

平成 22 年 4 月 28 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19050012

研究課題名（和文） 光により誘起される超撥水性・超親水性表面

研究課題名（英文） Photo-switchable Superhydrophobic and Superhydrophilic 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

研究分野：有機光機能材料化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学、材料化学・有機工業材料

キーワード：フォトクロミズム、ジアリールエテン、超撥水、超親水、表面、光制御

1. 研究計画の概要

ジアリールエテンの結晶状態でのフォトクロミズムに伴い、その開環体と閉環体の共融点以上では、両異性体がそれぞれの結晶形で結晶化する。この現象に基づく薄膜表面の形状変化にともない、表面に超撥水性もしくは超親水性といった大きな濡れ性変化が誘起される系の探索を行う。また、それに伴い細胞の選択的な脱離を誘起するなどの新たな表面機能の探索も目的とする。

2. 研究の進捗状況

紫外線照射により生成するジアリールエテン閉環体の針状結晶が薄膜表面に成長することにより、超撥水性が発現する研究を元にして昨年度、研究を展開してきた。温度を上げると、この針状結晶はオストワルドライプニングを起こし、さらに大きな柱状結晶に成長することを確認した。この柱状結晶も閉環体の結晶であり、柱状結晶の間には開環体の粒状結晶が分布していた。これに2度目の紫外光をあて、膜の温度を30 から50 に保持すると、大きな柱状結晶の間に針状結晶が生えた構造の膜が作成できた。この膜は、蓮の葉のように水滴を弾くのではなく、水滴の接触角が150°を超える超撥水性を示しながらも、水滴が表面にピン止めされた効果を示した。これは、同様な効果を示すバラの花びら（ペタル）にちなんで、ペタル効果と言われるが、照射と保持温度の条件を制御することで、同一のジアリールエテンからロータス効果とペタル効果の異なる機能の発現制御に成功した。また、分子を非対称構造とし新たに合成したジアリールエテンでは、開環体の膜上での水滴の接触角は、150°を超

える超撥水性を示すにもかかわらず、非対称構造にしたことにより融点が低下し、紫外線照射するとほぼ平面な表面となり、接触角は親水性を示す80°以下となった。この2つの異なる濡れ性を示す表面を光照射によりリバーシブルに生成することができた。また、高分子媒体から針状結晶の成長を試みた結果、高分子のT_g以下では結晶は成長しないが、T_g以上では成長することを確認した。このことを利用した結晶制御の可能性も示唆された。

3. 現在までの達成度

やや遅れている。

（理由）

ペタル効果の発見などのように、当初予想しなかった発見があった反面、超親水性表面の開発では、親水性と疎水性の境目の90°を下回る80°まで再現性良く出せたものの、目標とする0°近傍まで到達していない。それは、親水性表面をもつ結晶成長による凸凹した表面ができていないからである。それは、親水性基をうまく導入しないと融点が上昇し、ジアリールエテンの閉環体が安定である温度範囲で結晶成長を起こせなくなるからであった。細胞の光誘起脱離の実験も、再現性の問題の他、ジアリールエテンにより細胞が死滅するなど予想外の現象もみられた。

4. 今後の研究の推進方策

昨年度、温度や紫外線照射時間による微結晶膜表面の光誘起形状変化への影響についてフラクタル解析を行った。ボックスカウンティング法により求めた表面のフラクタル次数

が、0.1 μm以下と1-40 μmの間のサイズ領域でともに大きいと、水滴の接触角が効果的に大きくなることがわかった。また、ジアリールエテンの分子構造を非対称構造とすると、共融点や融点を下げる効果があるなどの分子設計指針を明らかにした。この非対称ジアリールエテンの微結晶薄膜表面での水滴の接触角は紫外光照射により150°から80°以下まで変化したことを踏まえて、この化合物の誘導体を合成し、より広い接触角変化がみられる結晶膜を作成することを試みる。

一方、この化合物の融点が低いために相図の作成が困難であったことに鑑み、高感度示差走査熱量測定器 (DSC)を用いて、これら誘導体の正確な相図を作成し、結晶成長の検討を行う。今年行う主な研究項目を以下にまとめた。

- (1) 超撥水性の最高の超撥水性 (水滴の接触角)を更新する (接触角の最高値を170°以上にしたい)。
- (2) 自然界の動植物の表面の多彩な表面形状を模した様々な表面を作成する。
- (3) 針状結晶が成長する表面において、結晶成長の方向制御を試みる。(レーザーをスポット照射するなど)
- (4) 新たな誘導体を合成して超親水性発現に再挑戦する。
- (5) 超親水性表面に関して、ジアリールエテン膜表面で培養した細胞の光による脱離の選択性向上を行う。

5. 代表的な研究成果

(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5件)

Yusuke Sesumi, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, and Tsuyoshi Tsujioka

"Light-controlled Selective Metal Deposition on a Diarylethene Film -Toward New Applications in Electronics and Photonics" Bulletin of the Chemical Society of Japan, in press. (2010). (査読有)

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)

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)

Kingo Uchida, Shintaro Yamaguchi, Hirofumi Yamada, Masako Akazawa, Tetsuro Katayama, Yukihide Ishibashi and Hiroshi Miyasaka "Photoisomerization of Azobenzene Gel by Pulsed Laser Irradiation" Chemical Communications, p 4420-4422 (2009). (査読有)

Kingo Uchida, Hibiki Sumino, Yumiko Shimobayashi, Yousuke Ushioji, Atsushi Takata, Yuko Kojima, Satoshi Yokojima, Seiya Kobatake, Shinichiro Nakamura "Unusual Photochromic Behavior of C3-Methoxy-Substituted Bis(2-thienyl)perfluorocyclopentenes" Bulletin of the Chemical Society of Japan, **82**, p 1441-1446 (2009). (査読有)

[学会発表](計11件)

Kingo Uchida, Hibiki Sumino, Yumiko Shimobayashi, Yousuke Ushioji, Atsushi Takata, Yuko Kojima, Satoshi Yokojima, Seiya Kobatake, Shinichiro Nakamura, "Different Photochromic Property in Two Types of Diarylethenes" IKCOC-11 (The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2009年11月11日(Kyoto, Japan))

内田欣吾

「光により誘起される超撥水性・超親水性表面ロータス効果とペタル効果の発現」O-11 内田欣吾 (9月2日発表)

フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出 第4回公開シンポジウム
北海道大学学術交流会館
2009年9月1-2日

Kingo Uchida, Shintaro Yamaguchi, Hirofumi Yamada, Masako Akazawa, Naoki Nishikawa, Tetsuro Katayama, Yukihide Ishibashi, Hiroshi Miyasaka, "Photoisomerization of Azobenzene Gel by Supramolecular Effect" 18th ISPPCC Satellite Symposium on Photochemistry and Photobiology of Supramolecular Systems and Coordination Compounds (PPC2009) 2009年7月10日(Kusatsu, Japan)

他に国内会議での発表多数