

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：32686

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22118

研究課題名（和文）金属腐食反応ダイナミクスのナノスケール・リアルタイム蛍光イメージング

研究課題名（英文）Nano-scale and real-time fluorescence imaging of metal-corrosion reaction dynamics

研究代表者

森本 正和（MORIMOTO, Masakazu）

立教大学・理学部・教授

研究者番号：70447126

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：金属腐食反応のダイナミクスをナノメートルスケールの空間分解能でリアルタイムに蛍光イメージングする新手法の創出へ向けて、金属腐食に関与する化学種の空間分布を可視化するための金属腐食プローブの設計指針を確立することを目指した。ジアリールエテン系光スイッチ型蛍光分子の光応答特性に対する置換基効果について検討することで、吸収・蛍光スペクトルの波長域の制御や耐光性の向上、水素イオン応答機能の付与など、金属腐食プローブの機能設計において有効な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で見出した設計原理に基づくと、水素イオンのみならず金属イオンに応答する分子を合成することも可能になると考えられる。光と様々な化学種に応答する多重機能性蛍光分子は、微小領域における金属腐食反応や細胞内における化学反応などのダイナミクスをイメージングするための蛍光プローブとして機能し、将来的には金属材料が関わる様々な産業分野や生物学・医学分野などに貢献する可能性を秘めている。

研究成果の概要（英文）：In order to create a new method for real-time fluorescence imaging of metal corrosion reaction dynamics with nanometer-scale resolution, we aimed to establish design strategies for fluorescent molecular probes to visualize the spatial distribution of chemical species involved in metal corrosion. By studying the substituent effect on photoresponsive properties of photoswitchable fluorescent diarylethene derivatives, we obtained useful knowledge on control of absorption and fluorescence spectra, improvement of photostability, and proton-responsive functions toward rational design of fluorescent molecular probes.

研究分野：有機光化学

キーワード：金属材料 腐食 蛍光

1. 研究開始当初の背景

金属の腐食は自然界や人間生活の中で身近に起こる現象であるとともに、金属材料の性能を劣化させるため様々な産業における根幹的問題である。近年では、集積回路の微細配線や金属ナノ粒子・ナノワイヤなど、金属材料の微小化が進んでおり、腐食反応による金属表面の構造変化や反応に関与する化学種を極微小な空間領域において観測する技術が求められる。従来、金属腐食の微視的な観察は電子顕微鏡や各種表面分析により行われてきた。これらの多くは金属表面の構造観察や元素同定を可能とするが、高真空条件や試料の観察前処理が必要なため、腐食が進行した後の金属試料を分析するにとどまり、腐食反応過程をその開始段階から *in situ* でモニタリングすることには制限がある。

2. 研究の目的

本研究では、金属腐食反応のダイナミクスをナノメートルスケールの空間分解能でリアルタイムに蛍光イメージングする新手法の創出に挑戦した。微小領域における金属腐食に関与する化学種の発生を可視化するための金属腐食プローブの分子骨格として、これまでに研究代表者らが開発してきたジアリールエテン系光スイッチ型蛍光分子^{1,2}に着目した。ジアリールエテンは、紫外光と可視光の照射により開環体と閉環体の間で異性化することで可逆的な色変化を示すフォトクロミック分子であり、光メモリや光スイッチなどの光機能分子デバイスとしての応用が期待されている。また、ベンゾチオフェンジオキソドを有するジアリールエテンは、光異性化反応に伴い蛍光の ON/OFF スwitching を示すことから、ナノメートルスケールの空間分解能を実現する超解像蛍光顕微鏡の蛍光プローブとして応用可能である。光のみならず様々な化学種にも応答して蛍光特性を変化させる分子は、金属腐食に関与する化学種の空間分布を超解像蛍光イメージングするための蛍光プローブとして機能すると期待される。そこで、種々の置換基を有するジアリールエテン誘導体を合成し、その光スイッチ特性や耐光性に対する置換基効果、ならびに化学種に対する応答特性を検討することで、金属腐食イメージングに必要なプローブ分子の設計指針を確立することを目指した。

3. 研究の方法

ベンゾチオフェンジオキソドを有するジアリールエテンを基本骨格として、ベンゾチオフェン 6 位のフェニル基に種々の置換基を有する誘導体を合成した。その誘導体について、溶液中での光異性化反応に伴う吸収スペクトルや蛍光スペクトルの変化、および光照射に対する耐久性（耐光性）を観測し、それらに対する置換基効果を検討することで、蛍光プローブとしての基本性能を評価した。また、酸の添加による吸収・蛍光スペクトルや光応答特性の変化を観測することで、ジアリールエテン誘導体の水素イオンに対する応答性を検討した。

4. 研究成果

まず、ベンゾチオフェン 6 位のフェニル基に種々の置換基（ニトロ基、トリフルオロメチル基、メチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基）を有するジアリールエテン誘導体（図 1）を合成し、それらの有機溶媒中でのフォトクロミズムと蛍光スイッチ特性について検討した。無色もしくは薄黄色の開環体の溶液に紫外光を照射すると、可視域に吸収帯をもつ閉環体が生成することで、溶液は着色した。電子求引性置換基（ニトロ基、トリフルオロメチル基）を有する誘導体の閉環体は黄色であるのに対して、電子供与性置換基（メトキシ基、ジメチルアミノ基）を有する誘導体の閉環体については吸収スペクトルが長波長シフトし、ジメチルアミノ基を有するものは青色を示した。また、紫外光により生成した閉環体は可視光励起のもとで蛍光を示した。

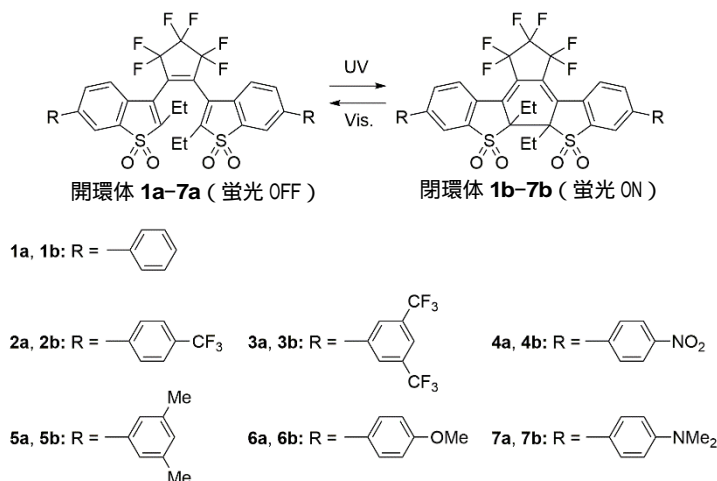


図 1 ジアリールエテン系光スイッチ型蛍光分子

電子求引性置換基(ニトロ基、トリフルオロメチル基)を有する誘導体の閉環体は黄緑色の蛍光を示すのに対して、電子供与性置換基(メトキシ基、ジメチルアミノ基)を有する誘導体の閉環体については蛍光スペクトルが長波長シフトし、ジメチルアミノ基を有するものは赤色の蛍光を示した。このような電子供与性置換基の導入による吸収・蛍光スペクトルの長波長シフトは、電子供与性置換基と電子求引性のベンゾチオフェンジオキッド部位が関わる電荷移動型光学遷移に由来すると考えられる。ジアリールエテンに対して適切な置換基修飾を施すことで、吸収・蛍光スペクトルの波長域を制御できることが分かった。

長時間の蛍光イメージングを行うためには、蛍光プローブ分子が光照射により副反応を起こさず、優れた耐光性を有することが求められる。合成したジアリールエテン誘導体の耐光性について検討した。ジアリールエテンの溶液に対して 365 nm 光を連続照射したときの閉環体の吸光度の変化をモニターすることで耐光性を評価した(図 2)。電子求引性置換基(ニトロ基、トリフルオロメチル基)を有する誘導体は、紫外光照射により閉環体の吸光度が速やかに減少したことから、紫外光照射により副反応を起こしやすいことが分かった。これに対して、電子供与性置換基(メトキシ基、ジメチルアミノ基)を有する誘導体は、紫外光を長時間照射しても有意な吸光度の減少を示さなかったことから、紫外光照射によりほとんど副反応を起こさず、比較的耐光性がよいとされているローダミン 101 と同等あるいはそれ以上の優れた耐光性を示した。紫外光照射による副反応の機構の詳細やそれに対する置換基の影響についてはまだ明らかになっていないが、ベンゾチオフェン 6 位のフェニル基に電子供与性置換基を導入することでジアリールエテン系光スイッチ型蛍光分子の耐光性を向上できることが示唆された³。このように優れた耐光性を有する蛍光分子は、長時間蛍光イメージングに有効であると考えられる。

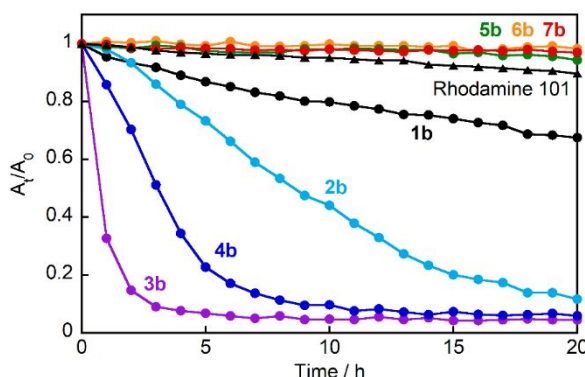


図2 ジアリールエテンおよびローダミン101のエタノール溶液に対して365 nm光を連続照射したときの、閉環体の吸収極大波長における吸光度の時間変化³

光のみならず様々な化学種にも応答して蛍光特性を変化させる分子は、金属腐食に關与する化学種の空間分布を可視化するための蛍光プローブとして機能すると期待される。そのような分子の設計指針を確立することを目指して、ジメチルアミノ基を有するフォトクロミック分子を合成し、その水素イオン応答特性について検討した。合成した分子の溶液に対して光を照射すると異性化反応が起こり、それに伴い蛍光強度が変化したことから、光による蛍光スイッチ機能が観測された。この分子は、低極性溶媒中では比較的高い光反応量子収率を示し、良好な蛍光スイッチ機能を発現するが、高極性溶媒中においては蛍光スイッチ機能が抑制された。これは、高極性溶媒中においては、電子供与性のジメチルアミノ基と電子求引性のベンゾチオフェンジオキッド部位との間の電荷移動相互作用により光異性化反応性が抑制されるためと考えられる。この高極性溶液に対してトリフルオロ酢酸を添加すると、長波長域の電荷移動型光学遷移による吸収帯が減少して、短波長域に新たな吸収帯が出現するとともに、光異性化反応と蛍光スイッチ機能が活性化された。これは、トリフルオロ酢酸から発生する水素イオンがジメチルアミノ基に結合することで、分子内電荷移動が起こらなくなったためと考えられる。

また、この分子の蛍光プローブとしての有用性を評価するために、高分子固体中での光応答挙動を検討した。ポリスチレンもしくはフルオロアルキルスルホン酸系高分子を有機溶媒に溶解させた溶液へフォトクロミック分子を添加し、その溶液を用いたスピンコート法により高分子薄膜を調整した。これらの高分子薄膜に対して紫外光を照射すると、膜中のフォトクロミック分子が異性化反応を起こし、光生成した異性体による蛍光が観測された。ポリスチレン膜は赤色の蛍光を示すのに対して、フルオロアルキルスルホン酸系高分子膜は緑色の蛍光を示した。これは、ポリスチレン中ではフォトクロミック分子のジメチルアミノ基の電子供与性のために電荷移動型の長波長蛍光が観測されたのに対して、フルオロアルキルスルホン酸系高分子中では高分子のスルホン酸基から発生する水素イオンがジメチルアミノ基に結合することで電荷移動型の光学遷移が消失し、短波長蛍光が観測されたと考えられる。

本研究では、金属腐食反応ダイナミクスのイメージングへ向けた、蛍光プローブの設計指針を確立することを目指した。ベンゾチオフェン 6 位に適切な置換基修飾を施すことで、吸収・蛍光スペクトルの波長域の制御や、耐光性の向上が可能であることが分かった。また、分子内電荷移動と光異性化反応の競合、およびその水素イオンの結合による変化を設計原理として利用することで、水素イオンの結合により光スイッチ機能が活性化される蛍光分子を合成できることが示唆された。このように環境中の水素イオンと結合することで蛍光特性を変化させる分子は、金属表面での腐食過程における水素イオン濃度の空間分布を可視化するプローブとして機能する可能性がある。また、この設計原理に基づくことで、水素イオンのみならず金属イオンに応答する分子を合成することも可能になると考えられる。光と様々な化学種に応答する多重機能性蛍光分子は、微小領域における金属腐食反応や細胞内における化学反応などのダイナミクスをイメージングするための蛍光プローブとして機能する可能性を秘めている。

引用文献

- 1) K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(34), 13558-13564 (2011)
- 2) M. Irie, M. Morimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91(2), 237-250 (2018)
- 3) R. Iwai, M. Morimoto, M. Irie, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 19(6), 783-789 (2020)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Hiroka Chiba, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie	4. 巻 50
2. 論文標題 Stepwise assembly of ultrathin poly(vinyl alcohol) films on photoresponsive diarylethene crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 84-86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200693	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ayako Fujimoto, Noriko Fujinaga, Ryo Nishimura, Eri Hatano, Luna Kono, Akira Nagai, Akiko Sekine, Yohei Hattori, Yuko Kojima, Nobuhiro Yasuda, Masakazu Morimoto, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Ben L. Feringa, Kingo Uchida	4. 巻 11
2. 論文標題 Photoinduced swing of a diarylethene thin broad sword shaped crystal: a study on the detailed mechanism	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 12307-12315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC05388K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Daichi Okada, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, Osamu Oki, Masakazu Morimoto, Xuying Liu, Takeo Minari, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto	4. 巻 7
2. 論文標題 Optical microresonator arrays of fluorescence-switchable diarylethenes with unreplicable spectral fingerprints	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Horizon	6. 最初と最後の頁 1801-1808
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0MH00566E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Ryota Iwai, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie	4. 巻 19
2. 論文標題 Turn-on mode fluorescent diarylethenes: effect of electron-donating and electron-withdrawing substituents on photoswitching performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences	6. 最初と最後の頁 783-789
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PP00064G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Nishimura, Ayako Fujimoto, Nobuhiro Yasuda, Masakazu Morimoto, Tatsuhiro Nagasaka, Hikaru Sotome, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Ben L. Feringa, Kingo Uchida	4. 巻 58
2. 論文標題 Object transportation system mimicking the cilia of Paramecium aurelia making use of the light-controllable crystal bending behavior of a photochromic diarylethene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13308-13312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201907574	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Gaowa Naren, Chien-Wei Hsu, Shiming Li, Masakazu Morimoto, Sicheng Tang, Jordi Hernando, Gonzalo Guirado, Masahiro Irie, Francisco M. Raymo, Henrik Sunden, Joakim Andreasson	4. 巻 10
2. 論文標題 An all-photonic full color RGB system based on molecular photoswitches	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-11885-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Masakazu Morimoto
2. 発表標題 Turn-on mode photoswitchable fluorescent molecules based on photochromic diarylethenes
3. 学会等名 The 41st Photonics & Electromagnetics Research Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masakazu Morimoto, Ryota Iwai, Shoya Takasu, Masahiro Irie
2. 発表標題 Turn-on mode photoswitchable fluorescent diarylethenes: Substituent effect on photoswitching performance
3. 学会等名 10th International Symposium on Photochromism (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

立教大学森本正和研究室ホームページ
<https://www2.rikkyo.ac.jp/web/m-morimoto/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------