハード材料から継ぎ目なく組成傾斜させることによって生成する機能傾斜材料を作製することを目的とした。

具体的には、ポリアクリル酸とアルカリ金属によるイオン交換体の混合当量物を作製し、粉末レベルで十分に均質に混ぜた後、ステンレス遠沈管の中に封じ込め、所定時間、所定の重力場にさらした。得られたサンプルに対して遠沈管をダイヤモンドカッターで切断し、断面の EPMA 測定を実施した。Fig. 2 に示すように、重力方向に対して重い元素であるアルカリ金属イオンが選択的に沈降（移動）していることが認められ、傾斜構造化が生じていることを確認した。傾斜構造化はカリウムイオン/水素イオンの間でもっとも顕著に確認され、またカリウムイオン/ナトリウムイオンやセシウムイオン/水素イオンにおいても観察された。

研究開始当初、カリウムイオン/水素イオンの間でもっとも顕著に傾斜構造化が確認されたが、試料混合時に含まれる水分量が傾斜構造化に大きく寄与していることが判明した。そこで水分量を精密に調整し、各種のアルカリ金属イオンについて調査したところ、これまで傾斜構造化の進みにくかったカ

リウム／ナトリウム混合系（より原子量差が小さな混合系）においても傾斜構造化が促進できることを確認された。おそらく、水含量によるイオンの拡散速度の変化が大きく寄与しているものと考えられる。

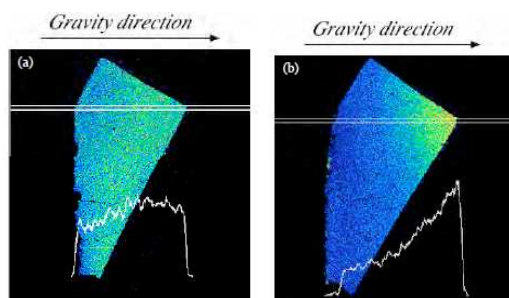


Fig. 2 EPMA photomapping images of the resultant samples prepared with polyacrylic sodium (left) and potassium (b) salts.

### 3-2. 有機半導体の傾斜複合化

p型半導体としてポリチオフェン誘導体（P3HT）を、またn型半導体としてフラーレン誘導体（PCBM）を選択し、1:1混合物を作製した。

作製されたp型・n型半導体（1:1）の混合物に対して、120 °Cおよび150 °Cにおいて24時間60万Gで超遠心処理を行った。Fig. 3は3-1と同様な方法で作製した断面のEPMA画像を示している。炭素の分布がPCBM、硫黄の分布がP3HTの濃度分布を反映している。

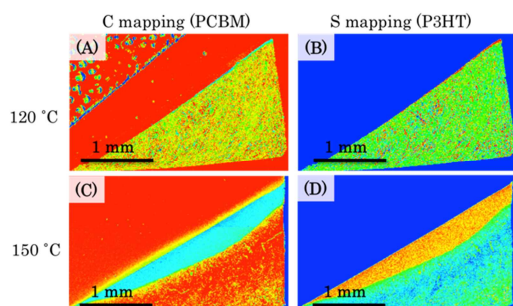


Fig. 3 EPMA photomapping images of PCBM-P3HT mixtures after ultra-centrifugal treatment ( $6 \times 10^5$  G) at 120 °C (A and B) and 150 °C (C and D).

120 °Cにおいては、P3HTおよびPCBMの分離は見られず、それぞれがある大きさのドメインを形成（凝集）していることが明らかになった。一方、遠心温度を150 °Cに上昇さ

せると、各成分のドメイン形成は比較的少なく、重力方向に対して4つの層が形成されていることが明らかになった。最表面（低重力場）の層でP3HTの濃度が最も高く、またPCBMの濃度が低くなった。その次の層は各成分が混合した層となっており、最下層ではPCBMの濃度が高くP3HTの濃度が低い層となった。

現段階では、ナノレベルでの傾斜構造化には至らなかったが、重力場によってバルクヘテロ接合の構築・制御の可能性を見いだした点は高く評価できる。

### 3-3. ラジカル付加反応における新奇立体選択性の誘起

ラジカル付加反応のモデル反応として、研究が十分になされている桂皮酸アルキルとトリクロロブロメタンとの付加反応を選択し、超重力場の効果を調査した。評価は主にHPLCによって行った。

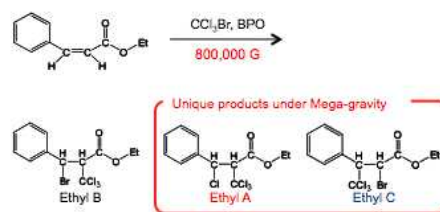


Fig. 4 Radical addition reaction of  $\text{CCl}_3\text{Br}$  to ethyl cinnamate.

Fig. 5に、桂皮酸エチルでの反応におけるHPLCの経時変化を示した。一般に1Gの条件下では、Ethyl-B (Fig. 4)が主生成物として得られるが、20万G以上の重力場においては、1G条件下では生成しない成分Aと成分Cの生成量の増加が見られた。

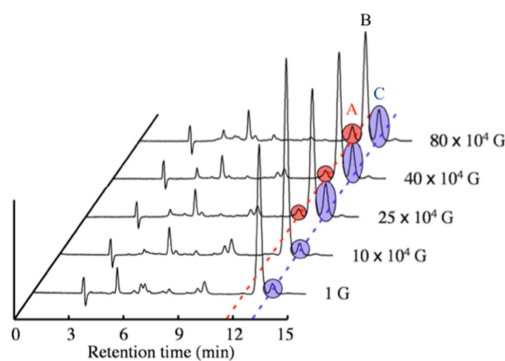


Fig. 5 Time courses of the HPLC chromatographs in radical addition reaction under mega-gravity.

それぞれの成分を  $H^1$ -NMR、H-H COSY、 $C^{13}$ -NMR、HMQC スペクトル測定により構造確認を行ったところ、前者が Fig. 4 の Ethyl-A、後者が Ethyl-C と断定された。すなわち、超重力場では、通常のラジカル付加反応では生成しえない物質が生成するだけでなく、立体選択性の変化が誘起されることを明らかにした。

反応種の濃度効果や温度効果、重力場などを詳細に調査するとともに、桂皮酸アルキルのアルキル基をエチル基やブチル基に変えて詳細に調査し、いずれの場合も特異性は発現したが、残念ながらその要因については特定するに至らなかった。推測として、超重力場において反応種の濃度勾配の誘起、反応の遷移状態においてひずみの生成などが考えられる。

#### 4. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)  
(査読済み)

- ① Y. Abe, T. Sawada, M. Takafuji, T. Mashimo, M. Ono, H. Ihara,  
Ultrastrong Gravity-induced Unusual Reactivity in Radical Addition of Bromotrichloromethane to Ethyl Cinnamate.  
Chemistry Letters, Vol. 39,  
pp.174-175, 2010.

[学会発表] (計4件)

- ① H. Ihara, Y. Oishi, T. Mashimo,  
Organic Chemistry in Ultrastrong Gravity Field.  
The International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT),  
Dijon, France, 2011. 7. 3-8
- ② Y. Oishi, Y. Abe, M. Ono, S. Okayasu, T. Mashimo, H. Ihara,  
Preparation of Functional Graded Materials by Sedimentation of Metal Ions Using Mega-gravity Field.  
The International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT),  
Dijon, France, 2011. 7. 3-8
- ③ Y. Oishi, H. Ganapathy, T. Sawada, M. Takafuji, M. Ono, S. Okayasu, T. Mashimo, H. Ihara,

Preparation of functional graded materials from polyelectrolyte using mega-gravity field.

8th Japan-China-Korea Workshop  
Microgravity Sciences for Asian  
Microgravity Pre-Symposium, Akiu,  
Sendai, Japan, 2010. 9. 22-24

- ④ Y. Abe, T. Sawada, M. Takafuji, M. Ono, S. Okayasu, T. Mashimo, H. Ihara,  
Ultra-strong Gravity induced Selective Cation Migration in Solid Polyacrylic Acid and Formation of Molecular-scaled Graded Structure.  
11th Pacific Polymer Conference,  
Cairns, Australia, 2009. 12. 6-11

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

伊原 博隆 (IHARA HIROTAKA)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号：10151648

##### (2) 研究分担者

高藤 誠 (TAKAFUJI MAKOTO)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号：50332086

澤田 剛 (SAWADA TSUYOSHI)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号：90240902