

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18350101

研究課題名（和文） ジアリアルエテン薄膜表面の光応答形態変化

研究課題名（英文） Photoinduced topographical changes on diarylethene thin film surfaces

研究代表者

内田 欣吾 (UCHIDA KINGO)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：70213436

研究成果の概要：

光照射により可逆的に色変化を伴い分子構造変化を起こすジアリアルエテンの結晶表面が可逆的な表面形状変化をする現象を研究してきた。表面に現れる凸凹の形状は、ジアリアルエテンの閉環体および開環体の結晶形に由来するものであり、ジアリアルエテン誘導体により異なることがわかった。またその表面形状は自己相似性であるフラクタルであった。温度を変えて形成した表面形状をフラクタル解析することにより、凸凹のサイズが 0.01 μm から 45 μm のスケール範囲でフラクタル次元が高いことが、超撥水性の発現に重要であることを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：フォトクロミズム、ジアリアルエテン、フラクタル、超撥水性

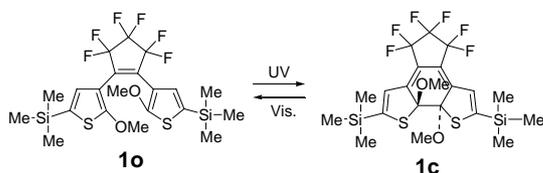
1. 研究開始当初の背景

ジアリアルエテンは紫外光を照射すると色のついた閉環体が生成し、可視光照射により元の無色の開環体に戻るフォトクロミズムを示す有機フォトクロミック化合物として知られている。当初、光記録材料への応用を目指して研究が進められたジアリアルエテンは、二つの異性体の熱安定性とフォトクロミズムの繰り返し耐久性に優れているなどの特徴を有している。ジアリアルエテンは結晶状態でもフォトクロミズムを示すこと

も知られていたが、ジアリアルエテンの結晶への光照射によって引き起こされる表面形状変化は入江らによる報告だけであった。すなわち、ジアリアルエテンの結晶に紫外光を照射すると 1 nm のステップができ、可視光照射で消失することを報告した例があるだけであった。これは、紫外光照射により生成する閉環体の分子の厚みが開環体よりも小さいためであると説明された。(M. Irie et al. Science, **291**, 1769-1772 (2001).) 我々は、本プロジェクトがスタートする前年に、今までに

行われていないジアリールエテンの研究はないか探索し、アゾベンゼンやスピロピランと異なり光異性化に伴う分子の極性変化が少ないジアリールエテンでは表面の極性変化を光誘起した研究例が皆無であることを調査していた。

そこで、アリルケテンダイマーと呼ばれる自発的に表面が凸凹のフラクタル構造になり超撥水性を示す材料に色々なジアリールエテンをその混合比を変えて添加し、撥水性の発現を調べたところ、下に示すジアリールエテン誘導体だけが、ジアリールエテンの含有率が高い膜でも超撥水性を示した。さらに、このジアリールエテン誘導体単体だけで作成した膜でも超撥水を示した。これは、単結晶のみならず溶液コーティング膜においても、紫外光を照射すると蓮の葉の表面にあるような突起物が成長し、表面は超撥水性になり、これに可視光を照射すると突起物は消失し、元の表面に戻ることを見出した。この結果に基づき本研究の立案を考えた。



2. 研究の目的

針またはロッド状の突起物が成長した面での水滴の接触角は 160° を超えた超撥水性を示しており、有機薄膜の物性を光で可逆的に構造変化することで制御した最初の研究例であった。そのため、この突起物は何でできているか、どのようなメカニズムで生成するのかを、X線構造解析や、生成速度の測定、生成におよぼす環境条件などを検討することにより解明する。また、この現象は、光によって可逆的に起こる場合と、そうでない場合があり、どのような条件のときに可逆的に起こるかを明らかにする。さらに、全てのジアリールエテンで起こる現象では無いので、ジアリールエテン誘導体の分子構造との相関、撥水性どのような表面形状であれば大きな影響を及ぼすのかについて明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

溶液コーティング法およびスピノーター法により製膜することで超撥水性が確認されたジアリールエテン誘導体1oについて、この薄膜の表面形状・接触角法による撥水性評価の再評価から研究を始めた。この現象を製膜方法の異なる薄膜と単結晶で観測するとともに、空気の湿度・温度の光応答形態変化への影響を調べる。また、形態変化で生成する

針あるいはロッドのような構造物は何なのか、X線構造回折などにより検討する。そして、成長・消失のメカニズムについても検討した。接触角の変化についても接触角測定装置を購入し、正確な再現性の検討も行う。

さらにジアリールエテンの分子構造と光で誘起される表面形状との相関を明らかにする目的で、X線構造解析などから分子構造と結晶形の関係を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 光照射により表面に成長する構造物の組成と生成機構

ジアリールエテン **1o** の結晶およびコーティング薄膜表面形状変化は、 30°C 以上の温度で観測されることが分かった。単結晶表面での光誘起表面形状変化を図1に示す。この時、生成する突起状の針状結晶は平均して直径 $1\ \mu\text{m}$ 、長さ $10\ \mu\text{m}$ 位の大きさであった。この針状結晶を掻き取り XRD を測定し、**1o**、**1c** の単結晶 X線構造解析結果から予想される XRD と比較した。その結果、この針状結晶は **1c** の単結晶であることが分かった。さらに、この 30°C という温度は **1o** と **1c** の共融点であり、針状結晶は光照射により融解した **1o** と **1c** の液状混合物から成長してくることが分かった (図2)。

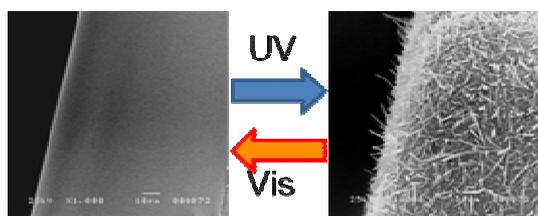


図1 ジアリールエテン **1** の単結晶表面の光誘起形状変化

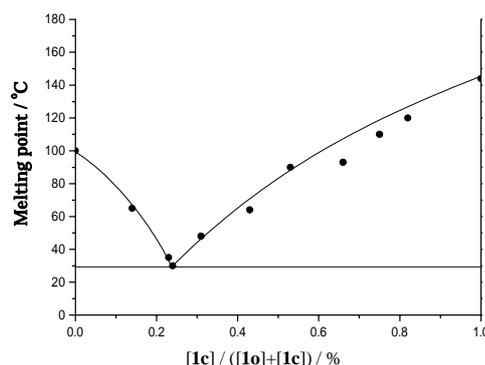


図2 開環体 **1o** と閉環体 **1c** の相図

(2) 色々な誘導体での表面形状変化

置換基が異なる多くのジアリールエテン誘導体を用い、それぞれの開環体と閉環体の単結晶 X線構造解析、相図の作成ならびに表面形状変化の観察を行った。カルボン酸基な

どの導入では、開環体、閉環体ならびにその共融点が上昇し、共融点が 100 近くになると熱的に開環反応が起こり、閉環体の結晶が安定して成長しないことが分かった。また、結晶またはコーティング薄膜表面に現れる結晶は、ジアリールエテン開環体、閉環体の結晶構造を反映しており、図 3 に見られるように異なる結晶形態をとることが分かった。

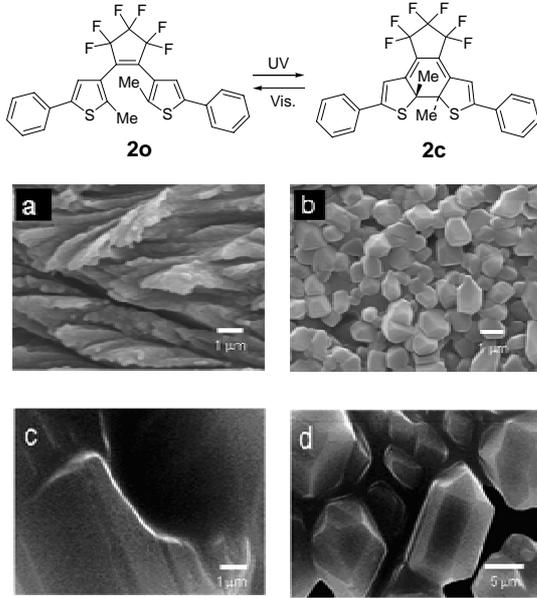


図 3 ジアリールエテン 2 のコーティング薄膜表面の SEM 画像 (a) 紫外線照射前、(b) 紫外線照射後、(c),(d) 続いてこれに可視光を照射して開環体表面に戻したもの (倍率 (a-c: 10,000 倍、d: 2,000 倍))

(3) ジアリールエテン薄膜表面の形状のフラクタル解析

ジアリールエテン 1 の薄膜の断面の SEM 画像をトレースし、これにフラクタル解析手法の一つであるボックスカウンティング法を適用して解析を行った。

その結果、ボックスのサイズとカウントされたボックスの数の対数が直線関係になったことから、この表面は自己相似体とも呼ばれるフラクタル表面であることが分かった。紫外線を 10 分照射後、30 で膜を 1 時間、3 時間、15 時間、2 日間放置後の膜の断面積のフラクタル解析結果を図 4 に示した。

傾きの絶対値 (フラクタル次数) が大きいほど膜はラフである。

これらの膜上における水滴の接触角は、それぞれ 100°、111°、154°、162° であり、45 μm 以下の領域全体でフラクタル次数が大きいことが超撥水性の発現に有効なことが確認された。さらに、保持温度を変えた実験でも、このことが再確認された。

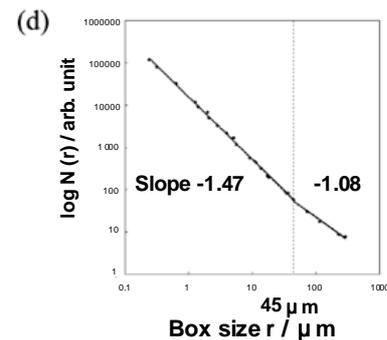
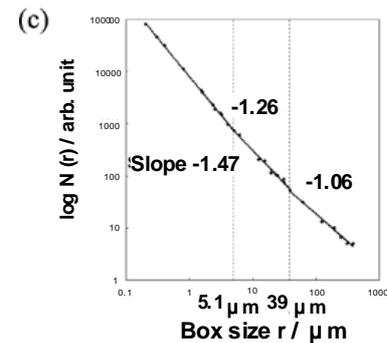
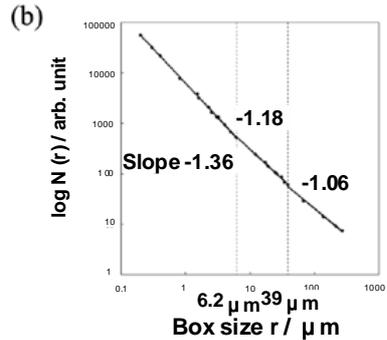
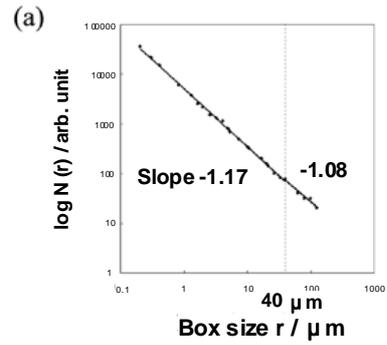


図 4 ジアリールエテン 1 の紫外線照射後の表面のボックスカウンティング法によるフラクタル解析結果 ($N(r)$ vs r プロット) 紫外線照射後、30 で (a) 1 時間、(b) 3 時間、(c) 15 時間、(d) 2 日間放置した膜

5. 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19件)

Kingo Uchida, Shintaro Yamaguchi, Hirofumi Yamada, Masako Akazawa, Tetsuro Katayama, Yukihide Ishibashi, Hiroshi Miyasaka,
"Photoisomerization of Azobenzene Gel by Pulsed Laser Irradiation"
Chemical Communications, DOI: 10.1039/b908303k. (2009). (査読有り)

Norikazu Izumi, Naoki Nishikawa, Satoshi Yokojima, Yuko Kojima, Shinichiro Nakamura, Seiya Kobatake, Masahiro Irie, Kingo Uchida
"Photo-induced Reversible Topographical Changes of Photochromic Dithienylethene Microcrystalline Surfaces"
New Journal of Chemistry, **33**, p1324-1326, (2009) (査読有り)

Tsuyoshi Tsujioka, Yusuke Sesumi, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida
"Metal atom behavior on photochromic diarylethene surfaces-deposition rate dependence of selective Mg deposition"
New Journal of Chemistry, **33**, p1335-1338 (2009) (査読有り)

Tsuyoshi Tsujioka, Yusuke Sesumi, Rie Takagi, Kyoko Masui, Satoshi Yokojima, K.ingo Uchida, Shinichiro Nakamura
"Selective Metal Deposition on Photo-switchable Molecular Surfaces"
Journal of American Chemical Society, 130 p10740-10747 (2008). (査読有り)

Kingo Uchida, Shin-ichiro Sukata, Yuji Matsuzawa, Masako Akazawa, Jaap J. D. de Jong, Nathalie Katsonis, Yuko Kojima, Shinichiro Nakamura, Jetsuda Areephong, Auke Meetsma, and Ben L. Feringa
"Photoresponsive Rolling and Bending of Thin Crystals of Chiral Diarylethenes"
(Selected as "Hot Article")
Chemical Communications, p326-328 (2008)
(査読有り)

Masako Akazawa, Kingo Uchida, Jaap J. D. de Jong, Jetsuda Areephong, Marc Stuart, Giuseppe Caroli, Wesley R. Browne, Ben L. Feringa
"Photoresponsive Dithienylethene-urea

Based Organogels with "Reversed" Behavior"
Organic and Biomolecular Chemistry 6, p1544-1547 (2008) (査読有り)

Tadatsugu Yamaguchi, Kingo Uchida, Masahiro Irie
"Photochromic Properties of Diarylethene Derivatives Having Benzofuran and Benzothiophene Rings Based on Regioisomers"
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 81/5, p644-652 (2008) (査読有り)

Norikazu Izumi, Takayuki Minami, Hiroyuki Mayama, Atsushi Takata, Shinichiro Nakamura, Satoshi Yokojima, Kaoru Tsujii, Kingo Uchida
"Super Water-Repellent Fractal Surfaces of a Photochromic Diarylethene Induced by UV Light"
Japanese Journal of Applied Physics, 47/, p7298-7302 (2008) (査読有り)

J.D. de Jaap Jong, Patrick van Rijn, Theodora D. Tiemersma-Wegeman, Linda N. Lucas, Wesley R. Browne, Richard M. Kellogg, Kingo Uchida, Jan H. van Esch and Ben L. Feringa
"Dynamic Chirality, Chirality Transfer and Aggregation Behavior of Dithienylethene Switches"
Tetrahedron, 64/, p8324-8335 (2008)
(査読有り)

Yasuhide Nakayama, Ayaka Ishikawa, Ryo Sato, Kingo Uchida, Nobuaki Kambe
"Photodimerization and Polymerization of PEG Derivatives through Radical Coupling using Photochemistry of Dithiocarbamate"
Polymer Journal, 40/, p1060-1066 (2008)
(査読有り)

Shinichiro Nakamura, Takao Kobayashi, Atsushi Takata, Kingo Uchida, Yukako Asano, Akinori Murakami, Alexander Goldberg, Dominique Guillaumont, Satoshi Yokojima, Seiya Kobatake, Masahiro Irie
"Quantum Yields and Potential Energy Surfaces: a Theoretical Study"
Journal of Physical Organic Chemistry, 20/, p821-829 (2007) (査読有り)

Atsushi Takata, Satoshi Yokojima, Hirotomo Nakagawa, Yuji Matsuzawa, Akinori Murakami, Shinichiro Nakamura, Masahiro Irie, Kingo Uchida

“Substituent Effect of Diarylethenes on IR Spectra for Application of Non-destructive Readout of Photochromic Recording”
Journal of Physical Organic Chemistry, 20/, p998-1006 (2007) (査読有り)

Yue-Min Zhou, Ayaka Ishikawa, Ryohei Okahashi, Kingo Uchida, Yasushi Nemoto, Mitsuko Nakayama, Yasuhide Nakayama
“Deposition transfection technology using a DNA complex with a thermoresponsive cationic star polymer”
Journal of Controlled Release, 123/, p239-246 (2007) (査読有り)

Yasuhide Nakayama, Chiaki Kakei, Ayaka Ishikawa, Yue-Min Zhou, Yasushi Nemoto, Kingo Uchida
“Synthesis and in Vitro Evaluation of Novel Star-Shaped Block Copolymers (Blocked Star Vectors) for Efficient Gene Delivery”
Bioconjugate Chemistry, p2037-2044 (2007) (査読有り)

Tadatsugu Yamaguchi, Kingo Uchida, Masahiro Irie
“Photochromism of 1,2-bis(3-n-alkyl-1-benzothiophen-2-yl)perfluorocyclopentene derivatives”
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 474/, p111-118 (2007) (査読有り)

Yasuhide Nakayama, Ryohei Okahashi, Ryosuke Iwai, Kingo Uchida
“Heparin Bioconjugate with a Thermoresponsive Cationic Branched Polymer: A Novel Aqueous Antithrombogenic Coating Material”
Langmuir, 23/, p8206-8211 (2007) (査読有り)

Kingo Uchida, Norikazu Izumi, Shin-ichiro Sukata, Yuko Kojima, Shinichiro Nakamura, Masahiro Irie
“Photoinduced Reversible Formation of Microfibrils on a Photochromic Diarylethene Microcrystalline Surface” (Selected as “Hot Paper” and “Newsworthy”)
Angewandte Chemie International Edition, 45/, p6470-6473 (2006) (査読有り)

Atsushi Takata, Masaaki Saito, Satoshi Yokojima, Akinori Murakami, Shinichiro Nakamura, Masahiro Irie, Kingo Uchida
“Micrometer-Scale Photochromic Recording on an Amorphous Diarylethene Film and Nondestructive Readout using Near-Field IR

Light”
Japanese Journal of Applied Physics, 45/, p7114-7120 (2006) (査読有り)

Kingo Uchida, Martin Walko, Jaap J. D. Jong, Shin-ichiro Sukata, Seiya Kobatake, Auke Meetsma, Jan H. van Esch, Ben L. Feringa
“Diastereoselective Cyclisation of a Dithienylethene Switch through Single Crystal Confinement”
Organic & Biomolecular Chemistry, 4/, p1002-1006 (2006) (査読有り)

[学会発表](計71件)

Tsuyoshi Tsujioka, Yusuke Sesumi, Kingo Uchida, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura
“Selective Metal Deposition on Photochromic Diarylethene Surfaces”,
JSPS-CNRS Seminar, New Horizons of Photochromism -From Design of Molecules to Applications-
2008年10月15日(Arras, France)

Kingo Uchida, Norikazu Izumi, Naoki Nishikawa, Takayuki Minami, Hiroyuki Mayama, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kaoru Tsujii, Tsuyoshi Tsujioka, Masahiro Irie,
“Photo-induced Reversible Topographical Changes of Photochromic Diarylethene Microcrystalline Surface”
JSPS-CNRS Seminar, New Horizons of Photochromism -From Design of Molecules to Applications-
2008年10月13日(Arras, France)

Kingo Uchida, Norikazu Izumi, Naoki Nishikawa, Yuko Kojima, Tsuyoshi Tsujioka, Takayuki Minami, Hiroyuki Mayama, Kaoru Tsujii, Shinichiro Nakamura, Masahiro Irie,
“Photoinduced Reversible Surface Morphology Changes of Photochromic Diarylethene Coating Films”, F 8, the 8th International Symposium on Functional -Electron Systems,
2008年7月22日(Graz / Austria)

Kingo Uchida, Shin-ichiro Sukata, Yuji Matsuzawa, Masako Akazawa, Jaap J. D. de Jong, Nathalie Katsonis, Yuko Kojima, Shinichiro Nakamura, Jetsuda Areephong, Auke Meetsma, Ben L. Feringa,
“Photo-responsive Bending of Tiny Crystals of Diarylethenes with Hydrogen Bonding

Networks”
F 8, the 8th International Symposium on
Functional -Electron Systems,
2008年7月24日(Graz / Austria)

Kingo Uchida, Masako Akazawa, Yurie Chaki,
Yuji Matsuzawa, Naoki Nishikawa, Tsuyoshi
Tsujioka, Yuko Kojima, Shinichiro Nakamura,
“Vapor Deposited Crystalline Patterning of
Diarylethenes on Some Substrates”
F 8, the 8th International Symposium on
Functional -Electron Systems,
2008年7月24日(Graz / Austria)

Kingo Uchida, Norikazu Izumi, Yuko Kojima,
Tsuyoshi Tsujioka, Shinichiro Nakamura,
and Masahiro Irie, “Photoinduced Morphology
Changes of Diarylethene Thin Film Surfaces”
International Symposium on Photochromism
(ISOP-07), 2007年10月7-10日(Vancouver
/ Canada).

Kingo Uchida, Hisato Ishiguro, Hirosato
Mmonobe, Yo Shimizu, “Photo-induced
Phase Changes of Triphenylene Derivatives
Connected Azobenzene Mesogens and
Triphenylene Core by Ether Linkage”
International Symposium on Photochromism
(ISOP-07), 2007年10月7-10日(Vancouver
/ Canada).

Kingo Uchida, Shin-ichiro Sukata, Masako
Akazawa, Yuji Matsuzawa, Tsuyoshi Tsujioka,
Yuko Kojima, Shinichiro Nakamura,
“Photochromism of Vapor Deposited
Crystalline Film of Diarylethenes Having
Chiral Substituents” International Symposium
on Photochromism (ISOP-07), 2007年10月
7-10日(Vancouver / Canada).

Kingo Uchida, Masako Akazawa, Jaap J. D.
de Jong, Jetsuda Areephong, Marc Stuart,
Giuseppe Caroli, Ben L. Feringa,
“Photoresponsive Organogels Consist of
Dithienylethenes Having Urea Groups”
The 11th international Conference on Circular
Dichroism, (CD2007), 2007年9月2-6日
(Groningen, The Netherlands)

他に国内での学会発表など 62件

〔図書〕(計2件)

内田欣吾(分担執筆)
「仏教の共生思想と科学技術」丸善
(2009)

第10章「光エネルギーを賢く使う科学研究」, p 157-174

内田欣吾(分担執筆)
「光機能性高分子材料の新たな潮流
最新技術とその展望」シーエムシー出版
(2008)
第編 第1章 フォトクロミック結晶
膜による超撥水性の光制御 p 85-96

〔その他〕

新聞報道：日刊工業新聞(2007年7月18日)
「龍谷大 物質の表面超撥水に 光で自由にコントロール」

ホームページ：
龍谷大学理工学部物質化学科内田研究室
<http://www.chem.ryukoku.ac.jp/uchida/index.html>
http://www.chem.ryukoku.ac.jp/uchida/data_general/04news_nikkan070718.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 欣吾 (UCHIDA KINGO)
龍谷大学・理工学部・教授
研究者番号：70213436