

# Accounts of Materials & Surface Research

## Biomimetic Surfaces Generated by Photoirradiation

Kingo UCHIDA<sup>1\*</sup>, Ryo NISHIMURA<sup>2</sup>, Satoshi YOKOJIMA<sup>3</sup>

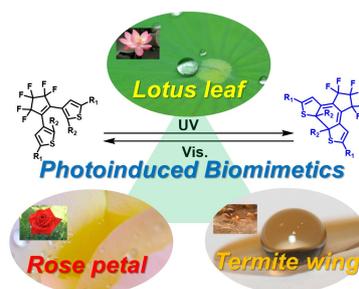
<sup>1</sup> Department of Materials Chemistry, Faculty of Science and Technology, Ryukoku University, Seta, Otsu, Shiga 520-2194, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry and Research Center for Smart Molecules, Rikkyo University, 3-34-1 Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan

<sup>3</sup> School of Pharmacy, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences, 1432-1 Horinouchi, Hachioji, Tokyo 192-0392, Japan

[uchida@rins.ryukoku.ac.jp](mailto:uchida@rins.ryukoku.ac.jp)

Diarylethenes are well-known thermally irreversible photochromic system which undergoes the reaction even in the crystalline state. Using the diarylethenes, photoresponsive crystalline systems mimicking bio-functions are prepared. Upon UV irradiation to the crystalline system, the photogenerated closed-ring isomers self-aggregate to form needle-shaped crystals on the surface which shows the superhydrophobic lotus effect. Inspired by this phenomenon, we elaborated the surface preparation processes and successfully fabricated the surfaces mimicking a rose petal, the double-roughness structure of a lotus leaf, and dual wettability of a termite wing. In future, such a molecular assembly will be a candidate for biomimetic surfaces to realize bio-functions.



**Keyword:** photochromic diarylethene, crystal growth, Ostwald ripening, lotus effect, termite wing

Prof. Kingo Uchida received his M. S. (1983) and Ph. D. (1996) from Kyushu University. He worked at Government Industrial Research Institute of Osaka from 1983 to 1989 until he joined Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, as a research associate. In 1997 he was promoted to Associate Professor and promoted to Professor in 2002 of Department of Materials Chemistry, Ryukoku University. His recent interests lie in development of photoresponsive surfaces, liquid crystalline system, and biological applications.



Dr. Ryo Nishimura received his Ph. D. (2020) from Ryukoku University under the supervision of Professor Kingo Uchida. He has been working as a JSPS Young Research Fellow (PD) at Ryukoku University. Since 2021, he has been working at Rikkyo University as an assistant professor (Morimoto lab.). His research focuses on novel photochromic crystalline materials and fluorescent materials.



Prof. Satoshi Yokojima received his B. S. (1990), M. S. (1992), and Ph. D. (1995) from Keio University. He then worked at University of Rochester, The University of Hong Kong, Hong Kong University of Science and Technology, University of Tsukuba, and Mitsubishi Chemical. He started to work as Associate Professor at Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences from 2011 and promoted to Professor in 2016. His current interests are photochemistry, computational chemistry, and biophysics.



# 光照射で生成するバイオミメティック表面

内田欣吾<sup>1\*</sup>, 西村 涼<sup>2</sup>, 横島 智<sup>3</sup>

1 龍谷大学先端理工学部応用化学課程

2 立教大学理学部化学科

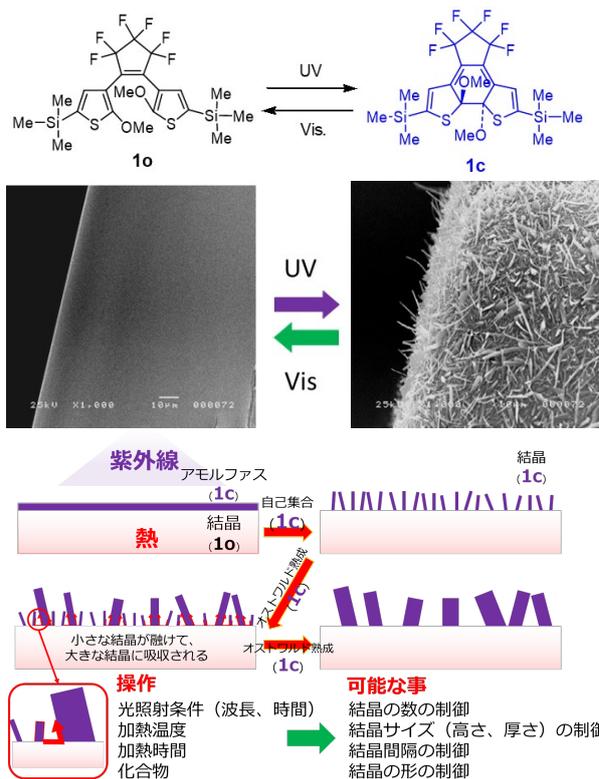
3 東京薬科大学薬学部

## 1. はじめに

バイオミメティクスとは、生物の形態や構造、機能、能力などを模倣し、モノづくり、すなわち工業に応用することをいう[1]。植物や動物の表面構造を模倣することで、その表面の機能を再現する研究は、ハスの葉を模倣した Barthlott らが先覚者であった[2]。彼らは、ハスの葉の表面構造を注意深く観察し、この構造が表面に着いた汚れを洗い落とし易くしていると結論付けた。そして、スプーンの表面にこの構造を模倣した凸凹構造をつけ、汚れが付きにくいスプーンを試作し、ロータス効果の商標を得ている。

我々は、光照射により色の変化を伴い、分子構造を可逆的に変化するフォトクロミック分子の研究をしてきた。フォトクロミック分子は、色の異なる2つの異性体の間を、照射する光の波長を変えることで可逆的に異性化させることができる。中でもジアリールエテン(DAE)という化合物は、開環体と閉環体の両異性体が熱的に安定で、2つの異性体間を何万回も光異性化できること、さらに結晶中でもフォトクロミック反応が進行する等、他のフォトクロミック化合物とは一線を画するほどその特性は優れており、多くの誘導体が報告されてきた[3-5]。我々は、色々な DAE 誘導体を用いて、それらの結晶表面に紫外光を照射する実験を行っていたところ、ある一種類の DAE 開環体 **1o** の微結晶表面で、極めて大きな水滴の接触角変化が起こることを見出した。この時、紫外光を照射する前後で大きな表面形状の変化が起きていた。これは紫外光照射により生成した閉環体 **1c** が、開環体結晶表面で自

己集合し、**1c** の結晶形である針状の結晶として成長したためである。この表面に可視光を照射すると、針状結晶が消失するのは、可視光により開環体 **1o** が再生し、結晶の融解が起こっていたためであることを見出した(Fig. 1)[5,6]。撥水性は、針状結晶が生えた時に発現した。この発

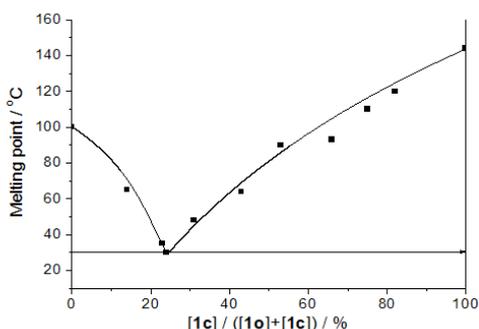


**Figure 1.** Molecular structures of open- (**1o**) and closed-ring isomers (**1c**), surface structural changes of **1o** crystal upon alternate irradiation with UV and visible light, and the mechanism and techniques of crystal growth.

見が、光照射でバイオミメティック表面を作成する、基本技術となった[6]。なお、本稿では撥水性表面について書くが、分子をイオン構造にした場合、超親水性も発現できる[7]。

## 2. 光照射による結晶成長

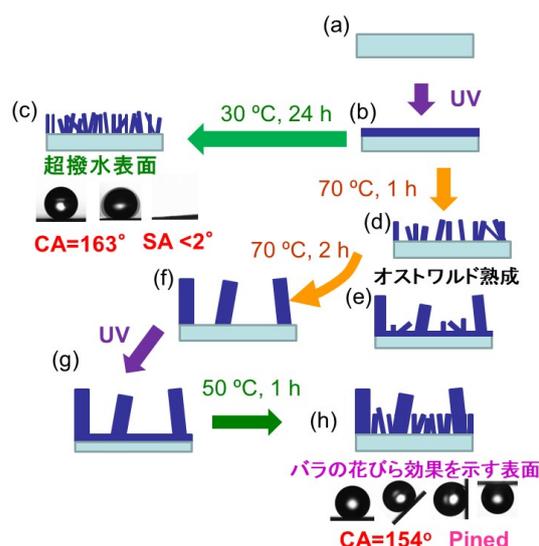
DAE **1o** を含む溶液を、ガラス基板などに塗布して、溶媒を蒸発させると、基板上に **1o** の微結晶薄膜ができる。この表面に紫外光を照射すると、フォトクロミック反応で生成した閉環体 **1c** が、表面で結晶成長する。この理由は、相図を用いて説明された(Fig. 2)[6]。開環体 **1o** は、融点 100 °C のキュービック様の結晶であるが、紫外光照射により閉環体 **1c** が生成すると、その融点は低下し、**1o**:**1c**=78: 22 の時に融点は 30 °C にまで低下する。さらに紫外線を照射し続けると、生成した **1c** の針状結晶が、微結晶表面を覆う。紫外光を 10 分間照射後、暗所下で 30 °C に保持した場合、直径 1-2  $\mu\text{m}$ 、長さ 10-20  $\mu\text{m}$  の針状結晶が表面を覆った。この **1c** の針状結晶が生えた表面に可視光を照射すると、針状結晶は融解後、再生した開環体 **1o** の粒状結晶が表面を覆うことになる。この表面形状の変化は、何度も可逆的に引き起こされた。この **1c** の針状結晶が表面を覆った時の、水滴の接触角(Contact Angle: CA)は 163°、表面を傾けたときに水滴が転落する転落角(Sliding Angle: SA)は 2°であり、これは偶然にも、ハスの葉の上での水滴の値と同じであった[6]。



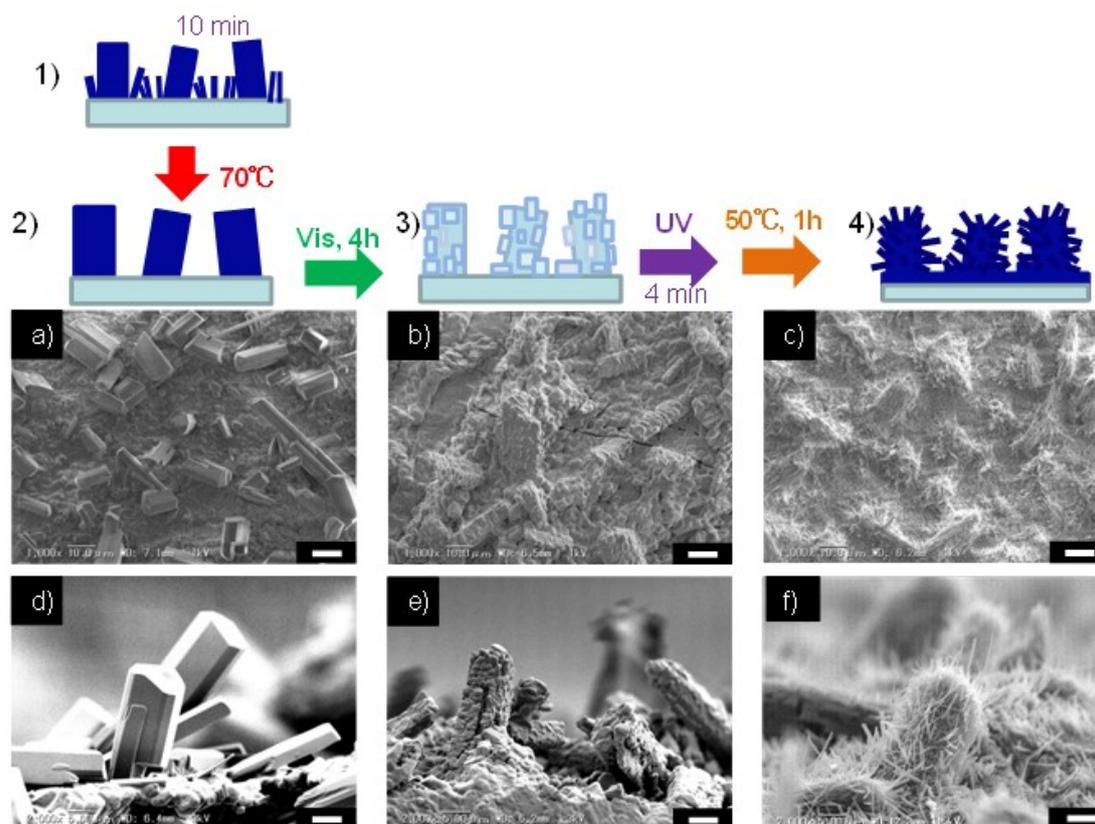
**Figure 2.** Phase diagram of mixtures of open- (**1o**) and closed-ring isomers (**1c**) formed by irradiation on diarylethene crystals with UV light (313 nm).

## 3. オストワルド熟成を利用したバラの花びら効果の再現

微小な結晶やゾル粒子が溶解し、より大きい結晶やゾル粒子に再沈着する現象は、オストワルド熟成として知られている。先の、**1c** の針状結晶が生えた表面を得るのに、30 °C の環境では約 1 日の時間が必要であった。より短時間で結晶成長させ



**Figure 3.** Schematic flows of the formation of surfaces showing the lotus and rose petal effects. Upon UV irradiation on the surface of a coated film of **1o** (indicated by light blue) (a), **1c** (dark blue layer) was formed only on the irradiated side of the surface (b). After storage in the dark, small needle-shaped crystals densely covered the surface (c). After storage of the film in (b) for 1 h at 70 °C, needle-shaped crystals grew sparsely within 1 h (d), and additional heating in the dark, larger rod-shaped crystals grew while fine needle-shaped crystals melted (e). Finally, the surface was covered only with rod crystals (f). Then, irradiation with a second UV light on the surface (g), followed by storing the film at 50 °C for 1 h in the dark, the surface was covered with rod crystals together with newly formed needle-shaped crystals (h).



**Figure 4.** Schematic flow of the formation of double roughness structures mimicking lotus leaf. (1) surface structure mimicking rose petals, (2) larger rod-shaped crystalline surface generated by Ostwald ripening from state (1) by storing at 70 °C for 3h in the dark. (3) After 4 h irradiation with visible light to state (2), (4) After 4 min UV irradiation followed by storing at 50 °C for 1 h of state (3), (1)–(4): pale blue and dark blue parts correspond to crystals of **1o** and **1c**, respectively. (a, d) SEM images of top and side views of crystalline surface of state (2), (b, e) SEM images of top and side views of crystalline surface of state (3), (c, f) SEM images of top and side views of crystalline surface of state (4) Scale bars: 10  $\mu\text{m}$  for a-c images, 5  $\mu\text{m}$  for d-f images.

るため、保持温度を 50, 70 °Cと上昇させると、CA が超撥水性の閾値である 150°を超える時間が、それぞれ 1 時間、30 分と短縮したが、それ以降の CA は減少し、90 °Cでは全く超撥水性を示さなかった。これは、オストワルド熟成により **1c** の針状結晶が合体し大きな結晶になったためであった。

この現象を利用してバラの花びら表面の構造を再現することを試みた[8,9]。Lei らは、バラの花びらの表面には水の入り込める大きな空孔と、水の入り込めない小さな空孔が存在することが、バラの花びら表面が撥水性であるにもかかわらず水滴が表面にくっついたままになる性質(バラの花びら効果)をもつ理由であるとした[10]。

それを、**1c** の結晶成長を利用して再現した(Fig. 3)。最初に述べたように、**1o** の結晶表面(Fig. 3(a))に紫外光を 10 分照射後(Fig. 3(b))、30 °C で 24 時間暗所に保存すると、**1c** の針状結晶が表面上を覆い、ハスの葉と同様の CA=163°、SA < 2°以下の超撥水性表面が生成する(Fig. 3(c))。

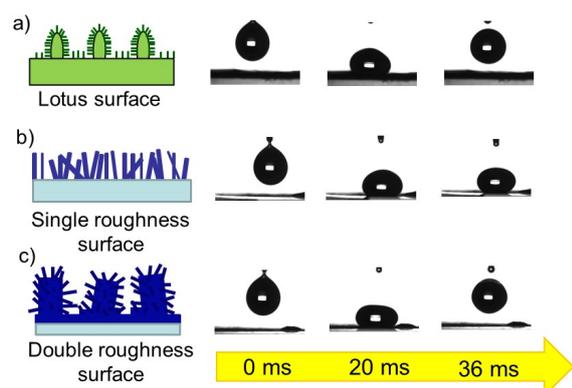
一方、紫外光照射後の表面を暗所化 70°Cに保存すると、オストワルド熟成が(Fig. 3(d)→(e)→(f))進行し、直径 5–10  $\mu\text{m}$ 、長さ 30–40  $\mu\text{m}$  の柱状の結晶が表面を覆った(Fig. 3(f))。サイズ的に、この広い空孔は水滴が侵入できるサイズである。この柱状結晶の間に先ほどの針

状結晶を成長させると、バラの花びら表面のように、超撥水性を示すものの水滴はピン止めされて落下できない表面ができると考え、二度目の紫外光照射を行った(Fig. 3(g))。得られた表面(Fig. 3(h))上での水滴の CA は、 $154^\circ$ であり水滴は表面を逆さにしても落ちない、まさにバラの花びらと同じ濡れ性を示した[8]。

#### 4. ハスの葉のダブルラフネス構造の再現とその表面での水滴の挙動

前の第二節で述べたように、DAE **1c**の針状結晶が成長した表面は、ハスの葉と同様の CA, SA を示した[6]。しかし実際のハスの葉の表面は、直径  $10\ \mu\text{m}$  程度の突起で覆われており、その各々がさらに小さな直径  $0.1\ \mu\text{m}$  長さ  $0.4\ \mu\text{m}$  程度のプラント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。この理由を探るべく、この DAE **1c**の針状結晶成長を利用して、ハスの葉のダブルラフネス構造の再現を行った。その作成方法を Fig. 4 に示した[11]。

三節で述べた、バラの花びら表面の濡れ性を再現した微結晶膜を暗所下  $70^\circ\text{C}$  で 3 時間保持すると、さらにオストワルド熟成が進行し、2 回目の紫外線照射で生成した針状結晶も柱状結晶に取り込まれ、柱状結晶はさらに大きくなる Fig.4(2)。このより太くなった柱状結晶に可視光を照射しても、融解することは無く、表面が凸凹した **1o**の柱状結晶になり(Fig. 4(3))、続いてこれ



**Figure 5.** Water-droplet ( $7.6\ \mu\text{L}$ )-bouncing phenomena on natural lotus leaf (a), diarylethene microcrystalline surfaces with single (b) and double roughness structure (c) ( $h = 1.8\ \text{mm}$ ).

に紫外光を照射するとダブルラフネス構造を作成することができた(Fig. 4(4))。これら、Fig. 4(2-4)の模式図に対応する、実際の結晶表面の上面 Fig. 4(a-c)及び側面 Fig. 4(d-f)から撮影された SEM 画像を、それぞれの模式図の下に示した。このうち Fig. 4(4)のダブルラフネス構造をもつ表面だけが、ハスの葉の表面や Fig.3(c)のシングルラフネス表面と同様に、CA:  $160^\circ$ 、SA $<2^\circ$ の超撥水性を示した [11]。

しかし、Fig. 5 に示す超撥水性を示す 3 つの表面に水滴を落下させた時の水滴の挙動は大きく異なった。ダブルラフネス構造をもつハスの葉と結晶表面は、水滴を弾き返したのに、同じ結晶からなるシングルラフネス表面上では水滴は弾かれなかったのである。これがダブルラフネス構造の特性であると考えられる。

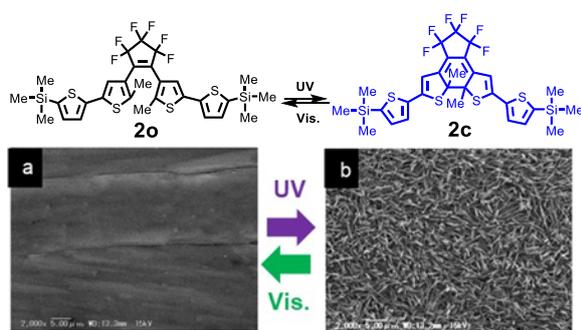
なお、ダブルラフネス構造をもつ突起の間隔も雨水を弾き返す特性の発現には重要である。

当初、我々が作成した結晶の平均間隔は、 $27.3\ \mu\text{m}$  であり、ハスの葉の突起の平均間隔は、 $18.3\ \mu\text{m}$  であった。実際の雨水に相当する  $15\ \text{cm}$  の高さから、これらの表面に水滴を落とすと、ハスの葉上では水滴は弾かれたが、結晶表面では弾かれることなく表面に吸着した。ダブルラフネス構造の結晶作成の条件を変えて、ハスの葉と同じ間隔の結晶表面を作成すると、この水滴を弾き返すことを確認した[12]。ハスの葉表面のダブルラフネス構造は、まさに雨水を跳ね返すように設計されていたといえよう。それは、おそらく、水辺に生えるハスの葉は、夏の間、光合成をする表面を確保するために、蜘蛛の巣や、鳥の糞などの粘着性のある汚物を落下してくる雨水の運動エネルギーを利用して、除去するためこのダブルラフネス構造に最適化していったものと思われる。

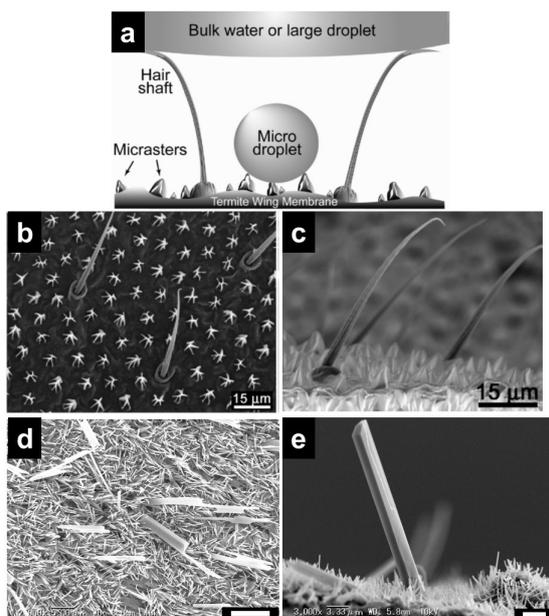
#### 5. テングシロアリの翅の表面構造の再現

DAE を用いた微結晶表面成長は、閉環体の結晶系によって決まる。**1c**の結晶形は、針状結晶であったが、DAE の誘導体によっては板状や粒状の結晶が成長する[13, 14]。また、分子量が大きな誘導体は、表面での移動速度が小さくなるため、結晶成長は遅くなり、同じ温度下

では小さな結晶が成長する。DAE 誘導体 **2** (Fig. 6) は、まさにその例である。ガラス基板に **2o** を蒸着または薄く塗布して結晶薄膜を作成し、これ



**Figure 6.** Photoinduced topographical changes on a microcrystalline surface of **2o**. (a) Before UV irradiation. (b) After UV irradiation for 5 min followed by storage in the dark at 30 °C for 9 days.



**Figure 7.** (a) Diagrammatic representation of the hierarchical structure on the termite wing. (b, c) SEM images of topographical structure of the termite wing showing hair shafts and micrastrs. (d, e) SEM images on the microcrystalline surface covered with needle-shaped crystals of **1c** and **2c** mimicking that of the termite wing.

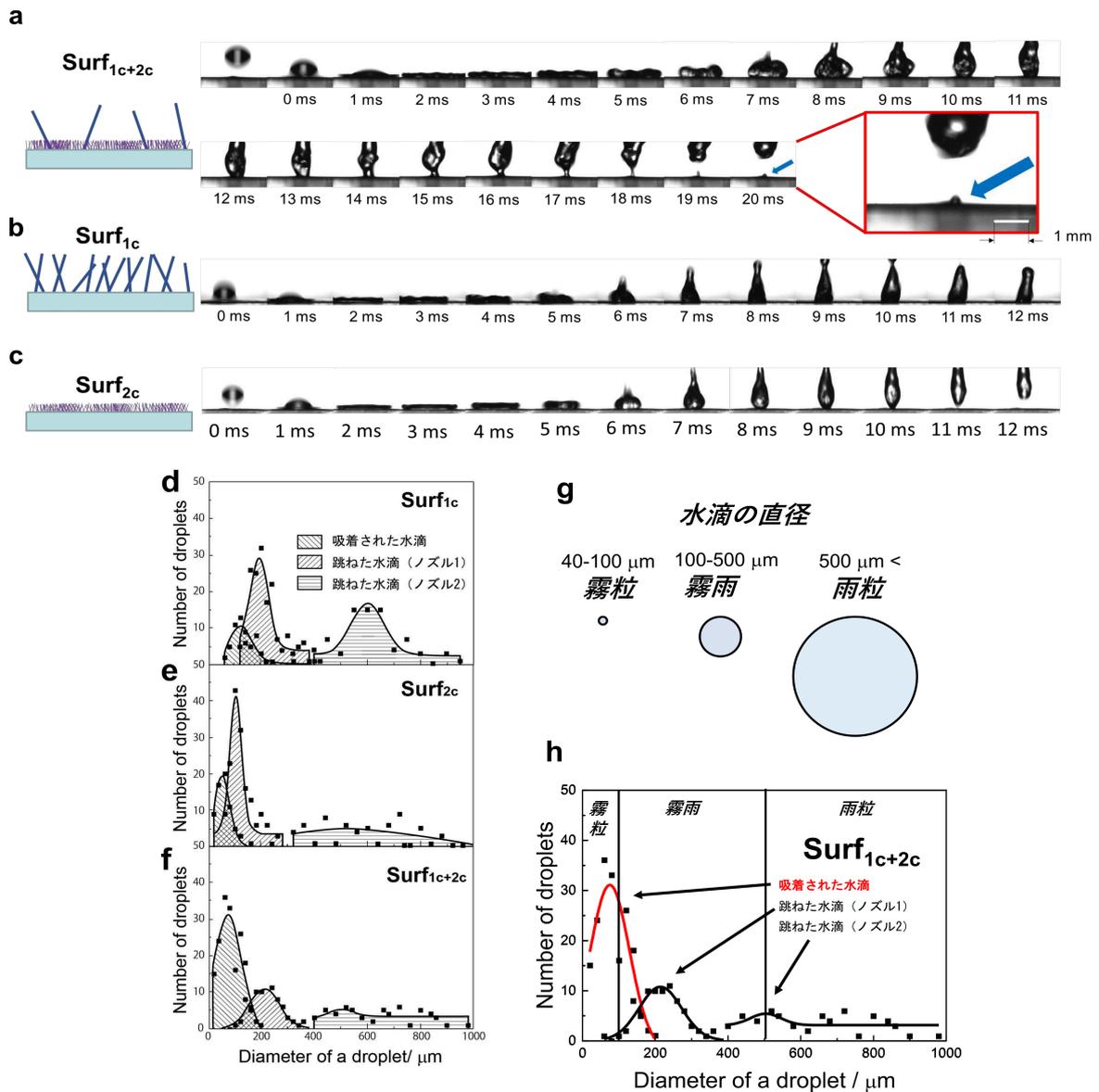
に紫外光を 10 分間照射後、暗所化 30 °C で保存すると、約 1 週間後には表面を直径 0.2-0.3  $\mu\text{m}$ 、長さ 2.2-2.5  $\mu\text{m}$  の針状結晶が密接して生えた表面が生成する。この表面での水滴の CA: 172°、SA<1° という超撥水性を示した[15,16]。

一方、オーストラリアに住むテングシロアリ (*Nasutitermes*) というシロアリは、雨の中を飛行するための特殊な表面構造の翅をもっていることが、G. S. Watson らによって報告されている[17]。このシロアリ (羽あり) は、交尾期に新たなコロニーを作るために結婚飛行を行うが、テングシロアリは敵からの捕食を避けるため、あえて雨季に飛行する。その時、その翅は、質量の大きな水滴は瞬時に弾き返す一方で、質量が小さく離れにくい小さな水滴は、一旦表面に保持し、合体させて大きくしてから表面から転がり落とす、二重濡れ性をもつと報告されていた。

Fig. 7 (a-c) に示すシロアリの翅の構造を前述した二種類の DAE を混合することで再現できると考えた。そこで、DAE **1o** と **2o** を等モル混合した溶液をガラス基板上に塗布し、溶媒を乾燥させた後、紫外光を照射して 30 °C で暗所下、9 日間保存し、**1c** と **2c** の針状結晶で覆われた表面を作成した (Fig. 7 (d, e))。ここでは、**1c** の針状結晶がシロアリの翅のヘアシャフトに、**2c** の結晶がミクラスターに対応する。この微結晶表面に水滴を落とすと、大きな水滴は跳ね返るが小さな水滴は表面に留まる二重濡れ性を示し (Fig. 8a)、単独の結晶からなる表面は示さなかった (Fig. 8b,c) [18]。

さらに、霧吹きで霧を吹きかけ、各結晶表面に吸着される水滴と跳ね返される水滴のサイズ分布を測定した (Fig. 8d-f)。シロアリの表面構造をまねた表面では、直径 200  $\mu\text{m}$  以下のサイズの水滴が選択的に吸着されていた。水滴のサイズの定義では、直径 40-100  $\mu\text{m}$  の水滴が霧粒であり、直径 100-500  $\mu\text{m}$  の水滴が霧雨、それ以上が雨粒である (Fig. 8g)。よって、**1c** と **2c** のサイズの異なる針状結晶で覆われた表面はシロアリの翅を再現する二重濡れ性を発現することが示された[18]。

6. おわりに



**Figure 8.** a) Optical images of a bouncing droplet on Surf1c+2c. A small droplet remained on the surface (blue arrow). b) Optical images of a non-bouncing droplet on Surf1c. c) Optical images of a bouncing droplet on Surf2c. Scale bar of expanded image is 1mm. Size distributions of water droplets depending on bouncing and non-bouncing states when sprayed on each surface. d) Surf1c, e) Surf2c, f) Surf1c+2c, g) Classification of rain by droplet size. h) Overlay of (f) and raindrop classification.

紫外線を照射することで熱安定性フォトクロミック化合物 DAE の結晶表面で可逆的な結晶成長と融解が起こることを見出し、その後、その現象を応用してバイオミメティックスに取り組んできた。当初、見出した針状結晶が単に生えただけの結晶表面は、ハスの葉と同様の CA,SA を示し

たが、実際のハスの葉のダブルラフネス構造を作成すると、ハスの葉のもつ生存のための機能が理解されるようになった。シロアリの翅の構造を模倣した結晶膜は、電鍍で鋳型を取り、大面積で空気中の霧を集める方法を模索している。この成果は、生物の表面構造がいかに重要な

機能を有しているかを明らかにするとともに、その構造をまねれば、その機能が再現される可能性を示した。成長する結晶の形状とサイズは、結晶成長に用いる化合物の結晶形と温度で制御できる。より複雑な形状も自由に作り出せる可能性を秘めている。本稿で紹介した内容は撥水性表面であるが、超親水性表面も作成可能である[7]。表面形状と撥水性、親水性をも自由に制御したバイオミメティック表面をも作成可能である。本研究で述べた手法が今後さらに幅広い範囲で利用されることを期待する。

## 7. 謝辞

本研究を推進するにあたり、立教大学 入江正浩 教授、森本正和 教授、理化学研究所中村振一郎 博士、旭川医科大学 眞山博幸 准教授、高輝度光科学研究センター 安田伸広 博士、龍谷大学先端理工学部の学生の皆様に、共同研究並びに実験でお世話になった。厚く御礼申し上げたい。本研究は、科研費特定領域研究「フォトクロミズム」(No. 471)、および新学術領域研究 高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築”Photosynergetics”(JP26107012)の支援を受けた。

## 参考文献

- 1) 篠原現人、野平修平 編著、バイオミメティクス、東海大学出版部、**2016**.
- 2) W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta*, **1997**, *202*, 1–8.
- 3) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda and S. Kobatake, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 12174–12277.
- 4) M. Irie, *Diarylethene Molecular Photoswitches, Concepts and Functionalities*, Wiley-VCH, Weinheim, **2021**.
- 5) 高分子学会編集 最先端材料システム One Point 8 フォトクロミズム、共立出版株式会社、**2012**.
- 6) K. Uchida, N. Izumi, S. Sukata, Y. Kojima, S. Nakamura, M. Irie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6470-6473.
- 7) K. Takase, K. Hyodo, M. Morimoto, Y.

- Kojima, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 6885-6887.
- 8) K. Uchida, N. Nishikawa, N. Izumi, S. Yamazoe, H. Mayama, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Tsujii, M. Irie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5942-5944.
- 9) N. Nishikawa, H. Mayama, Y. Nonomura, N. Fujinaga, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Langmuir*, **2014**, *30*, 10643-10650.
- 10) L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, *Langmuir*, **2008**, *24*, 4114- 4119.
- 11) R. Nishimura, K. Hyodo, H. Sawaguchi, Y. Yamamoto, Y. Nonomura, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 10299-10303.
- 12) R. Nishimura, H. Mayama, Y. Nonomura, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Langmuir*, **2019**, *35*, 14124-14132.
- 13) N. Fujinaga, N. Nishikawa, R. Nishimura, K. Hyodo, S. Yamazoe, Y. Kojima, K. Yamamoto, T. Tsujioka, M. Morimoto, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 7229-7235.
- 14) K. Uchida, R. Nishimura, E. Hatano, H. Mayama, S. Yokojima, *Chem. – Eur. J.*, **2018**, *24*, 8491-8506.
- 15) N. Nishikawa, H. Kiyohara, S. Sakiyama, S. Yamazoe, H. Mayama, T. Tsujioka, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Langmuir*, **2012**, *28*, 17817-17824.
- 16) N. Nishikawa, S. Sakiyama, S. Yamazoe, Y. Kojima, E. Nishihara, T. Tsujioka, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Langmuir*, **2013**, *29*, 8164-8169.
- 17) G. S. Watson, B. W. Cribb, J. A. Watson, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 129–136.
- 18) R. Nishimura, K. Hyodo, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Communs Chem.*, **2019**, *2*, Article number: 90.