

令和元年5月20日現在

機関番号：34316

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26107012

研究課題名(和文)光応答性超分子複合システムの創生

研究課題名(英文)Construction of Photoresponsive Supramolecular Composite Systems

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 49,000,000円

研究成果の概要(和文)：光照射により結晶が砕けるフォトサリエント現象を示す中空結晶を新たに合成し、空隙内部に封入した物質を、紫外光照射により放出するシステムを作製した。サリエント現象の学理の解明のため、分子構造の互いに類似したジアリールエテン誘導体を合成し、それらの結晶の光応答を比較した。分子の配向方向と光により歪がかかる方向が異なることで、結晶が破碎の様式が異なることを示した。また、光照射により屈曲する針状結晶を基盤表面に並べて成長させ、光照射により針状結晶が協調的に屈曲し、その上に置いた物体を移動するシステムを作成した。これによりプロジェクト当初の目的を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光で動く小さな分子の動きを、目に見えるマクロな動きに変換することで、実際に役立つシステムを構築することを目指して研究を推進してきた。光に応答する分子の集合した有機結晶を用い、このようなシステムを作製した。一つは、ホウセンカの種飛ばしを模倣し、中が空洞の構造をもつ光で炸裂する結晶の中に、ホウセンカの種に見立てた蛍光ビーズを詰め、これに紫外光を照射すると、ホウセンカの種飛ばしのように、蛍光ビーズを放出した。中に薬剤とか香料を入れることで、光で薬や匂いを放出することができる。また、光で曲がる結晶を表面に並べ、光照射で上に置いた物質を移動させることに成功した。ソフトロボットなどへの応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We have newly synthesized a hollow crystal showing photosalient phenomena in which crystals are broken by light irradiation. Then, we poured fluorescent substances into the hollow to show its effectiveness. By UV light irradiation to the hollow crystal, we found the substances were released with breaking the crystal. To elucidate the mechanism of salient phenomena, we synthesized diarylethene derivatives whose molecular structures were similar to each other and compared the light response of their crystals. The difference between the orientation of the molecules in the crystals induced the difference in direction of photoinduced strain, which results in the different manner of breaking of the crystals. In addition, needle crystals that are bent by light irradiation were arranged side by side on the surface of the substrate, and the needle crystals were bent in a coordinated manner by the light irradiation. This system worked for moving an object on the surface.

研究分野：有機光機能材料化学

キーワード：フォトクロミズム 結晶 フォトサリエント現象 光屈曲 物質輸送 分子協調効果 フォトシナジェティック ジアリールエテン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ジアリールエテンは、光で可逆的に色を変えるフォトクロミック分子として開発されたが、既に世界中で研究が展開されていた。一方、ジアリールエテン誘導体の幾つかの単結晶に紫外線を照射すると結晶が曲がり、可視光を照射すると元に戻る現象が報告され、世界中にフォトメカニカル効果の大ブームが起きた。これは、単結晶表面で紫外光を受けた側にいる分子が閉環反応し、分子体積が変わることにより起きる現象であり、それはすなわちマイクロな分子レベルの変化が協調的に起こることによってマクロな結晶の変化として観察されたものである。一方、我々は、ジアリールエテン **1o** の単結晶あるいはそれらを溶液キャストして作成した微結晶薄膜に紫外線を照射すると表面に閉環体 **1c** の結晶が成長することを見出した。成長する結晶の形やサイズは、その化合物の結晶格子と結晶成長時の保持温度に依存する。この表面に成長する結晶が針状結晶の場合、表面の濡れ性に大きな変化が観察され、この結晶が可視光により消失し元に戻るとともに、表面の濡れ性も元に戻った。光により表面の極性を変化させ表面の濡れ性を変える材料は知られていたが、本材料のように表面の形状を光により可逆的に変化させて濡れ性を制御するものは他には無かった。

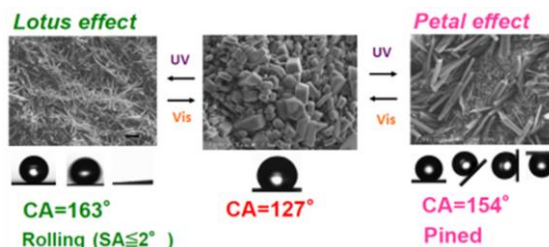
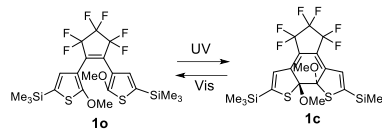


図1 ジアリールエテン **1** の光誘起表面形状変化とその表面上での水滴の接触角(CA)

2. 研究の目的

本研究の目的は、分子設計から出発しマクロスコピックな機能を有する光応答系を構築することである。つまり、結晶内にある分子に光異性化反応を起こさせ、自己組織化をともなう共同現象の結果、新たな結晶成長をデザインする。この結晶成長を積極的に活用し、機能をもった薄膜表面、そして配向した複数の超分子からなる共同的分子異性化システムを創成する。つまり、本研究では、(1)ジアリールエテン結晶表面の形状変化の研究、および(2)分子集合体の協調的分子異性化の研究を行うことを目的としていた。光刺激を受けて異性化した分子が、共同のあるいは協調的な運動を行うことで機能を発現するシステムを構築する。具体的には結晶成長の制御による機能表面の作成において、これまで基板上に光により成長させてきた結晶について、そのサイズ、形状、方位を制御する。つまり①表面に並んだ針状結晶が光で同一方向に屈曲することで液体を輸送するマイクロリアクターの作成、②フォトニック結晶の作成、③ロータス効果に代表する生物機能をさらに推し進め、可視域の光を散乱するモスアイ効果を別の波長の光で制御するシステム構築、に代表される。①の具体的一例として、下図のように分子が協調的に異性化した時にのみ機能を発現するシステムの構築を目指す。

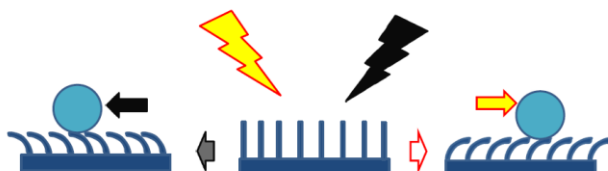


図2 協調的な結晶の光屈曲で物質を輸送するシステム

3. 研究の方法

- (1) ジアリールエテン結晶表面の形状変化の研究では、これまで針状結晶成長により超撥水性を発現してきた誘導体の分子構造を修飾した誘導体を合成し、構造と表面構造との関係を明らかにする。それにより(a)分子構造(分子量)と結晶サイズおよび結晶成長の活性化エネルギーの関係、(b)結晶成長温度と結晶成長速度、(c)表面のフラクタル次元とフラクタル領域範囲などが表面の特性に与える影響を明らかにする。
- (2) 分子集合体の協調的分子異性化の研究では、図2に示した光屈曲を協調的に行う結晶システムや光屈曲よりも応答速度の速いフォトサリエント現象を利用し、明確な機能として認識できるシステムを作製するために、結晶中での分子配向と光照射で生じる分子の歪みなどの解析から、光応答システム的设计を行う。

4. 研究成果

- (1) ジアリールエテン結晶表面の形状変化の研究では、まず、光成長する結晶は、ジアリールエテン分子の開環体と閉環体の結晶癖を反映していることを確認し、さらに結晶成長は化合物のガラス転移温度以上で進行することを確認した(主な発表論文⑧)。さらに図1の表面形状変化を光で誘起するジアリールエテン **1** を用い、その成膜条件をコントロールすることで、ハスの

葉と同様のダブルラフネス表面を作成することに成功した(主な発表論文⑥)。すなわち、ハスの葉は、直径 10 ミクロンの突起に覆われ、その各々が直径 0.1 ミクロン、長さ数ミクロンのワックスのチューブで覆われたダブルラフネス構造をしている。この構造をまねて、誘導体 **1** を用い、大きなロッド型結晶表面上を小さな針状結晶で覆ったダブルラフネス構造を作製したところ、ハスの葉と同様に、水滴を弾き返す表面を作成できた。この表面のロッド型結晶の間隔、サイズ、針状結晶の長さなどを制御し、水滴をはじき返す目安であるラプラス圧をコントロールできることを明らかにした(図3)。

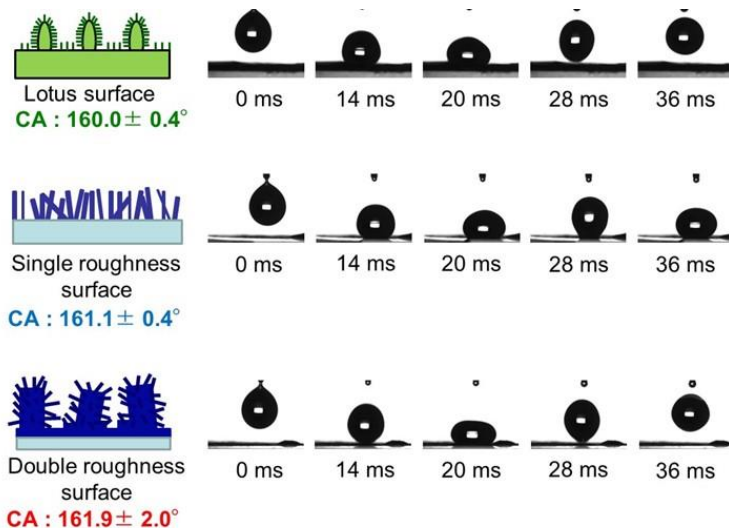


図3 各表面に水滴を落下させたときの様子。ハスの葉表面(上段)、図1左に示したシングルラフネス結晶膜表面(中段)、ダブルラフネス結晶膜表面(下段)

さらに、イオン性液体分子構造を導入した新規ジアリールエテン分子を合成し、水滴が接触するや否や、表面に広がる超親水性表面を光照射により可逆的に生成するシステムも構築した(主な発表論文⑨)。

さらに、イオン性液体分子構造を導入した新規ジアリールエテン分子を合成し、水滴が接触するや否や、表面に広がる超親水性表面を光照射により可逆的に生成するシステムも構築した(主な発表論文⑨)。

(2) 分子集合体の協調的分子異性化の研究では、紫外光を照射すると屈曲する結晶を形成する

ジアリールエテン **2o** のエテン部の五員環構造を六員環に変えた **3o** を合成したところ、紫外光照射でバラバラに砕け散る(フォトサリエント)現象を示した(主な発表論文⑦)。詳細に検討したところ、**3o** は、昇華により岩永モデルと呼ばれる様式で、中央に穴の開いた中空結晶を生成することを見出した。SPring-8 を利用して解析したところ、この結晶は、フォトサリエント現象を示す穴の開いていない通常の結晶と同一の構造を持っており、フォトサリエント現象を示すことも確認した。この結晶サイズは、長さが100–500 ミクロン程度のサイズで、穴の大きさも縦横とも数十ミクロンであった。これに直径1 ミクロンの蛍光ビーズを詰め、紫外光を照射するとビーズを散逸させながら、自らも砕け散る様子が観察された(主な発表論文④)。このシステムは、ホウセンカの種飛ばしを光応答システムとして再構築したものに相当し、今までの光応答性生物模倣結晶システムの成果として発表した(主な発表論文③)。また、サリエント現象の機構解明をめざし、分子構造が互いに類似するジアリールエテン誘導体を合成し、それらの結晶の光応答性を比較した。分子の配向方向と光により歪がかかる方向が異なることで、結晶が破碎する様式が異なることを示した(主な発表論文①)。また、光照射により屈曲する針状結晶を基板表面に並べて成長させ、光照射により針状結晶が協調的に屈曲し、その上に置いた物体を移動するシステムを作成した。これによりプロジェクト当初の目的を達成した。

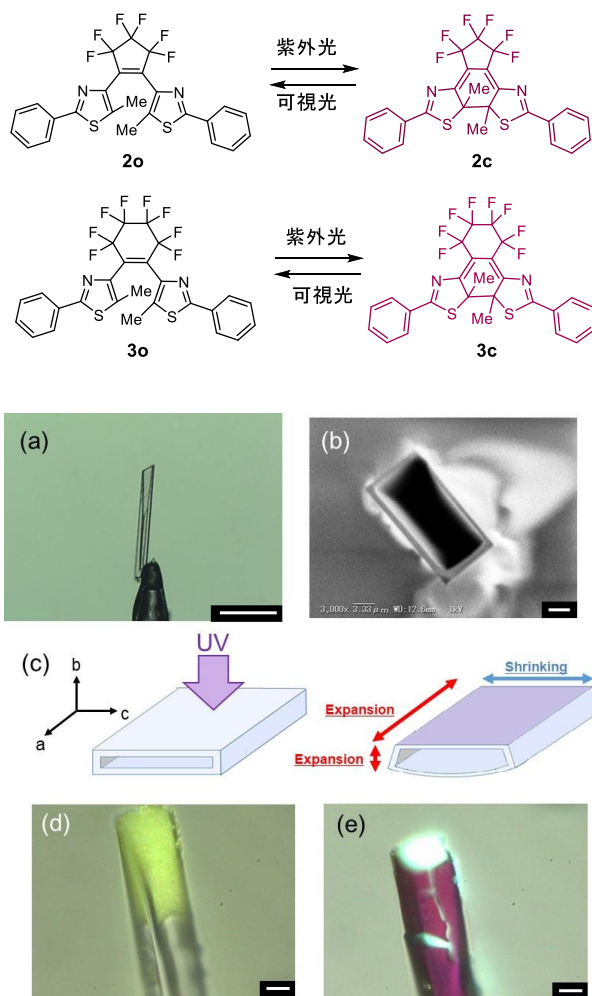


図4 (a)昇華により生成した **3o** の中空結晶、(b) 中空結晶の上面からのSEM画像、(c) X線構造解析から予想される紫外光照射により生じる歪の向き、(d)直径1 μmの蛍光ビーズを穴に詰めた様子、(e)紫外光照射により赤紫色に変色して割れ始める結晶。スケールバー：(a) 100 μm, (b): 3.3 μm, (d, e): 10 μm。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 35 件)

① Yuma Nakagawa, Masakazu Morimoto, Nobuhiro Yasuda, Kengo Hyodo, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, Photosalient Effect of Diarylethene Crystals of Thiazoyl and Thienyl Derivatives, *Chemistry - A European Journal*, 査読有, **25**, in press., (2019). (Selected as "**Hot Paper**" and inside cover picture)

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201900811>

② Ryo Nakagomi, Kazuharu Uchiyama, Hirotsugu Suzui, Eri Hatano, Kingo Uchida, Makoto Naruse, Hirokazu Hori, Nanometre-scale pattern formation on the surface of a photochromic crystal by optical near-field induced photoisomerization, *Scientific Reports*, 査読有, 8:14468. (Open Access) (2018).

<https://www.nature.com/articles/s41598-018-32862-9>

③ Kingo Uchida, Ryo Nishimura, Eri Hatano, Hiroyuki Mayama, Satoshi Yokojima, Photochromic crystalline systems mimicking bio-functions (Minireview), *Chemistry - A European Journal*, 査読有, **24** (34), 8491-8506 (2018).

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201705427>

④ Eri Hatano, Masakazu Morimoto, Takahito Imai, Kengo Hyodo, Ayako Fujimoto, Ryo Nishimura, Akiko Sekine, Nobuhiro Yasuda, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, Photosalient Phenomena that Mimic *Impatiens* Are Observed in Hollow Crystals of Diarylethene with a Perfluorocyclohexene Ring, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, **56**(41), 12576-12580 (2017). (Selected as "**Hot Paper**")

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201706684>

⑤ Piotr Sleczkowski, Yannick J. Dappe, Bernard Croset, Yo Shimizu, Daisuke Tanaka, Ryota Minobe, Kingo Uchida, Emmanuelle Lacaze, 2D Self-assembly Monitored by Hydrogen Bonds for Triphenylene-based Molecules: A New Role for Azobenzenes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, **120** (39), 22388-22397 (2016).

⑥ Ryo Nishimura, Kengo Hyodo, Haruna Sawaguchi, Yoshiaki Yamamoto, Yoshimune Nonomura, Hiroyuki Mayama, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, Fractal Surfaces of Molecular Crystals Mimicking Lotus Leaf with Phototunable Double Roughness Structures, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, **138** (32), 10299-10303 (2016).

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b05562>

⑦ Eri Hatano, Masakazu Morimoto, Kengo Hyodo, Nobuhiro Yasuda, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, Photosalient Effect of a Diarylethene with a Perfluorocyclohexene Ring, *Chemistry - A European Journal*, 査読有, **22** (36), 12680-12683 (2016).

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201603020>

⑧ Noriko Fujinaga, Naoki Nishikawa, Ryo Nishimura, Kengo Hyodo, Seiji Yamazoe, Yuko Kojima, Kazuki Yamamoto, Tsuyoshi Tsujioka, Masakazu Morimoto, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, Photoinduced Topographical Changes on Microcrystalline Surfaces of Diarylethenes, *CrystEngComm*, 査読有, **18** (38), 7229-7235 (2016).

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/CE/C6CE00718J#!divAbstract>

⑨ Kazuki Takase, Kengo Hyodo, Masakazu Morimoto, Yuko Kojima, Hiroyuki Mayama, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, Photoinduced Reversible Formation of a Superhydrophilic Surface by Crystal Growth of Diarylethene, *Chemical Communications*, 査読有, **52** (42), 6885-6887 (2016). (Selected as a Back Cover)

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/CC/C6CC01638C#!divAbstract>

⑩ Minehide Yamamoto, Naoki Nishikawa, Hiroyuki Mayama, Yoshimune Nonomura, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, Theoretical Explanation of the Lotus Effect: Superhydrophobic Property Changes by Removal of Nanostructures from the Surface of a Lotus Leaf, *Langmuir*, 査読有, **31** (26), 7355-7363 (2015).

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la502565j>

⑪ Jun-ya Okuda, Yukimi Tanaka, Ryuhei Kodama, Kimio Sumaru, Kana Morishita, Toshiyuki Kanamori, Seiji Yamazoe, Kengo Hyodo, Shohei Yamazaki, Tomohiro Miyatake, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, Photoinduced Cytotoxicity of a Photochromic Diarylethene via

Caspase Cascade Activation, *Chemical Communications*, 査読有, **51** (54), 10957-10960 (2015).
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/CC/C5CC02200B#!divAbstract>

⑫ Ryuhei Kodama, Kimio Sumaru, Kana Morishita, Toshiyuki Kanamori, Kengo Hyodo, Takashi Kamitanaka, Masakazu Morimoto, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, A Diarylethene as the SO₂ Gas Generator upon UV Irradiation, *Chemical Communications*, 査読有, **51** (9), 1736-1738 (2015).
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/CC/C4CC07790C#!divAbstract>

〔学会発表〕 (計 198 件)

- ① Photochromic Diarylethene Crystalline Systems Mimicking Impatiens
Kingo Uchida (招待講演) 10th Asian Photochemistry Conference, December 16-20, 2018, Taipei, Taiwan
- ② Fractal Surfaces of Molecular Crystals of a Diarylethene Mimicking Lotus Leaf
Kingo Uchida (招待講演)
9th Asian and Oceanian Photochemistry Conference, December 4-8, 2016, Singapore
- ③ Photocontrol of the Surface Properties and Biological Application by use of Diarylethenes,
Kingo Uchida (招待講演)
MRP (Multi-Responsive Photochrome) Conference, April 25-28, 2016, Nantes, France

〔図書〕 (計 3 件)

- ① ジアリアルエテン微結晶表面への紫外光照射で可逆的に生成する超親水性表面
内田欣吾 (分担執筆)
撥水・撥油の技術と市場
第 2 章 pp 22-29 シーエムシー出版
ISBN 978-4-7813-1342-9 C3043 (2018 年 7 月 26 日発行).
- ② “Photoinduced Reversible Topographical Changes on Photochromic Microcrystalline Surfaces” by
Kingo Uchida, Chapter 28 (pp 549-568) in *Advances in Organic Crystal Chemistry: Comprehensive Review 2015*, R. Tamura & M. Miyata, Eds., Springer, Berlin, (2015). ISBN 978-4-431-55554-4 (2015 年 8 月 21 日発行)
- ③ ロータス効果による超撥水性の発現メカニズムとその応用展開
内田欣吾
生体模倣技術と新材料・新製品開発への応用
第 7 章第 15 節 pp 494-505 株式会社 技術情報協会
ISBN 978-4-86104-536-3 C3045 (2014 年 7 月 31 日発行).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

- ① 名称：光応答性細胞殺傷剤および光線力学療法用薬剤
発明者：内田欣吾、須丸公雄、金森敏幸
権利者：龍谷大学、産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2015-114244
出願年：2015 年 6 月
国内外の別：国内
- ② 名称：光応答性細胞処理剤
発明者：内田欣吾、須丸公雄、金森敏幸
権利者：龍谷大学、産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2014-231044
出願年：2014 年 11 月
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等 内田研究室 URL: <http://www.chem.ryukoku.ac.jp/uchida/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

- ① 研究分担者氏名：辻岡 強
ローマ字氏名：Tsuyoshi TSUJIOKA
所属研究機関名：大阪教育大学
部局名：教育学部
職名：教授
研究者番号（8桁）：30346225
- ② 研究分担者氏名：横島 智
ローマ字氏名：Satoshi YOKOJIMA
所属研究機関名：東京薬科大学
部局名：薬学部
職名：教授
研究者番号（8桁）：00532863
- ③ 研究分担者氏名：中村 振一郎 平成26年度のみ
ローマ字氏名：Shinichiro NAKAMURA
所属研究機関名：国立研究開発法人 理化学研究所
部局名：イノベーション推進センター
職名：特別招聘研究員
研究者番号（8桁）：10393480
- ④ 研究分担者氏名：緒方 浩二 平成27年度より平成28年10月まで
ローマ字氏名：Koji OGATA
所属研究機関名：国立研究開発法人 理化学研究所
部局名：イノベーション推進センター
職名：研究員
研究者番号（8桁）：40265715
- ⑤ 研究分担者氏名：諫田 克哉 平成28年10月より
ローマ字氏名：Katsuya KANDA
所属研究機関名：国立研究開発法人 理化学研究所
部局名：イノベーション推進センター
職名：研究員
研究者番号（8桁）：10169790

(2) 研究協力者

- ① 研究協力者氏名：藤永 典子
ローマ字氏名：Noriko FUJINAGA
- ② 研究協力者氏名：西村 涼
ローマ字氏名：Ryo NISHIMURA
- ③ 研究協力者氏名：波多野 絵理
ローマ字氏名：Eri HATANO
- ④ 研究協力者氏名：中川 優磨
ローマ字氏名：Yuma NAKAGAWA

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。