

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成18年度採択研究代表者

稲垣 伸二

(株)豊田中央研究所 稲垣特別研究室 室長・シニアフェロー
(株)豊田中央研究所 先端研究センター シニアフェロー

有機シリカハイブリッド材料のナノ構造制御と機能創出

§ 1. 研究実施の概要

本研究では、有機シリカ材料の構造と機能の拡張・最適化を図り、高効率で安定な光エネルギー変換、分子認識、吸着・触媒システムを構築するための基盤技術確立を狙いとす。

材料設計では、H20 年度に続き、太陽光を利用した光エネルギー変換を指向した有機シランモノマーの設計とメソポーラス有機シリカ(PMO)の合成を行った。まず、光合成で重要な機能を果たすポルフィリン環を含む架橋有機シランモノマーから PMO 粉末の合成に成功し、可視光を効率的に利用可能な光触媒系の構築に向け大きく前進した。一方、ホール輸送性を示す架橋有機シランモノマーの改良も実施し、有機シリカを p 型とする p-n 積層型光電変換素子の効率向上を達成した。更に、高性能 PMO として、昨年度のピリジン基に加え、フェニルピリジン基架橋 PMO の合成を達成し、分子認識、触媒・吸着材料への応用を開始した。また、優れた光電変換性能が期待されるチオフェン系架橋有機シランモノマーの設計・合成にも着手した。アルコキシシランに代わる新規アリルシラン前駆体モノマーの反応条件を検討した結果、最適な酸触媒と溶媒を見出し、本前駆体モノマーの課題であった反応性の改善を達成した。

光触媒系構築では、今回初めて、可視光吸収性アクリドン(Acd)架橋 PMO を利用して2種類の光反応系を構築した。光捕集系では、Acd-PMO の細孔内に Ru 錯体(電子ドナー)と Co 錯体(触媒)を固定した光触媒系を構築し、可視光(波長:400nm)照射下で水からの水素生成を確認した。電子移動系では、Acd-PMO 骨格から Pt への直接電子移動と水からの水素生成を確認した。一方、犠牲試薬の無使用化に向け、光還元反応系に加え、光酸化反応系の構築にも着手した。また、錯体の溶出を抑制したリン酸基含有 Ru 錯体/PMO 複合体を合成し、PMO 骨格から Ru 錯体への効率的な光励起エネルギー移動を確認した。

光電変換素子構築では、ホール輸送性テトラフェニルピレン(TPPy)-PMO を利用した p-n 積層型光電変換素子を試作した。TPPy 前駆体の改良により外部量子効率が昨年度より2桁以上向上

できた。メソ細孔を利用した理想的 p-n 接合界面の形成はまだ達成されていないが、メソ細孔の垂直配向化や n 型界面活性剤の合成の着手など準備が整いつつある。

光物性解析においては、昨年度の単分子追跡に加え、PMO 細孔壁からゲスト分子へのエネルギー移動過程の単分子レベル観察を行うため、PMO 発光バンドの調整を行った。また、ビフェニル架橋 PMO 薄膜の励起ダイナミクスについて、フェムト秒過渡吸収・過渡二色性測定に加え、励起光強度依存性を評価したところ、高密度に配列したねじれ型ビフェニル基が、協同的に平面型ビフェニル基に変化し、迅速にエキシマーを形成することを示唆する結果が得られた。計算設計においては、シリカ骨格に制限されたベンゼンのエキシマー形成過程の電子状態計算を実施した結果、シリカ骨格(Si-O-Si)の変形よりも、Si-C 結合と有機基の変形がエキシマー形成に大きく寄与していることが明らかになった。

§ 2. 研究実施体制

A. 稲垣グループ

①研究分担グループ長： 稲垣 伸二 (株式会社豊田中央研究所、シニアフェロー)

②研究項目

有機シリカハイブリッド材料の合成と機能設計

B. 嶋田グループ

①研究分担グループ長： 嶋田 豊司 (奈良工業高等専門学校、教授)

②研究項目

新規有機シランの合成

C. 宮坂グループ

①研究分担グループ長： 宮坂 博 (大阪大学大学院、教授)

②研究項目

PMO の励起移動ダイナミクス計測

PMO のマイクロ構造評価

PMO 中ゲスト分子の運動ダイナミクス計測

C. 石谷グループ

①研究分担グループ長： 石谷 治 (東京工業大学大学院、教授)

②研究項目

多核金属錯体が PMO に取り込まれる条件の探索

光物性・光反応性の解明
光触媒能の検証

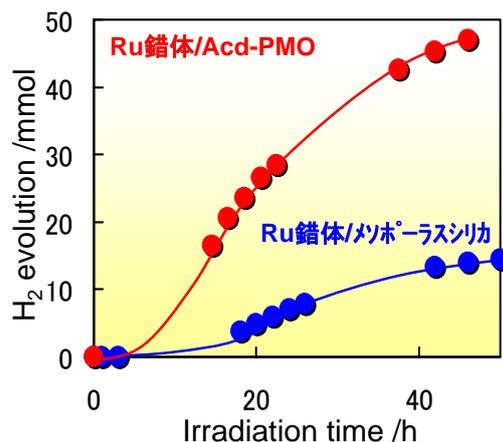
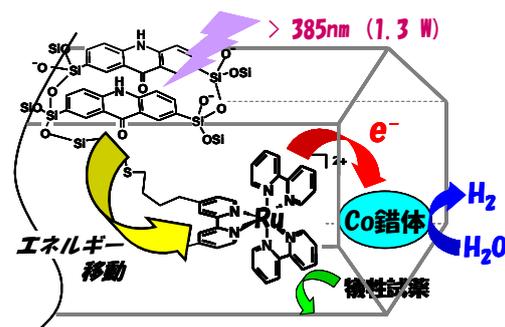
§ 3. 研究実施内容

A. 有機シリカハイブリッド材料のナノ構造制御と機能創製（稲垣グループ）

(1) ナノ材料設計 今年度は、有機シリカ材料の高機能化を指向し、昨年度合成した有機シラン前駆体（モノマー）の活用・改良を主に検討した。昨年度ポルフィリン（Porph）架橋モノマー合成とその PMO 薄膜化を報告したが、今年度は光触媒反応系構築を狙い Porph-PMO 粉末作製に着手した。モノマー100%からの規則メソ構造形成は困難であったが、骨格形成材であるテトラエトキシシラン（TEOS）との混合系で PMO 粉末化に成功した。得られた Porph-PMO に亜鉛塩を作用させると、ほぼ全ての Porph 基に亜鉛イオンを配位できた。今後、光触媒反応系の構築に展開する。次に、ホール輸送性 PMO の原料であるテトラフェニルピレン（TPPy）架橋モノマーの改良を行った。従来はプロピルカルバメート基を介して TPPy 基をシリル化していたが、連結部位短縮による有機基間相互作用の増加を狙い、直接あるいはプロピル基を介して TPPy 基をシリル化する新規合成ルートを開拓した。この改良により TPPy-PMO 薄膜を p 型材料とする光電変換素子の性能を大幅に向上させた（詳細はナノデバイス項参照）。また、最近の高機能性モノマーの多くはアルコキシシリル体でなくアリルシリル体であることから、低反応性アリル基のゾルゲル反応に対して効果的な溶媒の割り出しを検討した。そして、プロトンとの相互作用が弱い、低 Solvent basicity の溶媒が反応促進に有効であることを見出した。今後、有機シリカ作製に活用していく。一方、新規モノマー設計も並行して実施した。PMO 細孔表面への高密度かつ強固な金属錯体配位を狙い、フェニルピリジン架橋モノマーを設計し、その PMO 粉末化に成功した。今後、錯体導入による機能化に展開する。また、長波長光を吸収可能（吸収端 > 600 nm）かつ高ホール輸送能を実現可能なチオフェン系モノマーの設計にも取り組んでいる。それに加え、電子輸送性を付与した鋳型界面活性剤として、ペリレンビスイミド（PBI）の N 位にポリオキシエチレン（PEO）鎖を導入した分子を設計した。そして、本分子が自己組織化によりメソ構造を形成すること、また TEOS との混合系においても、メソ構造を形成することを確認した。今後、有機シリカとの混合系におけるメソ構造形成の可能性を検討する。なお、昨年度までの成果であるビフェニル（Bp）架橋シリカ縮合過程での分子配向変化（論文 A-4）、フェニル架橋 PMO の電子供与性解析（論文 A-6）、多色可視発光性オリゴフェニレンビニレン架橋 PMO（論文 A-8）、多色可視発光性テトラフェニルピレン架橋 PMO（論文 A-9）、アクリドン架橋 PMO の透明薄膜化（論文 A-10）、を論文化した。

(2) 新機能の創出 今年度は、昨年度合成した可視光吸収性アクリドン（Acd）架橋 PMO 粉末（吸収端 450 nm）をホスト材料とし、骨格有機基の光捕集機能あるいは電気供与能を

利用した光触媒反応系の構築を検討した。光捕集系では、骨格 Acd 基の励起エネルギー集約部位として Ru 錯体を細孔内に固定し、触媒活性点として Co 錯体を細孔内に導入した反応系を構築した (図 A-1 上)。犠牲試薬存在下、可視光照射 (> 385 nm) すると、Acd 基からの励起エネルギー集約による Ru 錯体から Co 錯体への電子注入と水素生成が確認された。また、水素生成量は宿主材料をメソポーラスシリカ (可視光吸収せず → Ru 錯体を直接励起) とした場合の 3 倍以上となり、本系においても PMO 光捕集機能による光触媒反応の増感を確認した (図 A-1 下)。電子移動系では、Acd-PMO に Pt を担持した反応系を構築した。犠牲試薬存在下、可視光照射 (400 nm) すると、Acd 基から Pt への電子注入により水素生成した (反応量子収率 0.9%)。骨格有機基から触媒への直接電子注入は、PMO 骨格有機基の特異な電子ドナー性を示すとともに、今後光触媒反応系を構築する上で重要な知見



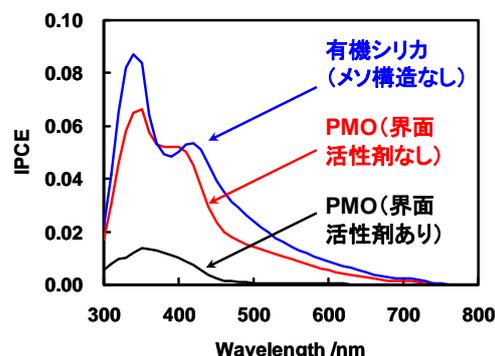
図A-1 可視光吸収性Acd-PMOの光捕集機能を利用した光触媒反応系(上)とその可視光照射による水素生成挙動(下)

である。また、酸化反応場の構築を狙い、Ru 錯体固定 Acd-PMO の細孔内に酸化ルテニウム (RuO₂) を担持した反応系を設計した。犠牲試薬存在下、可視光照射 (> 385 nm) すると、励起された Ru 錯体から RuO₂ へのホール注入により微量ではあるが酸素生成することを確認した。更に、触媒を IrO₂ に変更することで酸素生成能が向上することを見出した。今後、反応効率向上に加え酸化・還元反応場両立による犠牲試薬フリー化を検討する。一方、昨年度合成したピリジン架橋 PMO に関して、金属イオン吸着挙動の詳細な解析、金属錯体配位による機能化を進めている。なお、昨年度までの成果である Acd-PMO 粉末合成 (論文 A-3)、ビオロゲン固定 Bp-PMO を利用した光触媒反応系構築 (論文 A-7) を論文化した。

(3) ナノデバイス設計 今年度は、PMO 薄膜を p 型材料とする光電変換素子の動作を確認すると共に、性能向上に向けた検討に着手した。まず、TPPy 基を直接 (TPPy-Si) あるいはプロピル基を介して (TPPy-C3-Si) シリル化した原料から合成した TPPy 架橋有機シリカ薄膜 (メソ構造なし) を p 型材料、フラーレン誘導体 (PCBM) を n 型材料として p-n 積層型光電変換素子を試作した。TPPy-Si 系では明確な光電変換動作を確認できなかったが、TPPy-C3-Si 系では波長 400nm 付近における外部量子効率最大値 (ϕ_{\max}) が約 0.09 となり、昨年度 ($\phi_{\max}=3 \times 10^{-4}$) から 2 桁以上向上できた (図 A-2)。この原因として、連結部位を短縮かつ有機基のシリカ骨格に対する自由度を確保した分子設計による有機基間相互作用増

加 and/or カルバメート基除去による移動度向上、の可能性が示唆された。次に、特性良好であった TPPy-C3-Si 系を PMO 薄膜化し、それを p 型材料とした素子を試作した。そして、その光電変換性能 ($\phi_{\max}=0.07$) が界面活性剤除去前 (細孔が界面活性剤で閉塞: $\phi_{\max}=0.01$) よりも高いことを確認した (図 A-2)。一方、その性能はメソ構造なしの有機シリカ膜を越えてはおらず、メソ細孔を利用した理想的な pn 接合界面の形成には至っていない。更に、本素子の性能は共役系高分子を p 型材料とした場合 ($\phi_{\max}\sim 0.4$) よりも依然低く、また TPPy 基 (吸収端 450 nm) では太陽光を有効利用できない。そこで、長波長光を吸収可能 (吸収端 > 600 nm) かつ高ホール輸送能を実現可能なチオフェン系モノマー設計をナノ材料設計チームと連携して実施している。また、素子低性能の一因として、従来の PMO 薄膜作製プロセス (メソ細孔がランダム配向) では n 型材料のメソ細孔内への充填・pn 接合界面形成が不十分と考えられることから、高分子系界面活性剤を利用したメソ細孔の垂直配向化にも取り組んでいる。なお、昨年度までの成果であるホール輸送性トリスチリルベンゼン架橋 PMO (論文 A-5) を論文化した。

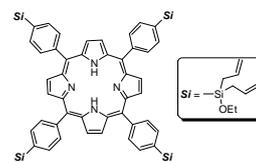
(4) 計算設計 今年度は、シリカ骨格により運動が制限された有機基の相互作用を理解すべく、2つのベンゼン分子のパラ位を-Si-O-Si-で架橋したモデル分子の電子状態計算を実施した。本分子では、基底状態から Si 位置がほぼ変化せず Si-C 結合及び有機基の変形により励起二量体を形成した。本結果より、シリカ骨格中の有機基間相互作用が架橋部位を SiH₃ 基で置換した 2 分子の Si 位置を固定した状態での相互作用で記述可能であることが示された。一方、計算負荷低減が期待できる時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) の本計算への適用の可能性を検討し、ベンゼン二量体の励起状態での相互作用を適切に記述できることを明らかにした。また、本手法を用いてベンゼン三量体の励起状態での相互作用が二量体の重ね合わせで概ね理解できる可能性を見出した。



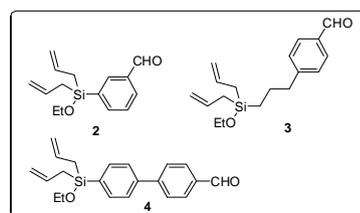
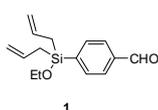
図A-2 TPPy架橋有機シリカ (メソ構造なし)あるいはPMOをp型材料とした光電変換素子の外部量子効率 (IPCE)

B. 有機シリカハイブリッド材料の新展開（嶋田グループ）

20 年度、合成に成功したアリルシリル基を有するポルフィリン架橋ゾルゲル前駆体(TDAE-Porph: 右図)のアリルシリル基結合位置



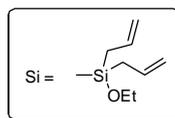
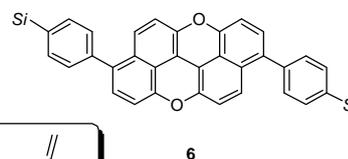
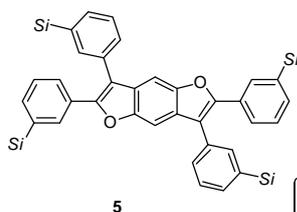
が異なる前駆体合成を検討した。TDAE-Porph は、パラ位置換体アリルシランビルディングブロック (MBAS) **1** を利用して合成するため、ポルフィリン骨格に結合しているフェニル基のパラ位にアリルシリル基を有する。ケイ素原子の置換位置は、PMO 薄膜および粉末の細孔壁中のポルフィリン環の配向性に大きく寄与すると考えられることから、新たにメタ位



21年度新規に合成を達成したアルデヒドMBAS

置換体 MBAS **2** を合成し、そのポルフィリン架橋ゾルゲル前駆体の合成を達成した。また、ポルフィリン架橋ゾルゲル前駆体のゾルゲル重合時に一部のケイ素—炭素結合に開裂が観察されたため、ケイ素原子が結合する sp^2 炭素原子を sp^3 に変更した MBAS **3** およびそれから誘導されたポルフィリン架橋ゾルゲル前駆体の合成を達成した。さらに、スペーサーをフェニレンからビフェニレンにした MBAS **4** およびその前駆体の合成も達成した。

一方、PMO 骨格の電子・ホール移動度の向上およびそれらの架橋有機基の酸化、熱安定性は本研究課題の鍵となると予想され、21 年度はその対策にも取り組んだ。最近、フランおよびピラン誘導体



の化学的および物理的特性が注目され、特に *peri*-xanthenoxanthene (PXX) がペンタセンなどのアセンに比べて酸化および熱に対して優れた安定性を示すことが報告されている。そこで、今回それらのゾルゲル前駆体合成に取り組み、ベンゾジフラン誘導体 **5** および PXX 誘導体 **6** の合成を達成した。しかし、合成収率の更なる向上が課題として残った。

また、アリルシリル基のゾルゲル重合反応における反応性向上を目指して、重合反応の進行とともに生成するプロペンの定量により、最適条件の検討を行った。その結果、塩酸酸性条件下では十分には進行しなかったルテニウムビピリジル錯体架橋アリルシリル体のゾルゲル縮重合反応がアセトニトリル溶媒を用い硝酸酸性とすることで大きく反応加速することを見出し、対イオンがゾルゲル重合速度に影響を及ぼすことを明らかにした。

なお、以前から実施してきたアルキルオキソニウムテトラフルオロボレートに触媒とする非水条件下でのシラノールフリーシリカゲルの合成については、最近、反応収率の再現性に問題があることが判明した。そこで種々条件検討を行い、反応系に含まれるごく少量の水および対アニオン中から生じるフッ素アニオンが触媒作用に関与していることを突き

止めた。現在、詳細な結果解析を行っている。

C. 有機シリカハイブリッドの時空間分解光物性解析（宮坂グループ）

宮坂グループとして、次の二点を中心に研究を進めている。①構造制御された PMO 等のナノメートルスケールの構造評価法の開拓、及びその光物性の詳細な解析。②超高速時間分解分光測定を駆使した PMO 等の光励起後の緩和過程、励起エネルギー移動、電子移動過程の詳細な計測・解析による PMO 特有の機能として期待される種々の物性の評価。

①においては、PMO 壁中の発色団から細孔中ゲスト蛍光分子へのエネルギー移動過程を単分子レベルで観測し、その位置依存性からエネルギー移動効率のナノスケールの均一性、エネルギー捕集材料としての性能を評価することを目指し、有機基として共役系発色団（アクリドン、ピレン）を有する PMO 固体フィルムに対して測定を行った。その結果、壁中発色団間の相互作用により、壁面からの蛍光が長波長まで延び、ゲスト分子の発光バンドに重なったためゲスト（TDI）の単分子計測ができなかった。これを解決するため非発光性の TEOS を共役系有機シランモノマーに混合し、壁中の発色団濃度を低下させた。そして、モノメリックな発光に近づけることで、ゲストの発光バンドと壁の発光との重なりをある程度軽減することができた。なお、昨年度までの成果である PMO 固体フィルム中のゲスト分子の単分子追跡によるマイクロ構造解析（論文 C-3）を論文化した。

一方、②においては、ナノ～フェムト秒時間分解分光装置による過渡吸収測定、過渡吸収異方性測定、蛍光寿命計測などを用い PMO 骨格中のエネルギー移動過程を解析、理解する第一歩として、有機基としてビフェニル基を骨格に有する PMO 固体フィルムの光励起後のダイナミクスを明らかにしてきた。その結果、励起直後には迅速なエキシマー生成が観測された。これは、骨格中では複数のビフェニル基が常に近接した状態に存在するため効率良くエキシマーが生成されるためであると解釈される。またフェムト秒過渡吸収測定装置を改良することにより検出感度（S/N 比）及び時間分解能を向上させ、光励起直後の過渡吸光度の時間変化にこれまで観測できていなかった励起光強度依存性を計測することに成功した。これらの結果は、ねじれ型ビフェニル基の周りのビフェニル基が励起されることにより、協同的に平面型ビフェニル基に変化し、迅速なエキシマーを形成することを意味する。つまり、数ピコ秒で起こるビフェニル励起状態のメインの緩和過程は、エキシマー形成であると考えられる。

D. 有機シリカハイブリッドおよびその金属錯体複合体の光触媒特性（石谷グループ）

本グループは、有機シリカハイブリッドを中核とした新材料の光触媒機能評価を担当した。特に、PMO と金属錯体の複合系の創製と光機能性の探索について研究を行った。

前年度の研究では、Ru(II)錯体、直鎖状 Re(I)オリゴマー、および Ru(II)-Re(I)異種多核錯体（論文 D-1）と PMO との複合化に成功したが、一連の金属錯体/PMO 複合体を、光触媒反応に用いる溶液に懸濁させると、金属錯体が PMO 細孔から溶液に溶け出すことが分かっ

た。

そこで本年度は、PMO への金属錯体の固定化を目的に、リン酸基を有する配位子および Ru(II)錯体の合成を行った。金属錯体中のリン酸基と PMO 細孔壁との相互作用により、従来の方法とは異なる吸着特性を示した。すなわち、(1) 界面活性剤が存在しなくても金属錯体の定量的な吸着が可能、(2) より広範囲な吸着量制御が可能、(3) 極性溶媒中でも金属錯体を安定的に PMO 細孔中に保持できる。さらに、リン酸基含有 Ru(II)錯体/PMO 複合体の光化学特性について検討を行ったところ、Ru(II)錯体の吸着量増加に伴い、PMO のビフェニル基からの発光が消光され、Ru(II)からの発光の増大が観測された。この結果は、PMO から Ru(II)錯体への光誘起エネルギー移動が生じていることを明確に示し、詳細な解析から 410 分子以上のビフェニル基から 1 分子の Ru(II)錯体へ光エネルギーが集約されていることが明らかにした。

このように、より汎用性・拡張性のある金属錯体/PMO 複合体の構築に成功した。今後は、Ru(II)ターピリジン誘導体や Ru(II)-Re(I)異種多核錯体と PMO との複合化を行い、新規な有機無機超複合系の光物性および光反応性を明確にする。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

A. 稲垣グループ

- A-1: T. Tani, N. Mizoshita and S. Inagaki, "Luminescent Periodic Mesoporous Organosilicas", *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 4451-4456. DOI: 10.1039/b820691k
- A-2: S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani and T. Okada, "Light-Harvesting of a Periodic Mesoporous Organosilica Bearing Framework Chromophores", *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 4042-4046. DOI: 10.1002/anie.200900266
- A-3: H. Takeda, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, T. Tani, K. Matsumoto, T. Shimada and S. Inagaki, "Visible-light-harvesting periodic mesoporous organosilica", *Chem. Commun.* 40 (2009) 6032-6034. DOI: 10.1039/b910528j
- A-4: M. Ohashi, Y. Goto, N. Mizoshita, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, "Change in Molecular Orientation with Condensation of 4,4'-Bis(trihydroxysilyl)biphenyl Crystals", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 82 (2009), 1035-1038. DOI: 10.1246/bcsj.82.1035
- A-5: N. Mizoshita, M. Ikai, T. Tani and S. Inagaki, "Hole-Transporting Periodic Mesoporous Organosilica", *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14225-14227. DOI: 10.1021/ja9050263
- A-6: B. Camarota B, Y. Goto, S. Inagaki, E. Garrone and B. Onida, "Electron-Rich Sites at the

Surface of Periodic Mesoporous Organosilicas: A UV-Visible Characterization of Adsorbed Iodine”, *J. Phys. Chem. C* 113 [47] (2009) 20396-20400. DOI: 10.1021/jp906696f

- A-7: M. Ohashi, M. Aoki, K. Yamanaka, K. Nakajima, T. Ohsuna, T. Tani and S. Inagaki, “Periodic Mesoporous Organosilica-Based Donor-Acceptor System for Photocatalytic Hydrogen Evolution”, *Chem.-Eur. J.* 15 [47] (2009) 13041-13046. DOI: 10.1002/chem.200901721
- A-8: N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani and S. Inagaki, “Efficient Visible Light Emission from Dye-Doped Mesostructured Organosilica”, *Adv. Mater.* 21 [47] (2009) 4798-4801. DOI: 10.1002/adma.200901168
- A-9: N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani and S. Inagaki, “Tetraphenylpyrene-Bridged Periodic Mesostructured Organosilica Films Exhibiting Efficient Visible Light Emission”, *Chem. Mater.*, published online. DOI: 10.1021/cm9034787
- A-10: Y. Maegawa, N. Mizoshita, T. Tani and S. Inagaki, “Transparent and visible-light harvesting acridone-bridged mesostructured organosilica film”, *J. Mater. Chem.*, in press. DOI: 10.1039/C0JM00275E

B. 嶋田グループ

なし

C. 宮坂グループ

- C-1: Y. Ishibashi, T. Katayama, C. Ota, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, and H. Miyasaka, "Ultrafast Laser Spectroscopic Study on Photochromic Cycloreversion Dynamics in Fulgide Derivatives: One-Photon and Multiphoton-Gated Reactions.", *New J. Chem.* 33 (2009) 1409-1419. DOI: 10.1039/b900999j
- C-2: H. Miyasaka, Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi and J. Abe, “Ultrafast Photodissociation Dynamics of a Hexaarylbimidazole Derivative with Pyrenyl Groups: Dispersive Reaction from Femtosecond to Ten Nanosecond Time Regions”, *J. Am. Chem. Soc.* 131 [21] (2009) 7256-7263. DOI: 10.1021/ja809195s
- C-3: S. Ito, S. Fukuya, T. Kusumi, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, Y. Goto, M. Ikai, T. Tani and S. Inagaki, “Microscopic Structure and Mobility of Guest Molecules in Mesoporous Hybrid Organosilica: Evaluation with Single Molecule Tracking”, *J. Phys. Chem. C* 113 [27] (2009) 11884-11891. DOI: 10.1021/jp902219d
- C-4 :Y. Nagasawa, A. Oishi, T. Itoh, M. Yasuda, M. Muramatsu, Y. Ishibashi, S. Ito and H. Miyasaka, “Dynamic Stokes Shift of 9,9'-Bianthryl in Ionic Liquids: A Temperature Dependence Study”, *J. Phys. Chem. C.* 113 [27] (2009) 11868-11876. DOI: 10.1021/jp9020454
- C-5: K. Uchida, S. Yamaguchi, H. Yamada, M. Akazawa, T. Katayama, Y. Ishibashi and H. Miyasaka,

“Photoisomerization of Azobenzene Gel by Pulsed Laser Irradiation”, *Chem. Com.* (2009) 4420-4422. DOI: 10.1039/b908303k

C-6: S. Ito, K. Itoh, S. Pramanik, T. Kusumi, S. Takei and H. Miyasaka, “Diffusion Coefficient in a Photo-Curable Polymer Material, as Evaluated by Means of Single Molecule Tracking”, *Appl. Phys. Exp.* 2 (2009) 075004. DOI: 10.1143/APEX.2.075004

C-7: T. Kaji, S. Ito, S. Iwai and H. Miyasaka, “Nanosecond to Submillisecond Dynamics in Dye-Labeled Single-Stranded DNA, as Revealed by Ensemble Measurements and Photon Statistics at Single-Molecule Level”, *J. Phys. Chem. B*, 113 [42] (2009) 13917-13925. DOI: 10.1021/jp811122a

C-8: T. Fukaminato, M. Tanaka, T. Doi, N. Tamaoki, T. Katayama, A. Mallick, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, and M. Irie, “Fluorescence Photoswitching of a Diarylethene-Perylenebisimide Dyad based on Intramolecular Electron Transfer”, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 9 (2010) 181-187. DOI: 10.1039/b9pp00131j

C-9: Y. Ishibashi, K. Okuno, C. Ota, T. Umesato, T. Katayama, M. Mutakami, S. Kobatake, M. Irie, and H. Miyasaka, “Multiphoton-Gated Cycloreversion Reactions of Photochromic Diarylethene Derivatives with Low Reaction Yields upon One-photon Visible Excitation.”, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 9 (2010) 172-180. DOI: 10.1039/b9pp00116f

D. 石谷グループ

D-1: Takeda, H.; Ishitani, O., "Development of Efficient Photocatalytic Systems for CO₂ Reduction Using mononuclear and multinuclear Metal Complexes Based on Mechanistic Studies", *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 346-354. doi:10.1016/j.ccr.2009.09.030

(4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数(国内 1 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 12 件)