

生物の不思議を光で再現する

内田 欣吾

まえがき

ハスの葉が水滴をはじくことは知られており、その機構はヨーグルト容器のふたの内側にも利用されている。しかし、その性質が表面の微細な構造によることは、一般にはあまり知られていない。我々は、光照射で色を可逆的に変えるフォトクロミック色素の研究をしていた際に、偶然、光生成した化合物の結晶が表面に成長する現象に出くわした。この現象を追究していたところ、ハスの葉の微細な構造をも再現することに成功し、水滴をはじく現象を再現した。また、新しい化合物を合成し、これを昇華精製すると中空の結晶が生成した。中央に蛍光ビーズを入れて紫外光を照射すると、ホウセンカの実の種飛ばしのように、中身を放出する人工ホウセンカができた。

フォトクロミック・ジアリールエテンとは？

フォトクロミック化合物は、光照射で可逆的に色が変わる化合物である。アゾベンゼンやスピロピランなどの化合物が古くから知られている。ジアリールエテン (Diarylethene: DAE) (図 1) は、1988 年に入江正浩先生によって開発された日本発のフォトクロミック化合物で、下記的一般式で示される。ほかのフォトクロミック化合物と異なり、紫外光照

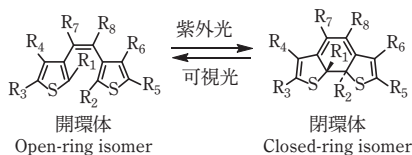


図 1 フォトクロミック DAE の分子構造。

射により生成した着色体 (閉環体) が安定で、熱的に無色の開環体に戻らないという特徴があり、1 分子メモリなどへの応用が検討されてきた。この分子は、熱安定性に加え、結晶中でも光に応答するため、この研究に適していた。

光で成長する針状結晶により発現する超はっ水性表面とハスの葉表面の模倣

DAE を用いた分子レベルの研究は、すでにされ尽くされた感があった。ミクロな分子レベルの応答を、目に見えるマクロスコピックな機能に変換できない

か？ それには、分子を集合体として応答させる必要がある。当時、新 4 年生の学生が 6 月の真夏日に、アルキルケテンダイマーという油脂に種々の DAE 誘導体を混合して、フラクタル表面のはっ水性を光で変化させる可能性を検討していた。すると図 2 (a) に示す **1o** (**o** は、開環体 Open-ring isomer を指す添字) を混合物として用いたときに、ハスの葉と同じ超はっ水性が発現することを見いだした。驚くべきことに、これは **1o** 単独でも発現した。図 2 (a)~(d) に、開環体 **1o** と紫外光照射により生成する閉環体 **1c** (**c** は、閉環体 Closed-ring isomer を指す添字) の分

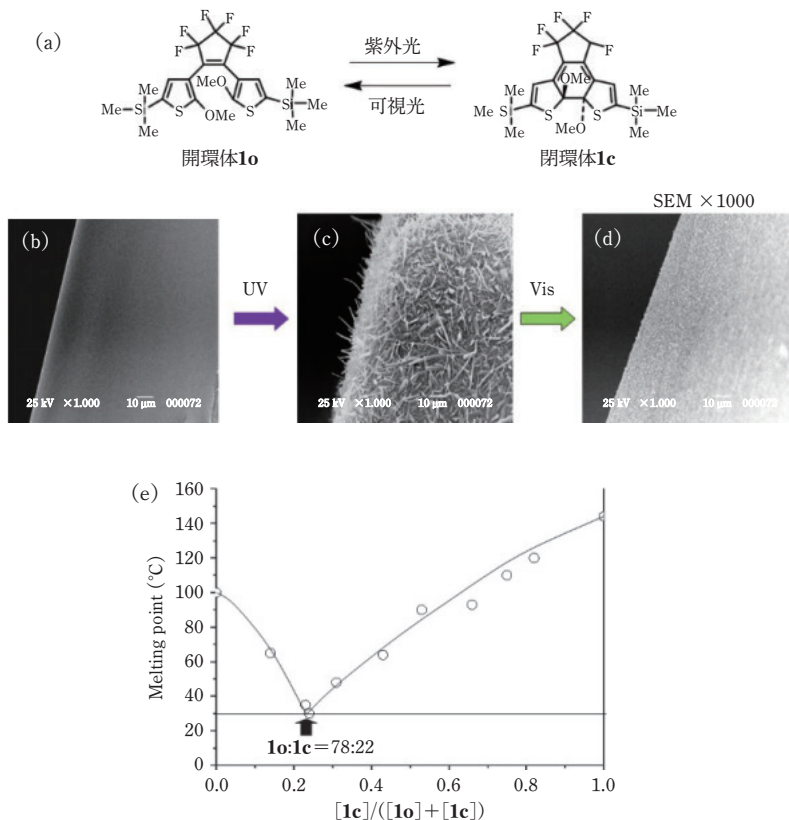


図 2 DAE 微結晶表面上の光照射による可逆的な表面形状変化。

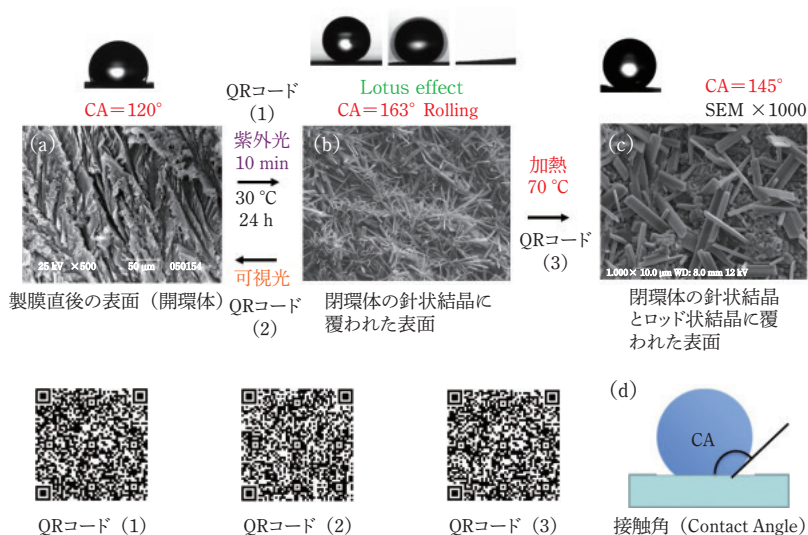


図3 (a)化合物 **1o** をコートした表面に、(b)紫外光照射後、暗所下 30 °C に 24 時間放置して生成する **1c** の針状結晶が成長したシングルラフネス表面と、これに可視光を照射して針状結晶が溶解し元に戻る状況。(c) (b) を加熱してオストワルド熟成により **1c** の針状結晶がロッド状結晶で覆われた表面に変わる様子とその動画 (QR コード : (1), (2), (3))。 (d) 水滴の接触角。

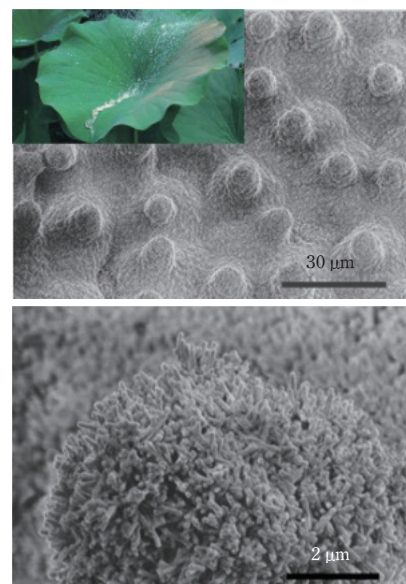


図4 ハスの葉表面のダブルラフネス構造。

子構造と、**1o** の単結晶に紫外光と可視光を順次照射した際の、結晶表面の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 写真を示した。平らだった結晶表面 (図 2(b)) は、紫外光を 10 分照射後、暗所下、室温で 1 日放置すると、直径 1~2 μm、長さ 10 μm 程度の針状結晶で覆われ (図 2(c))、これに可視光を照射すると数分で元の平らな結晶表面に戻った (図 2(d))。この現象は、図 2(e) の相図を用いて説明できた。30 °C で紫外線を照射すると、表面に **1c** の割合が増加していき、共融点 (**1o** : **1c** = 78 : 22) で表面は融解し、さらに **1c** の組成が増加すると **1c** の針状結晶が表面を覆うことになる。これに可視光を照射すると **1c** の針状結晶内部にも **1o** が生成し、共融点に至ると針状結晶は融解する。これらは、基板上に **1o** をコートした膜 (図 3(a)) でも同様に確認できた。紫外光を 10 分照射後、暗所下 30 °C で 24 時間放置すると、表面は前述の **1c** の針状結晶で覆われ (図 3(b))、可視光照射で元に戻る。針状結晶で覆われた膜は、水滴の接触角 (Contact Angle: CA) が 163° と超はっ水性を示し、可視光照射で元に戻る。動画を図

3 の QR コードから御覧いただきたい。また、針状結晶で覆われた図 3(b) の膜の温度を 50 °C から 70 °C に昇温するとオストワルド熟成[†] が起こり、直径 5~10 μm、長さ 20~30 μm の大きさのロッド状結晶に置き換わる (図 3(c))。これは、後述のダブルラフネス膜作製に利用される。

ハスの葉の表面は直径 10 μm 程度の半球状の突起で覆われており、そのおのおのが直径 0.1 μm、長さ 2~3 μm の円柱状のワックスチューブで覆われている (図 4)。その表面は落下する水滴をはね返す性質を持っている。これは、夏の間、水辺に生息し、光合成を行う面積を確保するのに必須の性質であろう。落下する水滴の運動エネルギーを利用し、くもの巣や、鳥のふんなどの落ちにくい汚れを除去するからである。

このような複雑なダブルラフネス構造を、先に述べた結晶成長とオストワルド

[†] オストワルド熟成 全ての結晶成長では、まず核生成が起こり、そこから結晶が成長する。さまざまな単結晶が成長後、続く成長段階では界面エネルギー差が駆動力となり、より大きな結晶がより小さな結晶を飲み込んで成長する。これにより、大きな結晶のみが成長していく様子をオストワルド熟成という。

熟成を利用して作製しようと考えた。方法は複雑に見えるが、核発生、結晶成長、オストワルド熟成を光、温度、時間により精巧に制御した結果にほかならない。この手法を図 5 にまとめた。

最初に、基盤上に **1o** の溶液をコーティングし、溶媒が蒸発すると表面が **1o** の微結晶で覆われる (図 5 (1))。厚さは 10~20 μm 程度あれば十分である。これに紫外光を 10 分ほど照射すると、その表層が着色した閉環体 **1c** に変換される (図 5 (2))。この表面を暗所下で、24 時間ほど 50 °C に保存すると、図 2(c) のように表面を **1c** の針状結晶が覆った表面 (図 5 (3)) を経て、オストワルド熟成により直径 7~8 μm、長さ 20~30 μm のロッド状の結晶が表面を覆った (図 5 (4))。これに紫外光を照射し、さらに表面に **1c** を生成させ (図 5 (5))、70 °C に加熱すると、図 5 (6) の新たに生成した **1c** の針状結晶は、先に生成していたロッド状の **1c** 結晶にオストワルド熟成により取り込まれ、ロッド結晶のサイズは、ハスの葉の突起とほぼ同等の太さ 10 μm 程度に育つ (図 5 (7a))。このサイズになると可視光を照射しても溶解することはなくなり (図 5 (8a))、続く

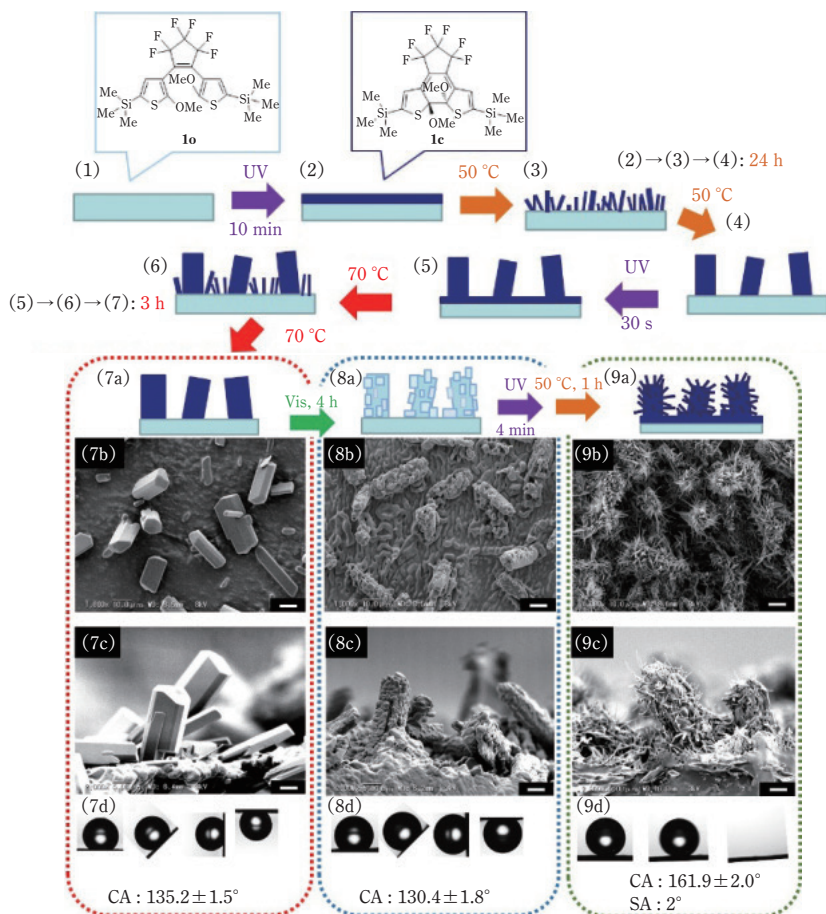


図5 ハスの葉の表面構造をまねて DAE 結晶でダブルラフネス構造を作製する方法。

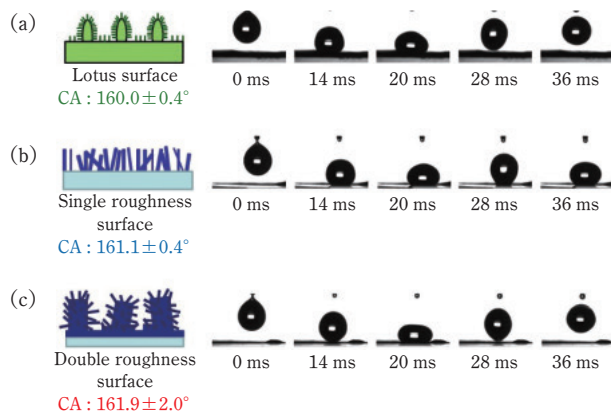


図6 各表面に水滴を落下させたときの様子。(a)ハスの葉表面、(b)図2で示したシングルラフネス結晶膜表面、(c)ダブルラフネス結晶膜表面。

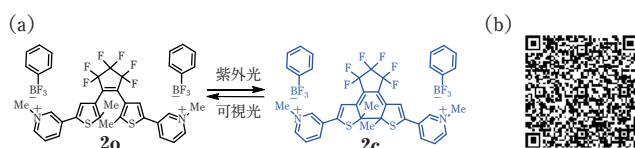


図7 (a)超親水性を発現した 2o の分子構造と、(b)その表面に水滴を近づけたときの様子の QR コード。

紫外光照射によりロッド結晶の上に、針状結晶が生えたダブルラフネス構造が作製できた (図5 (9a))。これらの模式図に対応する実際の表面の上面と側面からの SEM 画像を図5中に併記した。ダブルラフネス構造が生成しているのが確認できる (図5 (9b, 9c))。

今回作製したダブルラフネス表面と、図2(c)のように 1c の針状結晶が単に生えているシングルラフネス表面を実際のハスの葉表面と比較した。水滴の CA は、どれも 160° 程度で同じであったが、実際に水滴を落下させると図6のようにダブルラフネス構造をもつ結晶膜とハスの葉だけが水滴をはじき返し、この構造の重要性が示された。

カタツムリの殻の構造をまねた超親水性表面

一方、水滴が表面に接触するやいなや表面に広がる性質は、超親水性といわれ、汚れを自動的に除去するセルフクリーニング表面として、酸化チタンをコートしたガラスなどが使われており、中部国際空港の窓材として実用化されている。

我々が開発した「光照射で結晶が成長する表面」を応用して超親水性表面を作製することを目指して、イオン構造をもつ新たな DAE 誘導体 2o を合成した。同様に溶液コーティングにより膜を形成し、光照射により凸凹表面にしたあと、水滴を近づけると一瞬で表面に広がり、超親水性を発現した。この表面も紫外光・可視光の交互照射で、オンオフできる光操作性を示した (図7)。

ホウセンカの種飛ばしをまねた光応答結晶システム

光照射により結晶が曲がるという現象は、最初に発見されて10年以上が経過し、広く知られるようになってきた。最近では、光照射で結晶がバラバラに砕けるというフォトサリエント現象が注目されている。本来なら、硬いはずの結晶が、曲がったり、さく裂したりするとは、

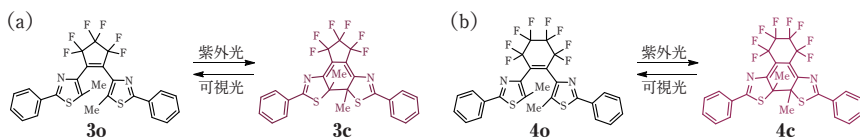


図 8 (a)光で曲がる結晶を形成する誘導体 **3o** と、(b)中空結晶を形成する誘導体 **4o**.

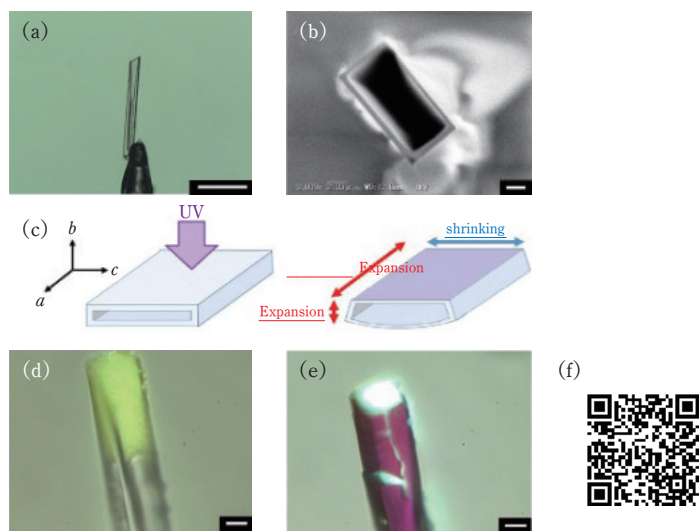


図 9 (a)昇華により生成した **4o** の中空結晶、(b)中空結晶の上面からの SEM 画像、(c)X 線構造解析により予想される紫外光を照射すると生じるひずみの向き、(d)直径 1 μm の蛍光ビーズを穴に詰めた様子、(e)紫外光を照射すると結晶は赤紫色に変色し、割れ始める。(f)紫外光照射で内包した蛍光ビーズを放出し、裂ける中空結晶の動画。スケールバー：(a)100 μm 、(b)3.3 μm 、(d)、(e)：10 μm 。

自然現象は奥深いものである。せっかく面白い現象なのだから、何かの役に立ってもらいたいと思うのも人情である。我々は、光で曲がる結晶を形成する誘導体 **3o** (図 8(a)) の上部の 5 員環部を 6 員環に変えた誘導体 **4o** (図 8(b)) を合成したところ、その結晶は紫外光を照射すると曲がるだけでなくフォトサリエント現象も示した。X 線構造解析の結果、光照射による分子の変化率が **4o** から **4c** への変化時の分子サイズの変化は、**3o** から **3c** へのときの倍以上であり、結晶の構造が分子のサイズ変化に耐えられなくなったため、結晶が崩壊したと考えられる。

面白いことに、この **4o** の化合物を加熱すると、昇華して中空結晶が生成した (図 9(a), (b))。そして、この中空結晶もフォトサリエント現象を示したのである。紫外光を照射するとひずみがかかる方向は予想できる (図 9(c))。そうすると、触れると種を放出するハウセンカの実を模倣して、光刺激で内包物を放出するシステムを作製したくなる。修士課程 2 年の女子学生に、アメリカ製の直径 1 μm の蛍光ビーズを穴の中に入れてくれるよう頼んでいたのだが、なかなか難しい作業だった。1 カ月ほどの試行錯誤が続いたある日、就職活動から帰ってきて実験し

ていた彼女は、結晶をビーズの入った分散液に落としたまま寝込んでしまった。目が覚めたとき、彼女は、毛管現象で穴の中にビーズが入った結晶ができていたのを発見したのである (図 9(d))。これに紫外光を照射するとフォトクロミズムにより結晶は赤紫色に着色し、ひびが入り始め (図 9(e))、続いて、結晶はビーズをまき散らしながら跳びはねた。その様子を動画で御覧いただきたい (図 9(f) : QR コード)。まるで、神様が助けてくれたような瞬間であった。

むすび

このように、異性化した DAE 分子が、自己組織化することで結晶成長を起す現象をうまく利用して、ハスの葉のダブルラフネス構造を作製した。それにより、ハスの葉がなぜこのような構造をもっているか、自然界の摂理をかいま見た気がした。また、昇華により勝手に中空結晶が成長し、ハウセンカのように内包物を放出するシステムができることも、何か自然の不思議を感じるところがある。しかしながら、どちらの系も、マイクロな分子の動きを、分子集合体とすることで可視化できるサイズの結晶の機能に反映され、勝手に自然界の植物を模倣するシステムができあがるのは、何か見えない導きの手が存在するような感覚を覚えたものである。

Profile



内田 欣吾

(うちだ きんご)

龍谷大学理工学部教授

1983 年九州大学大学院総合

理工学研究所修士課程修了

96 年九州大学博士 (工学)

04 年度海外研究員 (オランダ・フローニンゲン大学 Ben

Feringa 教授)。専門は有機材料化学。特にフォトクロミック材料を用いた光応答材料を研究。