

# 光が当たると伸び縮みするフォトクロミック結晶の開発に世界で初めて成功

入江正浩

光を当てると色が変わること知られるフォトクロミック分子。今回、立教大学理学部の入江正浩教授らの研究チームは、光の照射によって色の変化だけでなく、伸び縮みしたり、曲がったりするフォトクロミック単結晶を世界で初めて開発した。ナノサイズで物を動かすアクチュエーターとしての応用が期待されるこの成果は、*Nature* 2007年4月12日号で発表された<sup>1</sup>。入江教授に開発の経緯やその意義、今後の展望などについて話を聞いた。

## 光反応で色が可逆的に変化する有機化合物

**Nature Digest** — フォトクロミック分子とはどのようなものでしょうか？

**入江** — 特定の波長の光を受けることによって、物質の色が可逆的に変化する現象を「フォトクロミズム」といい、そのような性質をもつ低分子の有機化合物がフォトクロミック分子です。私たちが20年ほど前に発見し<sup>2</sup>、開発を続けてきた「ジアリールエテン」とよばれるフォトクロミック分子群では、紫外線を当てると、氷砂糖のような無色の結晶が赤色や青色、黄色、緑色などに変わります（図1）。光エネルギーを吸収して分子中の化学結合の一部が組みかわり、吸収スペクトルが長波長側、つまり可視光域にシフトするからです。具体的には、中央の3つの二重結合の部分が開環構造から閉環構造の異性体（6員環）へと変化するのですが、可視光を照射すると再び元の開環構造に戻るため、無色になります。紫外線を受けたときの色がさまざまなのは、分子中の置換基の種類の違いに依ります。世界中でさまざまなジアリールエテン誘導体の合成が進められており、今では300種以上が知られています。

**ND** — ほかにどんなフォトクロミック分子があるのですか？

**入江** — フォトクロミズム現象を起こす分子は自然界にも存在しています。例えば、植物の光形態形成に働く光受容体フィトクロムにはテトラピロールが、動物では目の光受容体ロドプシンにレチナールが含まれています。これらの分子は光を受けて異性化することによって、生体内に光が入ってきたことを知らせる役割を担っているのです。人工物での発見の歴史は古く、すでに1867年には、テトラセンにおいて最初のフォトクロミズム現象が発見されています。

その後、20世紀前半には染料合成の際の副産物として、フルギド、アゾベンゼンやスピロベンソフランなどが偶然に発見されました。これらは誘導体の合成も容易で、サングラス用の調光レンズとしてすでに应用されていますが、不安定で耐久性に乏しく、信頼性に欠けるという問題があります。しかしジアリールエテンは、熱安定性（室温で47万年安定）や耐久性（着色・脱色が1万回以上可能）、感度（光反応の量子収率100%）が高く、色の変化速度も10ピコ秒以下（ピコは $10^{-12}$ ）というすぐれた特長をもっています。

**ND** — どのような応用が考えられますか？

**入江** — 単一分子光メモリとして使える可能性があります。フォトクロミズムの反応は、1分子を単位として生じるため、各分子に独立に光情報を蓄え、取り出すことができると考えられます。2002年に私たちは、反応に伴って蛍光強度が変わるジアリールエテンを合成し、分子1個1個を区別して、オン・オフの書き込みや読み出し動作の確認に世界で初めて成功しました<sup>3</sup>。これを用いると原理的には、DVD100万枚分の情報がたった1枚の光ディスクに入ることとなります。「ストレージ技術における高密度化のロードマップ」によると、現在、1平方インチ当たり数ギガ（ $10^9$ ）ビットの記録密度が、2030年には1ペタ（ $10^{15}$ ）ビットになると予想されています。このような究極の大容量光メモリが、ジアリールエテンで可能になるかもしれません。

## テニスラケットでボールを飛ばすような動きをする結晶

**ND** — さらに今回、ジアリールエテンで結晶が変形することを発見されました。

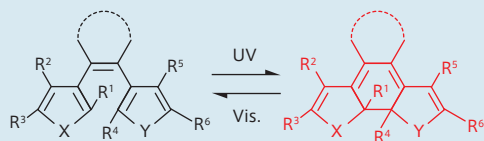


図1：ジアリールエテン単結晶の紫外光・可視光照射による着色・脱色と化学式。結晶だけではなく、ジアリールエテンをトルエンなどの有機溶媒に溶かした溶液や、濾紙に染み込ませたものでも、まったく同じように色が変化する。

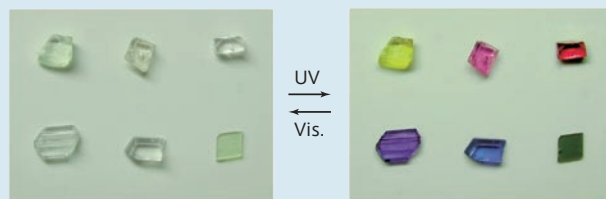


図2：ジアリールエテンの棒状結晶（長さ約300 $\mu$ m）に紫外光を当てて屈曲させ、シリカの微粒子（黒い球、直径80 $\mu$ m）を飛ばしているようす。棒状結晶の下側部分は固定されており、そこが支点となって動かない。



立教大学 入江正浩



入江正浩 (いりえ・まさひろ) / 立教大学理学部化学科教授。九州大学名誉教授。工学博士。専門は光化学・分子工学。1944年、京都府生まれ。1966年、京都大学工学部高分子化学科卒業、1968年、同大学大学院工学研究科博士課程修了。同年、北海道大学助手、1978年大阪大学産業科学研究所助教授。1988年、九州大学機能物質科学研究所教授。1996年、九州大学工学部(大学院工学研究科)教授。1997年～2002年、科学技術事業団戦略的基礎研究推進事業(CREST)「完全フォトクロミック反応系の構築」プロジェクトリーダーを務め、2007年4月より現職。

最初の論文は、ESRを用いた溶媒と電子の反応

に関する研究。その後、放射線化学から光化学へ研究分野を移し、光により溶液物性あるいは固体物性が可逆的に変化する「光応答性高分子」の基本概念を提案し、合成高分子が静的構造材料としてのみならず動的応答材料としても有用であることを初めて示した。1980年代後半に「ジアリールエテン」分子を発見し、現在は、このフォトクロミック分子の顕在、潜在能力の開発と応用展開に努めている。1988年に高分子学会賞、1993年に光化学協会賞、1995年にフランスLVMH財団よりダヴィンチ賞、2004年に日本化学会賞、2007年には向井賞を受賞。2003年にフランス・ボルドー大学より名誉博士号を授与される。

**入江** — はい。「フォトメカニカル機能」といって、光に反応して、微小な結晶全体が伸び縮みしたり、曲がったりするジアリールエテンを開発することができました。数百nm～0.5mm角程度の結晶に紫外線を当てると、結晶を構成する分子間の相互作用力が影響を受け、系全体がより安定な状態へ移行するため、5～7%の割合で縮み、可視光を当てると元の大きさに戻ります。反応速度は約25μ秒。長さ約300μmの棒状結晶をテニスラケットのように使い、微小なガラス球を打たせる実験にも成功しました(図2)。2001年の時点で、原子間力顕微鏡測定によって結晶表面が少し動くことがわかっていましたので<sup>4</sup>、結晶をもっと薄く小さくすれば、系全体が動くのではないかと考えたのです。この研究の意義は、分子レベルでの変形をマクロな可視レベルでの動きにまで拡大する手法を明らかにしたことにあります。同様のことが生体では、ATP-ADP変換エネルギーによる筋肉の動きとして現れますが、人工物での成功例はこれまでありませんでした。

**ND** — どのようなものに応用できるのですか？

**入江** — これらの結晶は、光によって歪むことから「光歪素子」と名づけることができます。電歪素子、つまり電圧を加えると微小に屈伸する素子はこれまでも知られていて、MEMS<sup>\*1</sup>などに広く利用されていますが、光歪素子の例は少なく、分子結晶としてはこれが初めてです。光歪素子の大きなメリットは配線を必要とせず、光を当てただけで遠隔操作ができることです。極微小領域でメカニカルな仕事をする光駆動アクチュエーターとして期待されます。

**ND** — 今後の方向性をお聞かせください。

**入江** — 私は今年の春に九州大学を定年退職して立教大学へ移り、現在新しい研究室を立ち上げているところです。立教大学では、今回発表した分子結晶のフォトメカニカル機能に関する研究をさらに深め、ナノレベルでの分子の変形をマクロな世界のメカニカル機能につなげる仕組みを分子レベルから明らかにしたいと考えています。前述のように生体ではいともたやすい「動く」ことが、人工物では実現していません。これまでできなかったこの「動く」というメカニカル機能を合成有機分子材料に与え、それを応用展開することがこれからの夢です。また、フォトクロミズム研究の裾野を広げ、若い研究者の参入を促し、日本のこの研究分野をさらに強くする「特定領域研究」を推進することも考えています。フォトクロミズム研究は、単一分子光メモリや光駆動アクチュエーターのほか単一分子電導スイッチ、光演算素子などの分子素子、機能性光学材料、光記録、表示材料など、多彩な分野へ発展を続けています。

### 研究にまつわる3つの言葉

**ND** — 若い研究者の方々へ、何かメッセージをお願いします。

**入江** — 私がこれまでの研究生活で気にとめてきた3つの言葉があります。まずセレンディピティ。予期せぬことから重要な結果を得ること、あるいはその能力という意味に使われますが、とくに実験を必要とする分野の研究では、必ずこのようなチャンスにめぐり合えます。それを見落とさずに育てることが、創造的な研究への道を拓くこととなります。実はジアリールエテンも、光で性質を変える高分子材料の合成を研究しているときに偶然に発見したもののなのです。セレンディピティで何かを発見している研究者はかなり多いと思いますが、それをピックアップしてうまく一般化するという操作があって、初めて先に進めるのです。その操作が成功するかどうかは、その人がどれだけの基礎知識をもっているかに依ります。基礎知識が少ないと、せっかく発見しても小さくしかまとまりません。

**ND** — 偶然に発見したものをしっかり取り上げて、大きくできるかどうかのポイントなのですね。

**入江** — 次はNIHルールです。NIHはNot Invented Here(ここで発明されたものではない)、つまりオリジナルな研究しか認めないことを意味しています。企業はともかく、大学の研究者には大切なことだと思います。また、米国にはPublish or Perish(論文を書かない学者は消滅する)という言葉があります。しかし、私が留学したドイツでは、断片的な研究内容を論文で小出しに書くのではなく、研究の総体として本を書くことのほうが重要視されます。本を書くということは、1つの分野を新しく作るということの意味し、それくらいの高い志をもって仕事をせよということなのです。研究が職業となったのは、それほど古いことではありません。その職業に就けた幸せを常に心にとどめて、頑張ってくださいね。

**ND** — ありがとうございます。 ■

聞き手は北原逸美 (Nature Digestのエディター)。

\*1 MEMS

Micro Electro Mechanical Systems (マイクロ電気機械システム) の略でMEMSと読む。微小な機械部品、センサー、アクチュエーター、電子回路などを1つのシリコン基板上に集積化したデバイスを指す。半導体の微細加工技術を駆使して作製され、加速度センサーなどの各種センサー、検査測定装置、インクジェットプリンターの微小ノズルなど広く応用されている。

1. Kobatake, S. et al, *Nature*, **446**, 778-781 (2007)
2. Irie, M. et al, *J.Org.Chem.*, **53**, 803 (1988)
3. Irie, M. et al, *Nature*, **420**, 759-760 (2002)
4. Irie, M. et al, *Science*, **291**, 1769-1772 (2001)