

領域略称名：フォトクロミズム  
領域番号：471

平成23年度科学研究費補助金  
「特定領域研究」に係る研究成果等の報告書  
「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」

(領域設定期間)  
平成19年度～平成22年度

平成23年6月

領域代表者 立教大学・理学部・特任教授・入江正浩

## 目次

3. 研究領域の目的及び概要	1
4. 研究領域の設定目的の達成度	2
5. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況	3
6. 主な研究成果	4
7. 研究成果の取りまとめの状況	13
8. 研究成果の公表の状況	14
9. 研究組織と各研究項目の連携状況	23
10. 研究費の使用状況	27
11. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度	28
12. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況	29
13. 総括班評価者による評価の状況	30



<b>研究領域名</b>	フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出
<b>研究期間</b>	平成 19 年度～平成 22 年度
<b>領域代表者所属・職・氏名</b>	立教大学理学部化学科・特任教授・入江正浩
<b>補助金交付額</b> (年度別、全体の直接経費 (金額単位: 円))	
平成 19 年度	171,100,000
平成 20 年度	241,800,000
平成 21 年度	244,900,000
平成 22 年度	214,400,000

### 3. 研究領域の目的及び概要

フォトクロミズムとは、光の作用により、単一の化学種が分子量を変えずに色の異なる二つの異性体を可逆的に生成する現象を言う。二つの異性体は性質が異なる分子であるため、光によって可逆的に分子の物性をスイッチすることが可能である。本特定領域研究では、(A) ジアリアルエテンをはじめとするフォトクロミック化合物について、組織的かつ集中的な研究によって極限まで性能を向上させ、あるいは新機能を発現させること、(B) 新時代を切り拓くようなフォトクロミック化合物を創製すること、そして、(C) 光によるメカニカル機能発現を代表例とする、これまでにない特異な物性や機能をもった光による非接触スイッチングが可能な分子システムを構築すること、を目的とした。本研究領域ではこれら三つの目的を整理して三つの班を編成し、各班は以下のような目標を設定した。

A01 班「ジアリアルエテンの極限性能」: ジアリアルエテン分子に関し、その光応答特性を極限にまで高めることをめざすとともに、従来からの光メモリや光スイッチなどの凡庸な応用ではなく、これまでのフォトクロミック分子では実現していない特異な機能を探求し、それらを元にフォトクロミック分子研究の領域を広げることをめざす。

A02 班「新規・高性能フォトクロミック系」: 従来の、「初めにフォトクロミック分子が存在し、『分子を修飾する』『分子に機能を付け加える』という形ですすめる研究スタイル」はすでに過去のものである。本班では、要求される機能に着目し、そのために必要な分子を設計し、最新の合成化学的手法を駆使して目的分子を創り上げてゆく。

A03 班「メカニカル機能の創出」: フォトクロミック反応の特性を活かした分子設計と材料化をすすめることにより、他の手段では実現が困難な多様なメカニカル機能を創出・実証し、新たな材料科学・技術分野を提供することをめざす。メカニカル機能を次元別に整理し、現象の探索と体系化をすすめ、光駆動に基づく材料機能化学の創出とその利用に向けた新規概念を提示する。

#### 4. 研究領域の設定目的の達成度

本特定領域研究では、前記の目的(A)(B)(C)の達成に向け三つの班 (A01、A02、A03) を組織して研究をすすめ、それぞれ稔りある成果を上げることができた。

**A01 班**：ジアリールエテン単結晶の光による可逆的な形状変形について、その発生メカニズム、発生応力の見積もり、光駆動アクチュエーターの可能性を示した。また、ジアリールエテン単結晶表面の撥水性・親水性の光制御、薄膜表面への金属蒸着選択性の光制御に成功した。さらに、極限性能の一つとして多光子吸収を用いた光着色・光脱色の単一波長光による制御を達成した。

**A02 班**：ヘキサトリエン系フォトクロミック化合物で、100%の立体選択性で環化反応が起きる化合物の創製と、閉環量子収率がほぼ1である化合物の創製に成功した。また、散逸を抑制したビラジカル発生型フォトクロミック化合物 HABI において、超高速光発色・消色反応系の創製に成功した。

**A03 班**：アゾベンゼンを側鎖にもつ液晶ポリマーの光反応による二次元マイクロ相分離を活用し、薄膜の形態・配向の光制御に成功した。アゾベンゼンを含むエラストマーフィルムで、光エネルギーを直接力学エネルギーに変換する光駆動高分子モーターを創り上げた。また、光異性化反応により面性不斉を制御すること、金属ナノ粒子・薄膜の磁性や超伝導特性を制御することにも成功した。光可逆形状制御の可能なフォトクロミック単結晶やファイバーの新しい系を見いだした。

これらの結果を当初の目的と照合すると、以下のようになる。

##### (A) 極限まで性能を向上させた化合物の創製

100%の立体選択性で反応する分子、量子収率1で反応する分子、面性不斉を光制御できる分子を創製し、当初の目的を十分達成する成果が得られた。

##### (B) 新時代を切り拓く化合物の創製

紫外光により十分に着色しながらミリ秒単位で消色する超高速フォトクロミック分子、超伝導物性を光制御できるフォトクロミックシステムを創製した。これらは現在重要度の高い研究分野に属しており、当初の目的を十分達成する成果である。

##### (C) これまでにない特異な物性や機能の光スイッチングシステム

光によって生体筋肉の180倍の発生応力を示すフォトクロミック分子結晶、光エネルギーを直接力学エネルギーに変換して回転する高分子光駆動モーター、二次元マイクロ相分離を活用した薄膜の形態・配向の光制御、結晶表面の撥水性・親水性の光制御、種々の金属の蒸着能力を光制御できる薄膜システム、種々のフォトクロミック単結晶やファイバーの形状の光可逆制御系、到達する励起状態の違いによって光反応性を格段に向上させる方法の開発、を達成した。これらは特異な物性・機能を持った化合物やシステムであり、当初の目的を十分達成する成果である。

## 5. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況

### ○平成 19 年度

計画研究の研究代表者 12 名による 12 グループにより研究をすすめた。本特定領域の立ち上げの準備段階以来、研究計画について十分に議論していたため、研究を順調にスタートさせることができた。また、平成 20 年度より参加する公募研究の公募のために、興味を持つ研究者に十分周知するため、平成 19 年 11 月にスタートアップシンポジウムを、平成 20 年 1 月に第一回公開シンポジウムを開催した。その結果多数の応募があり、その内から選ばれた 31 名の公募班員が 20 年度から参加することとなった。

平成 19 年度には問題点は生じていない。

### ○平成 20 年度

計画研究の研究代表者 12 名と公募研究の研究代表者 31 名、合計 43 名の陣容で研究を進めた。多くの情報メディアにも取り上げられる研究成果を上げることができ、研究面では問題は生じなかった。

本プロジェクト研究を推進する上で生じた一つの問題点は、平成 21 年度、22 年度の公募研究の採択審査方法であった。審査員が平成 20 年度の公募審査から大幅に入れ替わり、本分野の研究情報に不案内な委員が 3 名参加し、平成 20 年度一年間の本領域の研究成果についての情報不足の状況で公募研究の採択審査が行われた。公募研究者の一年間の努力を評価する情報をもたない委員による審査は改めるべきと思われる。

### ○平成 21 年度

平成 21 年度は、計画研究の研究代表者 12 名と公募研究の研究代表者 32 名の合計 44 名の陣容で研究を進めた。優れた研究成果を上げることができ、また班員間の多くの共同研究が進んだ。

平成 21 年度に問題は生じていない。

### ○平成 22 年度

平成 22 年度も引き続き同じ研究者の陣容で研究を進めた。平成 22 年度には本特定領域研究ときわめて密接な関係のある国際会議 (ISOP2010) が開催され、すべての班員のグループから発表が行われた。

平成 22 年度に問題は生じていない。

## 6. 主な研究成果

A01、A02およびA03の研究項目ごとに主な研究成果をまとめる。

### 研究項目A01「ジアリールエテンの極限性能」

ジアリールエテン分子に関し、その光応答特性を極限にまで高めることをめざすとともに、従来からの光メモリや光スイッチなどの凡庸な応用ではなく、これまでのフォトクロミック分子では実現していない特異な機能・物性を探究し、それらを元にフォトクロミック分子研究の領域を広げることをめざした。特異な機能・物性として次の3つにおいて顕著な成果が得られ、また、極限性能の一つとして多光子吸収による光反応制御を達成した。

- (1) ジアリールエテン分子結晶のフォトメカニカル機能
- (2) ジアリールエテンからなる表面の濡れ性の光制御
- (3) ジアリールエテン薄膜表面への金属蒸着選択性の光制御

#### (1) フォトメカニカル機能

正方形から菱形に可逆的に光誘起変形する3つのジアリールエテン誘導体結晶の結晶構造をX線回折法により解析し、それらが類似の分子配列をしていることを認めた。このことにより、結晶の光誘起変形は、フォトクロミック反応に伴う分子の幾何構造変化と結晶中の分子配列により一義的に決まることが明らかとなった。ジアリールエテンとフッ素化ナフタレンとの板状結晶が、紫外光照射により屈曲することを見出した。図1に示すように、この分子結晶カンチレバーを用いて紫外光照射により金属球を持ち上げることを試み、その実験から、最大発生応力が44 MPaに達することを明らかにした。また、高速カメラにより、5 $\mu$ 秒より速く光誘起変形することを確認した。なお、この論文は英国王立化学会(RSC)の「Chemistry World」に取り上げられ紹介された。フェニル基のpara位にメチル基を対称あるいは非対称に有する2種のジアリールエテン誘導体の混晶が、1000回以上の耐久性の高い光屈曲変形をすることを見出した。この混晶は、生体筋肉の180倍にもなる56 MPaに達する最大発生応力を示した。これら分子結晶のフォトメカニカル機能に関する2007年の最初の論文(*Nature*, 446 (2007) 778)の被引用件数は169件に達している。

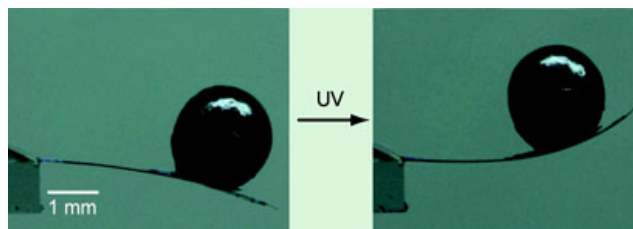


図1 ジアリールエテンとフッ素化ナフタレンとの分子結晶カンチレバーによる金属球の光持ち上げ実験

参考文献 M.Morimoto, M.Irie, A diarylethene cocrystal that converts light into mechanical work, *J.Am.Chem.Soc.*, **132**, 14172-14178 (2010).

## (2) 濡れ性の光制御

ジアリールエテンは、光照射により色を可逆的に変化させるのみならず、微結晶形態を可逆的に変化させ、その表面の濡れ性の性質を大きく変化させる。ジアリールエテンの微結晶表面に紫外光を照射すると、直径 1  $\mu\text{m}$ 、長さ 10  $\mu\text{m}$  程度の針状結晶が表面を覆い、表面は超撥水性（水滴の接触角が 150° より大きく、水をはじく性質）を示した。この表面上での水滴の接触角は 163° で、この面をわずか 2° 傾けると水滴は瞬時に落下した（転落角）。この角度の値は、偶然にもハスの葉の数値と同じであり、ロータス効果を示したと言える。ところが、紫外光を照射後、膜を 50~70 の温度に置くと小さな結晶が集まり、数倍のサイズの結晶に集約された。この膜にさらに紫外光を照射すると大きな結晶の間に、先ほどの小さな結晶が生えそろうた膜ができた。この膜は、超撥水性を示すにもかかわらず、水滴が表面にピン止めされて逆さにしても落ちない性質を示した。このような性質は、バラの花びら（英語名：ペタル）でみられるのでペタル効果と呼ばれる。一つの材料の膜で、これらの異なる性質の表面を光と熱で可逆的に作り分けることができた。

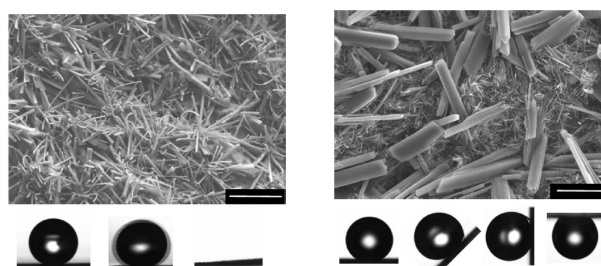


図2 ロータス効果（左）とペタル効果（右）を示した膜の表面（スケールバー20  $\mu\text{m}$ ）

参考文献： K.Uchida, N.Nishikawa, N.Izumi, S.Yamazoe, H.Mayama, Y.Kojima, S.Yokojima, S.Nakamura, K.Tsujii, M.Irie, Phototunable diarylethene microcrystalline surface: lotus and petal effects upon wetting, *Angew.Chem.,Int.Ed.*, **49**, 5942-5944 (2010).

## (3) 金属蒸着選択性の光制御

ジアリールエテンの新しい機能の一つとして金属蒸着選択性の光制御がある。この原理説明とその拡張性、および応用研究をすすめた。蒸着法により得られたアモルファス・ジアリールエテン膜の消色状態表面には金属 Mg が真空蒸着で堆積しないが、UV 照射により得られた着色状態では堆積するようになる。この現象の本質は、低いガラス転移点を持つ消色状態の表面分子の活発な運動状態による、到達した Mg 原子の拡散・再離脱が原因である。この蒸着選択性に影響するパラメーターとして、蒸着速度（表面における原子密度）が重要であることを明らかにし、この結果を用い Zn や Mn などの他金属へ拡張することができた。この論文は、日本化学会 BCSJ 賞を受賞した。ジアリールエテンをドーブしたポリマーやジアリールエテン結晶においても同様の現象が生じることを示し、さらに本機能の応用として有機エレクトロニクスデバイスの電極パターン形成を実証した。



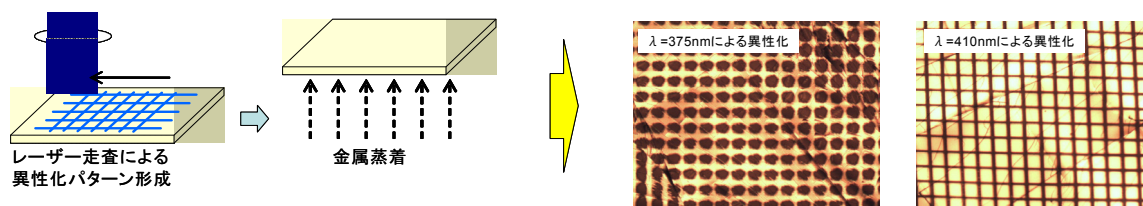


図3 ジアリアルエテン結晶表面のレーザー走査による微細メタルパターン形成

参考文献：Y.Sesumi, S.Yokojima, S.Nakamura, K.Uchida, T.Tsujioka, Light-controlled selective metal deposition on a photochromic diarylethene film – Toward new applications in electronics and photonics, *Bull.Chem.Soc Jpn.*, **83**, 756-761 (2010).

#### (4) 多光子吸収による光反応制御

超短パルスレーザーを用いた反応ダイナミクスの解明とレーザー多光子吸収を用いた反応制御を目的として研究をすすめた。一般には可逆的にフォトクロミック反応を進行させるためには、複数の異なる波長の光源が必要となる。しかし、もし一波長で両方向の反応を制御できれば、応用面からその意義は大きい。そこで高次多光子吸収を利用したフォトクロミック反応の一波長可逆制御を目的とし、光学顕微鏡と発振中心波長  $1.28\mu\text{m}$  の極短フェムト秒レーザーパルスを用いてジアリアルエテン誘導体固体薄膜の照射を行った。その結果、光強度を変化させることによって、一波長で非共鳴三光子吸収による閉環反応(着色)及び非共鳴二光子開環反応(脱色)を可逆的に繰り返し進行できることが確認できた。

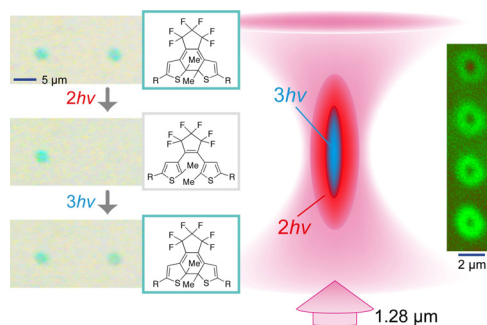


図4 非共鳴二光子吸収による脱色と非共鳴三光子吸収による着色

参考文献：K.Mori, Y.Ishibashi et al., One-color reversible control of photochromic reactions in a diarylethene derivative: three-photon cyclization and two-photon cycloreversion by a near-infrared femtosecond laser pulse at  $1.28\mu\text{m}$ , *J.Am.Chem.Soc.*, **133**, 2621-2625 (2011).

入江は、平成21年1月に皇居松の間において行われた「講書始めの儀」に自然科学分野を代表して招かれ、「光に応答する分子」の題目で、本特定領域の成果を含めて天皇、皇后両陛下にご進講した。

## 研究項目A02「新規・高性能フォトクロミック系」

従来の機能性フォトクロミック分子は、既存のフォトクロミック分子に対して「分子を修飾する」あるいは「分子に機能を付け加える」形で研究が展開されていた。これに対し、本研究項目では、要求される機能の発現のために必要な最適構造をもつ分子を設計し、強力な合成の力量をもって合成することで、新規かつ高性能のフォトクロミック分子・フォトクロミックシステムを構築することをめざした。特に顕著な研究成果として、以下の5つの新規・高性能フォトクロミック系の構築を行うことができた。

- (1) 着色状態から秒単位以下で消色する高速フォトクロミックシステム
- (2) 高い量子収率で閉環反応を起こすヘキサトリエン系フォトクロミックシステム
- (3) 高立体選択的に閉環反応を起こすヘキサトリエン系フォトクロミックシステム
- (4) 光照射により金微粒子間の導電性をスイッチできるフォトクロミックシステム
- (5) 分子構造変化が単結晶形状変化を誘起するフォトクロミック錯体分子システム

### (1) 高速フォトクロミックシステム

熱戻りするフォトクロミック化合物は、熱消色が速いと着色性が悪い。ラジカル解離した後の着色成分が散逸せずすぐに元の中性分子に戻る分子設計をしたところ、濃く着色するが、光照射を止めると数百ミリ秒から数十マイクロ秒で完全に消色する、高速フォトクロミック系を構築することができた。大きな光着色量子収率と大きなモル吸光係数をもたせることができたためである。この成果は、科研費ニュース、日経新聞、毎日新聞、読売新聞、*Nature*、*Science* など多くのメディアで紹介された。

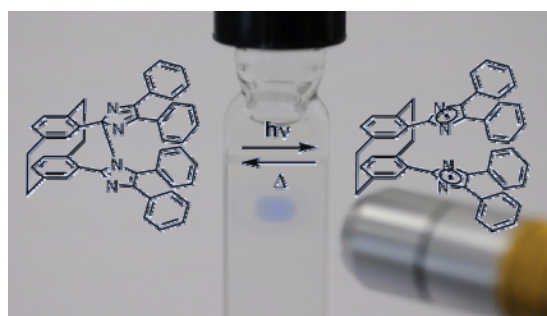


図5 高速フォトクロミック化合物の構造と着色の様子

参考論文：1) Y.Kishimoto, J.Abe, A fast photochromic molecule that colors only under UV light, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4227-4229 (2009).

2) K.Fujita, S.Hatano, D.Kato, J.Abe, Photochromism of A radical diffusion-inhibited hexaarylbiimidazole derivative with intense coloration and fast decoloration performance, *Org. Lett.*, **10**, 3105-3108 (2008).

### (2) 高い環化量子収率のフォトクロミックシステム

フォトクロミック反応の効率を高める一つの方法は、励起状態から目的の生成物への量子収率を高めることである。6π電子環状反応においては、基底状態において環化しやすいコンフォメーションを取らせることがまず必要で、それ以外にも蛍光を出さない、熱失活しない、項間交差しない、などいくつかの条件を満足する必要がある。そのためには精緻

な分子設計と卓越した有機合成の力量が必要とされる。2009年に、ビスアリールインデノン誘導体において、過去最高の環化量子収率 0.81 を本班から報告した。その後本班から、環化の光反応量子収率 1.0 という化合物の報告が 2010 年 ([2.2]メタシクロファン-1-エン) 2011 年 (ターアリーレン：図 6) に相次いで報告された。後者は NHK ニュースをはじめ多くのメディアにより報道された。

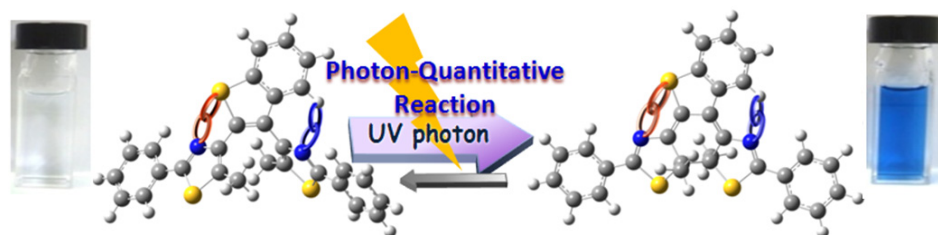


図 6 光環化量子収率 1.0 を示すターアリーレンの分子内相互作用と色変化

参考文献：1) K.Morinaka, T.Ubukata, Y.Yokoyama, Structurally versatile novel photochromic bisaryllindenone and its acetal: achievement of large cyclization quantum yield, *Org.Lett.*, **11**, 3890–3893 (2009).

2) S.Aloïse, M.Sliwa, Z.Pawlowska, J.Dubois, O.Poizat, G.Buntinx, A.Perrier, F.Maurel, S.Yamaguchi, M.Takeshita, Bridged photochromic diarylethenes investigated by ultrafast absorption spectroscopy: Evidence for two distinct photocyclization pathways, *J.Am.Chem.Soc.*, **132**, 7379-7390 (2010).

3) S.Fukumoto, T.Nakashima, T.Kawai, Photon-quantitative reaction of a dithiazolylarylene in solution, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **50**, 1565-1568 (2011).

### (3) 高立体選択的フォトクロミックシステム

ヘキサトリエン系フォトクロミックシステムは光環化によって不斉炭素を生じる。この環化反応の立体化学を制御して行うことにより、キラル液晶材料や生体系にフォトクロミック分子を用いる際に、好ましい作用を示す立体異性体のみを生じさせることができる。本班より、2009年に一つ、2010年に二つ(図7)、100%の選択性で環化位置の立体化学を制御できるジアリールエテン分子を報告した。参考文献：1) Y.Yokoyama, T.Shiozawa, Y.Tani, T.Ubukata, A unified strategy for exceptionally high diastereoselectivity of photochromism of chiral diarylethene, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **48**, 4521–4523 (2009).

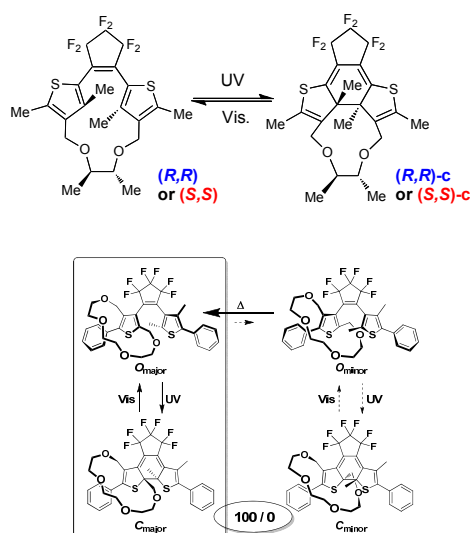


図 7 立体選択性 100%で環化反応を起こすジアリールエテン分子

2) M.Takeshita, H.Jin-nouchi, Fully diastereospecific photochromic reaction of a thiophenophan-1-ene, *Chem. Commun.*, **46**, 3994-3995 (2010).

3) T.Shiozawa, M.K.Hossain, T.Ubukata, Y.Yokoyama, Ultimate diastereoselectivity in the ring closure of photochromic diarylethene possessing facial chirality, *Chem. Commun.*, **46**, 4785-4787 (2010).

#### (4) 導電性の光スイッチ

ジアリールエテンのフォトクロミズムに伴って共役系が変化し、酸化還元電位の大幅な変化や共役系末端のスピン同士の相互作用のスイッチングを起こすことは知られていた。今回、金ナノ粒子間をジアリールエテンで架橋したネットワークを構築したところ、フォトクロミズムに伴う共役系の変化による導電性の大幅な可逆変化を示した(図8)。

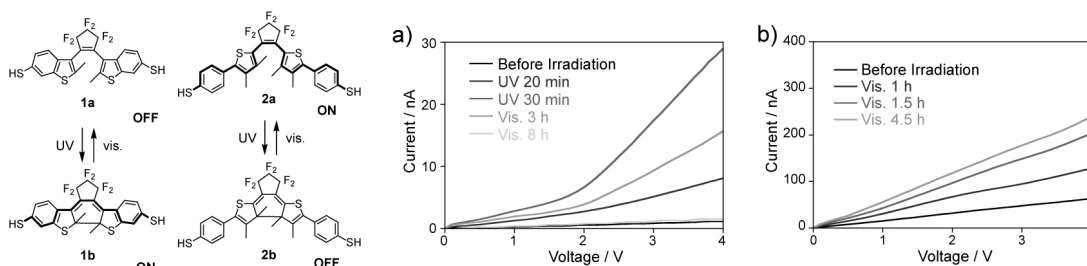


図8 用いたジアリールエテンと、ジアリールエテン - 金ナノ粒子ネットワークの  $I$ - $V$  曲線  
 参考論文: K.Matsuda, H.Yamaguchi, T.Sakano, M.Ikeda, N.Tanifuji, M.Irie, Conductance photoswitching of diarylethene-gold nanoparticle network induced by photochromic reaction, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17005-17010 (2008).

#### (5) 単結晶形状変化を光誘起する錯体分子システム

ロジウム錯体(図9)は、単結晶中、光によって配位様式が変化する。配位子のわずかな違いによって、光照射によって単結晶表面の状態の変化が誘起される現象を明らかにした。

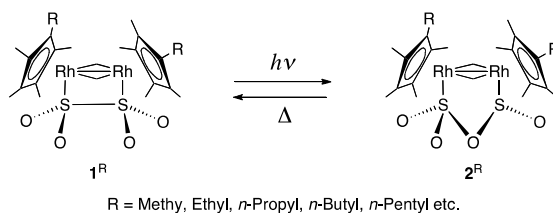


図9 ロジウム錯体のフォトクロミズム

参考文献: H.Nakai, S.Uemura, Y.Miyano, M.Mizuno, M.Irie, K.Isobe, Photoreactivity of crystals of a rhodium dithionite complex with ethyltetramethylcyclopentadienyl ligands: Crystal surface morphology changes and degradation, *Dalton Trans.*, **40**, 2177-2179 (2011).

横山は、平成22年10月に横浜において開催された第6回有機フォトクロミズム国際シンポジウムの実行委員長を務めた。参加者224名(海外からの参加者60名)であり、本特定領域の班員の成果発表および研究交流のために非常に有意義であった。

### 研究項目 A 0 3 「光メカニカル機能の創出」

フォトクロミック反応の特性を活かした分子設計と材料化をすすめることにより、他の手段では実現が困難な多様なメカニカル機能を創出・実証し、新たな材料科学・技術分野を提供することめざした。メカニカル機能を次元別に整理し、現象の探索と体系化をすすめる、また、分子組織化と関連して物質物性変化を光で誘起する革新的な提案も行なった。主な成果は、以下のようにまとめられる。

- ( 1 ) 巨視的材料レベルでの光メカニカル機能の実現
- ( 2 ) メソ・マイクロレベルでの光メカニカル機能 1 ブロック共重合体と光物質移動
- ( 3 ) メソ・マイクロレベルでの光メカニカル機能 2 フォトクロミック結晶
- ( 4 ) メソ・マイクロレベルでの光メカニカル機能 3 結晶上の物質移動とファイバー変形
- ( 5 ) 分子レベルでの光メカニカル運動の検出
- ( 6 ) フォトクロミック分子集合体による光誘起物性変化

#### ( 1 ) 巨視的レベルでの光メカニカル機能の実現

従来の電界駆動型アクチュエーターでは欠かせなかったバッテリー・電極・配線などが不要で、軽量小型でソフトな光アクチュエーターを実現した。架橋液晶高分子中にフォトクロミック分子であるアゾベンゼンを導入し、フィルムや繊維などさまざまな形状に加工することにより、屈曲・伸縮・回転など多様な運動モードを実現できる光アクチュエーターの開発に成功した。以上の研究成果は著名な国際論文で発表されると同時に、NHK ニュース、朝日新聞、日経新聞、Nature Asia Materials、科研費 NEWS など 50 を超える世界中の

マスメディアで報道されるとともに、大人向けのみならず子供向けの雑誌・テレビ番組でも広く紹介され、大きな注目を集めた。以上の研究成果により、代表者および分担者は、日本化学会賞(2010)・日本液晶学会論文賞(2009)・高分子学会日立化成賞(2009)・高分子学会高分子研究奨励賞(2011)を受賞した。

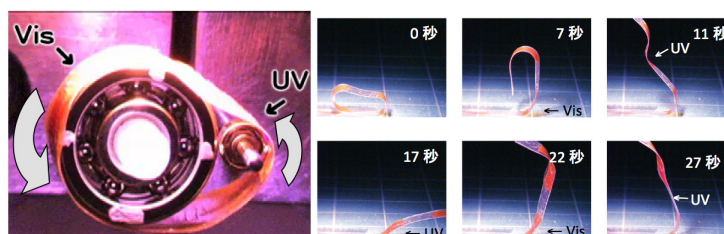


図 10 光運動材料：光プラスチックモーター(左)と光駆動アーム(右)

参考文献：1) T. Ikeda et al., Photomobile Polymer Materials – Towards Light-Driven Plastic Motors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 4986 (2008). 2) T. Ikeda et al., Photomobile Polymer Materials - Various Three-Dimensional Movements, *J. Mater. Chem.*, 19, 60 (2009).

#### ( 2 ) メソ・マイクロレベルでの光メカニカル機能 1 ブロック共重合体と光物質移動

ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造は、次世代の微細加工への応用が期待されているが簡便な配向法は未開拓であった。本研究において、単分子膜系、薄膜系の両者に

において簡便に光配向法できる手法を提案した。そのきっかけとなった論文は Thomson Reuters 2010 年のデータによると物質科学分野でここ 10 年での最高被引用数に達している。一方、有機無機ハイブリッドゾルゲル系の新たな提案を行い、これまで有機・高分子材料に限られてきた光物質移動によるレリーフ形成プロセスを無機材料分野へ展開する新たな方向付けを行った。

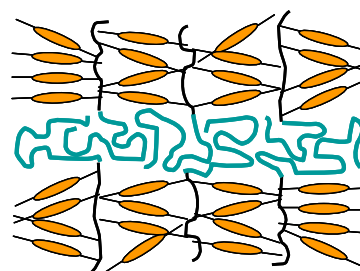


図 11 ブロック共重合体単分子膜における相分離構造の光配向模式図

参考文献：T. Seki et al., Light-directed Anisotropic Reorientation of Mesopatterns in Block Copolymer Monolayer *Macromol.Chem.Phys.*, **23**, 2484 (2010) (表紙に採用);

### (3) メソ・マイクロレベルでの光メカニカル機能2 フォトクロミック結晶

アゾベンゼン、サリチリデンアニリン、フリルフルギドあるいはスピロピランなどの各種フォトクロミック分子の分子結晶を光で変形させることに成功した。4-ジメチルアミノアゾベンゼン *trans*-1 の薄板状微結晶に紫外光を照射すると、光源とは逆側に素速く曲がり、照射をやめるとゆっくりと元の平らな形に戻ること

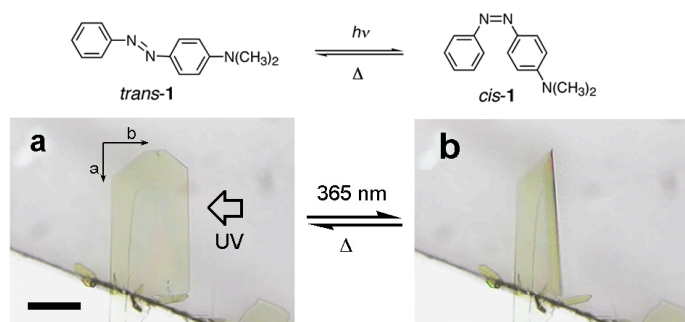


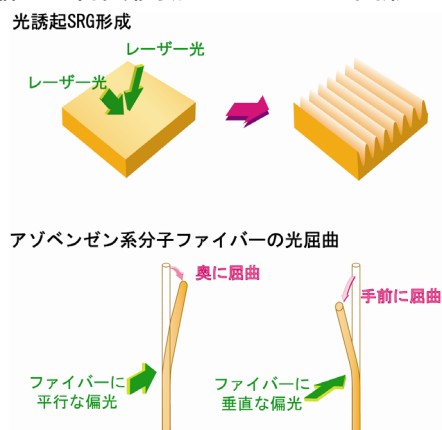
図 12 4-ジメチルアミノアゾベンゼン *trans*-1 結晶の板状微結晶の光屈曲

ことを認めた。この成果は、*C&EN* 誌や *Nature Asia Materials* の Research Highlight に掲載されるなど大きな反響を得た。

参考文献：H. Koshima et al., Mechanical Motion of Azobenzene Crystals upon Photoirradiation, *J.Am.Chem Soc.*, **131**, 6890 (2009).

### (4) メソ・マイクロレベルでの光メカニカル機能3 結晶上の物質移動とファイバー変形

光物質移動の研究でこれまで研究対象として全く取り上げてこられなかった有機分子単結晶表面に焦点をあて研究をすすめた。関連して低分子系アモルファス材料を用いた系についても検討を行い、アゾベンゼン系分子が移動する際には周囲の分子を引き連れて動くことを示した。これらをまとめた論文は *Chem. Lett.* の Editor's Choice に選定された。この現象を利用して、ファイバーの屈曲挙動を偏光方向によって制御できることを示し、英国王立化学会の *Highlights in Chemical Science*

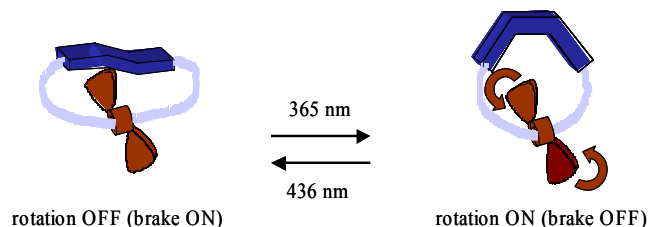


に紹介された。

参考文献：H. Nakano, Photoinduced Surface Relief Grating Formation Using a Mixed Film of 4-[Bis(4-methyl-phenyl)amino]azobenzene and 4,4',4''-Tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenyl amine, *Chem. Lett.*, **40**, 473-475 (2011). (Editor's Choice).

#### (5) 分子レベルでの光メカニカル運動の検出

熱的に起こる分子内運動を厳密に制御することは困難であった。本研究では、巧みな分子設計によりアゾベンゼンの構造変化より、環構造内に十分な空間ができるとローターの



回転が起こり、空間を小さくすると回転が完全に止まることを発見した。上記光応答性キラル化合物の合成に関する論文は、Nature 誌の web サイトで取り上げられ、ローター運動の完全 ON-OFF 光制御に関する論文は、Chem.-Eur. J 誌論文のうち最もダウンロード数の多い論文の一つとして選ばれた。

参考文献：1) N. Tamaoki et al., Planar Chiral Azobenzenophanes as Chiroptic Switches for Photon Mode Reversible Reflection Color Control in Induced Chiral Nematic Liquid Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11409 (2008). 2) N. Tamaoki, et al., A Light-Controlled Molecular Brake with Complete ON-OFF Rotation, *Chem.-Eur. J.*, **16**, 3489 (2010).

#### (6) フォトクロミック分子集合体による光誘起物性変化

フォトクロミック分子と無機磁性体による有機-無機複合化という戦略を提案し、さまざまな光磁気効果をもつ機能材料を創製した。例えば、室温強磁性光制御の高性能化を目指した新しいシステムとして、「外部磁場アシストによる交互積層法」により、巨大垂直磁気異方性及び可逆な光応答性を有する室温強磁性 FePt ナノ粒子集積膜の創製に成功した。さらには、Nb 薄膜の界面にアゾベンゼン化合物を自己組織的に修飾した薄膜を作製し、世界で初めて超伝導特性を可逆的に光制御することに成功した。これらの成果は、ハイライト論文として *Angew. Chem.* 誌の中表紙や *Nature Asia Materials* に掲載され、日本経済新聞や科研費 NEWS に取り上げられた。

参考文献：1) Y. Einaga, et al., Sequential Assembly of Photo-tunable Ferromagnetic Ultrathin-films with Perpendicular Magnetic Anisotropy *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1754 (2009). 2) Y. Einaga, et al., Reversible Optical Manipulation of Superconductivity *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 372 (2010).

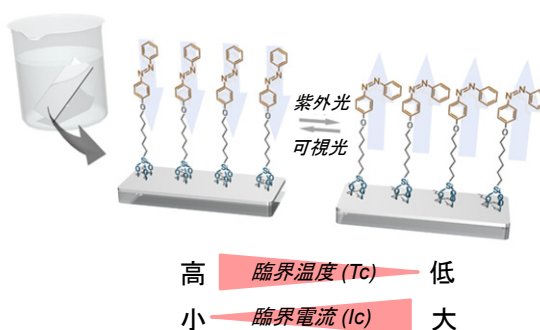


図 13 アゾベンゼンで修飾した Nb 薄膜

## 7. 研究成果の取りまとめの状況

(1) 平成 20 年度研究状況報告書 (平成 19 年度分)

平成 21 年度研究状況報告書 (平成 20 年度分)

平成 22 年度研究状況報告書 (平成 21 年度分) を作成した。

(2) 本特定領域研究成果最終報告書を平成 23 年度に作成する。

(3) 本特定領域に関連する国際学術雑誌の特集号を編纂した。

1. Journal of Physical Organic Chemistry, Vol. 20, Number 11, November 2007. Wiley InterScience,.  
Special Issue: Latest Frontiers in Organic Photochromism: Switches and Memories.

Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism – Switches and Memories, Hayama,  
Japan, October 15 – 18, 2006.

Honorary Editors; Jean-Claude Micheau and Yasushi Yokoyama

2. New Journal of Chemistry, Vol. 33, Number 6, June 2009. Royal Society of Chemistry.

Themed Issue: New Horizons of Photochromism.

2<sup>nd</sup> Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism: New Horizons of Photochromism  
– From Design of Molecules to Applications, Arras, France, October 12 – 15, 2008.

Guest Editors; Kenji Matsuda and Keitaro Nakatani

3. Dyes and Pigments, to be issued in 2011.

Special Issue Dedicated to ISOP2010 and 3<sup>rd</sup> Japanese-French Joint Seminar on Organic  
Photochromism, Yokohama, Japan, October 17 – 21, 2010 and October 21 – 22, 2010,  
respectively.

Guest Editors; Yasushi Yokoyama, Mark B. Heron, He Tian

(4) 本特定領域に関連する次の書籍の出版を計画している。

1. “ フォトクロミズム：この 10 年の飛躍的な展開を振り返って ”, 横山 泰, 「化学」66  
巻 8 号, 化学同人, 印刷中 (2011).

2. “ 最先端材料システムワンポイントシリーズ フォトクロミズム ”, 高分子学会編, 共  
立出版, 2012 年 5 月刊行予定 .

3. “ フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料 ”, シーエムシー出版, 2011 年 11  
月刊行予定 .

(5) ニュースレターの発刊：11 号のニュースレターを発刊した。



## 8. 研究成果の公表の状況

### (1) 主な論文等一覧について (末尾の[ ]内は被引用回数を示す)

研究領域全体の発表論文数 : 583編

以下に主な論文をまとめた。

<A01 班>

- 1) \*T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, \*M. Irie, Single-molecule Fluorescence Photoswitching of a Diarylethene – Perylenebisimide Dyad: Non-destructive Fluorescence Readout, *J. Am. Chem. Soc.*, **133(13)**, 4984-4990 (2011). [0]
- 2) K. Mori, Y. Ishibashi, H. Matsuda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Nakagawa, K. Uchida, S. Yokojima, S. Nakamura, M. Irie, \*H. Miyasaka, One-Color Reversible Control of Photochromic Reactions in a Diarylethene Derivative: Three-Photon Cyclization and Two-Photon Cycloreversion by Near IR Femtosecond Laser Pulse at 1.28 $\mu$ m, *J. Am. Chem. Soc.*, **133(8)**, 2621-2625 (2011). [0]
- 3) M. Morimoto, \*M. Irie, A Diarylethene Cocrystal that Converts Light into Mechanical Work, *J. Am. Chem. Soc.*, **132(40)**, 14172-14178 (2010). [7]
- 4) \*K. Uchida, N. Nishikawa, N. Izumi, S. Yamazoe, H. Mayama, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Tsujii, M. Irie, Phototunable Diarylethene Microcrystalline Surfaces: Lotus and Petal Effects upon Wetting, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49(34)**, 5942-5944 (2010). [2]
- 5) \*M. Irie, Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, **86(8)**, 472-483 (2010). [2]
- 6) Y. Sesumi, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, \*T. Tsujioka, Light-controlled Selective Metal Deposition on a Photochromic Diarylethene Film -Toward New Applications in Electronics and Photonics, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83(7)**, 756-761 (2010). (Selected as “BCSJ Award Article”) [0]
- 7) Y. Tanaka, T. Ishisaka, A. Inagaki, T. Koike, C. Lapinte, and \*M. Akita, Photochromic Organometallics with a Dithienylethene (DTE) Bridge, M–CC–DTE–CC–M [M = MCp\*(dppe)]: Photoswitchable Molecular Wire (M = Fe) vs. Dual Photo- and Electro-chromism (M = Ru), *Chem. Eur. J.*, **16(16)**, 4762–4776 (2010). [5]
- 8) \*H. Miyasaka, Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, \*J. Abe, Ultrafast Photodissociation Dynamics of a Hexaarylbiimidazole Derivative with Pyrenyl Groups: Dispersive Reaction from Femtosecond to 10 ns Time Regions, *J. Am. Chem. Soc.*, **131(21)**, 7256-7263 (2009). [6]
- 9) \*M. Irie, Photochromism and Molecular Mechanical Devices, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81(8)**, 917-926 (2008). [30]
- 10) \*K. Uchida, S. Sukata, Y. Matsuzawa, M. Akazawa, J. J. D. de Jong, N. Katsonis, Y. Kojima, S. Nakamura, J. Areephong, A. Meetsma, \*B. L. Feringa, Photoresponsive Rolling and Bending of Thin Crystals of Chiral Diarylethenes, *Chem. Commun.*, **44(3)** 326-328 (2008). (Selected as “Hot Article”). [20]
- 11) T. Ikeda, H. Ikeda, Y. Takahashi, M. Yamada, K. Mizuno, S. Tero-Kubota, S. Yamauchi, The Facile Generation of a Tetramethyleneethane Type Radical Cation and Biradical Utilizing a 3,4-Di(*a*-styryl)furan and a Photoinduced ET and Back ET Sequence, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(8)**, 2466–2472 (2008). [5]
- 12) K. Motoyama, T. Koike, and \*M. Akita, Remarkable Switching Behavior of Bimodally Stimuli-responsive Photochromic Dithienylethene with Redox-active Organometallic Attachments, *Chem. Commun.*, **44(44)**, 5812–5814 (2008). [15]
- 13) \*T. Fukaminato, M. Tanaka, L. Kuroki, \*M. Irie, Invisible Photochromism of Diarylethene Derivatives, *Chem. Commun.*, **44(33)**, 3924-3926 (2008). [13]
- 14) \*T. Tsujioka, Y. Sesumi, R. Takagi, K. Masui, S. Yokojima, K. Uchida, S. Nakamura, Selective Metal Deposition on Photoswitchable Molecular Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(32)**, 10740-10747 (2008). [15]
- 15) Takagi, K. Masui, S. Nakamura, \*T. Tsujioka, Metal Patterning using Maskless Vacuum Evaporation Process based on Selective Deposition of Photochromic Diarylethene, *Appl. Phys. Lett.*, **93(21)**, 213304-1-3 (2008). [8]

<A02 班>

- 16) S. Fukumoto, T. Nakashima, \*T. Kawai, Photon-Quantitative Reaction of a Dithiazolylarylene in Solution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50(7)**, 1565-1568 (2011). [0]
- 17) K. Kudo, A. Momotake, Y. Kanna, Y. Nishimura, \*T. Arai, Development of a Quinoxaline-based Fluorescent Probe for Quantitative Estimation of Protein Binding Site Polarity, *Chem. Commun.*, **47(13)**, 3867-3869 (2011). [0]
- 18) \*A. Kobayashi, M. Dosen, M. Chang, K. Nakajima, S. Noro and \*M. Kato, Synthesis of Metal-Hydrazone Complexes and Vapochromic Behavior of their Hydrogen-Bonded Proton-Transfer Assemblies, *J. Am. Chem. Soc.*, **132(43)**, 15286-15298 (2010). [0]
- 19) \*S. Aloïse, M. Sliwa, Z. Pawlowska, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, A. Perrier, F. Maurel, S. Yamaguchi, M. Takeshita, Bridged Photochromic Diarylethenes Investigated by Ultrafast Absorption Spectroscopy: Evidence for Two Distinct Photocyclization Pathways, *J. Am. Chem. Soc.*, **132(21)**, 7379-7390 (2010). [3]
- 20) \*H. Nakai, K. Isobe, Photochromism of Organometallic Compounds with Structural Rearrangement, *Coord. Chem. Rev.*, **254(21-22)**, 2652-2662 (2010). [1]
- 21) T. Shiozawa, M. K. Hossain, T. Ubukata, \*Y. Yokoyama, Ultimate Diastereoselectivity in the Ring Closure of Photochromic Diarylethene Possessing Facial Chirality, *Chem. Commun.*, **46(26)**, 4785-4787 (2010). [4]
- 22) \*M. Takeshita, H. Jin-nouchi, Fully Diastereospecific Photochromic Reaction of a Thiophenophan-1-ene, *Chem. Commun.*, **46(22)**, 3994-3995 (2010). [0]
- 23) \*J. Harada, Y. Kawazoe, \*K. Ogawa, Photochromism of Spiropyrans and Spirooxazines in the Solid State: Low Temperature Enhances Photocolorations, *Chem. Commun.*, **46(15)**, 2593-2595 (2010). [1]
- 24) T. Iijima, A. Momotake, Y. Shinohara, T. SATO, Y. Nishimura, \*T. Arai, Excited State Intramolecular Proton Transfer of Naphthalene-fused 2-(2'-Hydroxyaryl)benzazole Family, *J. Phys. Chem. A*, **114(4)**, 1603-1609 (2010). [5]
- 25) Y. Kishimoto, \*I. Abe, A Fast Photochromic Molecule That Colors Only Under UV Light, *J. Am. Chem. Soc.*, **131(12)**, 4227-4229 (2009). [20]
- 26) K. Morinaka, T. Ubukata, \*Y. Yokoyama, Structurally Versatile Novel Photochromic Bisarylindenone and Its Acetal: Achievement of Large Cyclization Quantum Yield, *Org. Lett.*, **11(17)**, 3890-3893 (2009). [6]
- 27) \*Y. Yokoyama, T. Shiozawa, Y. Tani, T. Ubukata, A Unified Strategy for Exceptionally High Diastereoselectivity of Photochromism of Chiral Diarylethene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48(25)**, 4521-4523 (2009). [9]
- 28) \*H. Nakai, T. Nonaka, Y. Miyano, \*M. Mizuno, \*Y. Ozawa, K. Toriumi, \*N. Koga, T. Nishioka, M. Irie, \*K. Isobe, Photochromism of an Organorhodium Dithionite Complex in the Crystalline-State: Molecular Motion of Pentamethylcyclopentadienyl Ligands Coupled to Atom Rearrangement in a Dithionite Ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(52)**, 17836-17845 (2008). [9]
- 29) T. Nakashima, M. Goto, S. Kawai, \*T. Kawai, Photomodulation of Ionic Interaction and Reactivity: Reversible Photoconversion between Imidazolium and Imidazolinium, *J. Am. Chem. Soc.* **130(44)**, 14570-14575 (2008). [16]
- 30) R. Arai, S. Uemura, M. Irie, \*K. Matsuda, Reversible Photoinduced Change in Molecular Ordering of Diarylethene Derivatives at a Solution-HOPG Interface, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(29)**, 9371-9379 (2008). [10]
- 31) T. Hirose, M. Irie, \*K. Matsuda, Temperature-Light Dual Control of Clouding Behavior of an Oligo(ethylene glycol)-Diarylethene Hybrid System, *Adv. Mater.*, **20(11)**, 2137-2141 (2008). [9]
- 32) Y. Fujimoto, T. Ubukata, \*Y. Yokoyama, Dendrimer Diarylethenes: Memory Effect of Conformation in Polymer Matrices, *Chem. Commun.*, **2008(44)**, 5755-5757. [3]
- 33) K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, \*I. Abe, Photochromism of A Radical Diffusion-Inhibited Hexaaryl-biimidazole Derivative with Intense Coloration and Fast Decoloration Performance, *Org. Lett.*, **10(14)**, 3105-3108 (2008). [13]
- 34) K. Yumoto, M. Irie, \*K. Matsuda, Control of the Photoreactivity of Diarylethene Derivatives by Quaternarization of the Pyridylethynyl Group, *Org. Lett.*, **10(10)**, 2051-2054. (2008). [16]
- 35) \*K. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Sakano, M. Ikeda, N. Tanifuji, M. Irie, Conductance Photoswitching of Diarylethene-Gold Nanoparticle Network Induced by Photochromic Reaction, *J. Phys. Chem. C*, **112(43)**, 17005-17010 (2008). [18]

< A03 班 >

- 36) M. Kajino, K. Fujimoto, M. Inouye, Side Chain Cross-linked  $\alpha$ -Helices That Behave Like Original Proteins in Biomacromolecular Interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **133(4)**, 656–659, (2011). [0]
- 37) A. Kausar, H. Nagano, Y. Kuwahara, T. Ogata, \*S. Kurihara, Photocontrolled Manipulation of Microscale Object: Rotational or Translational, *Chem. Eur. J.*, **17(2)**, 508-515 (2011). [0]
- 38) A. Ikegami, M. Suda, T. Watanabe, \*Y. Einaga, Reversible Optical Manipulation of Superconductivity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49(2)**, 372-374 (2010). [2]
- 39) \*A. Kikuchi, Y. Harada, M. Yagi, T. Ubukata, Yasushi Yokoyama and Jiro Abe, Photoinduced Diffusive Mass Transfer in *o*-Cl-HABI Amorphous Thin Films, *Chem. Commun.*, **46(13)**, 2262–2264 (2010). [2]
- 40) M. Hara, S. Nagano, \*T. Seki,  $\pi\pi$  Interaction-induced Vertical Alignment of Silica Mesochannels Templated by a Discotic Lyotropic Liquid Crystal, *J. Am. Chem. Soc.*, **132(39)**, 13654–13656 (2010). [0]
- 41) M. C. Basheer, Y. Oka, M Mathews, \*N. Tamaoki, A Light-Controlled Molecular Brake with Complete ON-OFF Rotation, *Chem.-Eur. J.*, **16(11)**, 3489-3496 (2010). [11]
- 42) \*H. Nakano, Direction Control of Photomechanical Bending of a Photochromic Molecular Fiber, *J. Mater. Chem.*, **20(10)**, 2071-2074 (2010). [2]
- 43) Y. Miyamura, \*K. Kinbara, Y. Yamamoto, V. K. Praveen, K. Kato, M. Takata, A. Takano, Y. Matsushita, E. Lee, M. Lee, T. Aida, Shape-Directed Assembly of a "Macromolecular Barb" into Nanofibers: Stereospecific Cyclopolymerization of Isopropylidene Diallylmalonate, *J. Am. Chem. Soc.*, **132(10)**, 3292–3294 (2010). [2]
- 44) M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett, \*T. Ikeda, Photomobile Polymer Materials - Various Three-Dimensional Movements, *J. Mater. Chem.*, **19(1)**, 60-62 (2009). [25]
- 45) M. Suda, N. Kameyama, A. Ikegami, \*Y. Einaga, Reversible Photo-tuning of Large Anisotropic Magnetization at the Interface between a Self-assembled Photochromic Monolayer and Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **131(2)**, 865-870 (2009). [12]
- 46) H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto, Mechanical Motion of Azobenzene Crystals upon Photoirradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, **131(20)**, 6890–6891 (2009). [28]
- 47) K. Nishizawa, S. Nagano, \*T. Seki, Novel Liquid Crystalline Organic-Inorganic Hybrid for Highly Sensitive Photoinscriptions, *Chem. Mater.*, **21(13)**, 2624–2631 (2009). [5]
- 48) D. Suzuki, H. Taniguchi and \*R. Yoshida, Autonomously Oscillating Viscosity in Microgel Dispersions, *J. Am. Chem. Soc.*, **131 (34)**, 12058-12059 (2009). [9]
- 49) A. Kausar, H. Nagano, T. Ogata, T. Nonaka, \*S. Kurihara, Photocontrolled Translational Motion of a Microscale Solid Object on Azobenzene-Doped Liquid-Crystalline Films, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48(12)**, 2144-2147 (2009). [9]
- 50) M. Suda, \*Y. Einaga, Sequential Assembly of Photo-tunable Ferromagnetic Ultrathin-films with Perpendicular Magnetic Anisotropy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48(10)**, 1754-1757 (2009). [6]
- 51) M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, \*T. Ikeda, Photomobile Polymer Materials - Towards Light-Driven Plastic Motors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47(27)**, 4986-4988 (2008). [76]
- 52) \*S. Maeda, Y. Hara, R. Yoshida and S. Hashimoto, Peristaltic Motion of Polymer Gels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47(35)**, 6690-6693 (2008). [26]
- 53) M. Mathews, \*N. Tamaoki, Planar Chiral Azobenzenophanes as Chiroptic Switches for Photon Mode Reversible Reflection Color Control in Induced Chiral Nematic Liquid Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(34)**, 11409–11416 (2008). [29]
- 54) \*T. Seki, Smart Photoresponsive Polymer Systems Organized in Two Dimensions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80(11)**, 2084-2109 (2007). [21]
- 55) T. Sakai, H. Murayama, S. Nagano, Y. Takeoka, M. Kidowaki, K. Ito, \*T. Seki, Photoresponsive Ring-Slide Gel, *Adv. Mater.*, **19(15)**, 2023-2025 (2007). [25]
- 56) \*C. J. Barrett, J. Mamiya, K. G. Yager, \*T. Ikeda, Photo-Mechanical Effects in Azobenzene- Containing Soft Materials, *Soft Matter*, **3(10)**, 1249-1261 (2007). [76]

## (2) ホームページについて

本特定領域研究の開始から直ちに <http://www.photochromism.jp/> のアドレスに本特定領域のホームページを設け、メンバー紹介、シンポジウム開催、広報、ニュース等の広範な情報の提供・公開をすすめた。

このアドレスへのこの1年のアクセス数は、2010年6月3375、7月3658、8月3444、9月3540、10月3563、11月3726、12月3696、2011年1月4172、2月3046、3月3071、4月2963、5月2789であった。それ以前のアクセス数は記録が消去されたため不明であるが、平均年に40000件を超えるアクセスがあったものと推察される。

Google 検索を“photochromism”の語句で行なうと、この語句で検索されるホームページは約112000件にのぼる。この中で本特定領域のサイトはトップで表示される。特に告知活動をしていないが、そのアクセス数は客観的にみて極めて多いものと判断される。ちなみに、2位はphotochromism wikipedia である。ホームページの役割と広報効果は十分にあったと考えられる。

## (3) 公開発表について

### 国内公開シンポジウム

1. 本特定領域研究発足公開セミナー（平成19年10月6日：学士会館・東京：参加者数43名）
2. 本特定領域研究スタートアップシンポジウム（平成19年11月16日：東京大学山上会館・東京：参加者数172名）
3. 第1回公開シンポジウム（平成20年1月24日：立教大学太刀川記念館・東京：参加者数104名）
4. 第2回公開シンポジウム（平成20年9月22日：東京大学山上会館・東京：参加者数128名）
5. 第3回公開シンポジウム（平成21年1月23, 24日：京都テルサ・京都：参加者数117名）
6. 第4回公開シンポジウム（平成21年9月1日：北海道大学学術交流会館・札幌：参加者数73名）
7. 第5回公開シンポジウム（平成22年1月23日：青山学院大学・東京：参加者数107名）
8. 第6回公開シンポジウム（平成22年9月3日：大阪大学銀杏会館・吹田：参加者数76名）
9. 第7回公開シンポジウム（平成23年1月21日：立教大学太刀川記念館・東京：参加者数105名）
10. 本特定領域成果報告公開シンポジウム（平成23年11月29日（予定）：東京大学山上会館・東京）

### 国際シンポジウム・セミナー

1. 2<sup>nd</sup> Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism – New Horizons of Photochromism: from Design of Molecules to Applications –  
平成20年10月12日–15日, Hotel du Golf d'Arras, Arras, France  
参加者数：81名（日本20名、フランス49名、その他の国12名）
2. 6<sup>th</sup> International Symposium on Organic Photochromism (ISOP2010)  
平成22年10月17日–21日, 日石横浜ホール, 横浜, 日本  
参加者数：224名（日本164名、外国60名）

### 3. 3<sup>rd</sup> Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism – Innovations in Photochromism –

平成 22 年 10 月 21 日 – 22 日, 日石横浜ホール, 横浜, 日本

参加者数: 123 名 (日本 92 名、フランス 16 名、その他の国 15 名)

#### 招待講演

領域研究を通じ班員全体で国際会議 181 件、国内会議 201 件、計 382 件の招待講演を行った。  
以下に代表的な招待講演のリストを示す。

< A01 班 >

- 1) M. Irie, “Photochromic Diarylethene Crystals: Application to Molecular Machinery”, Ciamician-Paterno Heritage Meeting, 2010/7/16-17, Ferrara, Italy.
- 2) H. Miyasaka, “Femtosecond delocalization dynamics of cationic states in photoconductive poly(N-vinylcarbazole) amorphous solid”, 6th Asian Photochemistry Conference 2010/11/14-18, Wellington, New Zealand.
- 3) M. Irie, “Photochromic Diarylethene Molecules and Crystals”, The 11<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), 2009/11/13, Kyoto, Japan.
- 3) 入江正浩, “光に応答する分子”, 2009/1/9, 講書始めの儀、東京
- 4) 辻岡強, “フォトクロミック材料の最新技術動向”, オルガテクノ 2008 有機ビジネステクニカルセミナー、2008/10/28、東京ビッグサイト、東京
- 5) M. Irie, “Photochromism of Diarylethene Single Crystals - Reversible Color and Shape Changes on Photoirradiation”, IUCr 2008, 2008/8/24-30, Osaka, Japan.
- 6) H. Miyasaka, “Multiphoton gated photochromic reaction in diarylethene and fulgide derivatives”, 24th International Conference on Photochemistry, 2009/7/19-24, Toledo, Spain.
- 7) M. Irie, “Photochromism of Diarylethene Single Crystals”, Organic Chemistry for Functional Materials, 2008/4/28, Uppsala, Sweden.
- 8) 内田欣吾, “ジアリールエテンマイクロ結晶表面における可逆的光誘起マイクロフィブリル生成 – ロータス効果の光制御”, 第 56 回高分子討論会、2007/9/19、名古屋工業大学、愛知

< A02 班 >

- 9) Y. Yokoyama, “Stereochemical Control of Photochromic Reactions and Properties”, Russian-French Joint Symposium on Organic Photochromes – Phenics in Russia, 2011/10/6-8, Chernogolovka, Russia (予定)
- 10) T. Arai, “Photoisomerization and Excited State Characteristics of Diphenylbutadienes and Aromatic Eneidyne”, The 7<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience 2010, 2010/10/23-26, Daegu, Korea.
- 11) J. Abe, “Fast photochromism of [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimmers”, 6th International Symposium on Organic Photochromism (ISOP2010), 2010/10/18-20, Yokohama, Japan.
- 12) Y. Yokoyama, “Novel and High-Performance Photochromic Compounds Based on 6 $\pi$ -Electrocyclization Reactions, The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience,” 2009/10/31-11/3, Chungnam, Korea.
- 13) T. Arai, “Photoisomerization and Excited State Properties of Functionalized Molecules, 2009 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience”, 2009/10/30-11/3, Korea University (Sejong Campus), Chungnam, Korea.

- 14) J. Abe, "Photochromic molecules with unprecedented fast thermal bleaching performance", International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials, 2009/10/25-26, Shanghai, China.
- 15) Y. Yokoyama, T. Shiozawa, Y. Tani, T. Ubukata, "Ultimate Diastereoselectivity in Photochromic Diarylethenes, Japanese-French Joint Seminar – New Horizons of Photochromism", 2008/10/12-15, Arras, France.
- 16) Y. Yokoyama, "Diamantane: A Thread Stitching Up Photochromism and Liquid Crystals", SPIE Liquid Crystals XII, 2008/08/11-12, San Diego, CA, USA.
- 17) K. Matsuda, "Photoswitching of Diarylethene for Nanoscience", International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials, 2009/10/25, Shanghai, China.
- 18) K. Matsuda, "Switching of Magnetic Interaction and Biradical Character by the Photochromic Reaction of Diarylethene", ISNA-13 Satellite meeting, Diradicals and Multiradicals: Theory and Experiment, 2009/7/27, Namur, Belgium.

<A03 班>

- 19) T. Ikeda, Y. Naka, R. Miyasato, J. Mamiya, A. Shishido, M. Washio, "Simple Fabrication of Photomobile Materials with a Bilayer Structure, Keynote talk at the 6th International Liquid Crystal Elastomer Conference, 2011/9/5-9/7, the New University of Lisbon, Lisbon, Portugal. (予定)
- 20) T. Seki, S. Nagano, "Photocontrol of Meso- and Microstructures in Liquid Crystalline Polymer Thin films", 94<sup>th</sup> Canadian Chemistry Conference and Exhibition, 2011/6/5-9, Palais des congrès de Montreal, Montreal, Canada
- 21) R. Yoshida, "Self-oscillating gels as novel smart materials", High Polymer Research Group Conference 2011, 2011/4/17-21, Shrigley Hall, Pott Shrigley, UK.
- 22) T. Ikeda, "Photomobile Polymer Materials: From Nano to Macro", High Polymer Research Group Conference 2011, 2011/4/17-21, Shrigley Hall, Pott Shrigley, UK.
- 23) T. Seki, "Active photocontrol of nano-and mesostructures in liquid crystalline polymer thin films," 5th Italian-Japanese Workshop on Liquid Crystals (IJLC2010), 2010/7/6-9, Cetraro, Italy.
- 24) T. Seki, S. Nagano, "Light-Directed Structuring and Alignment in Polymer Thin Films", 4th Nagoya U-U Michigan Joint Symposium, 2010/9/27-28, Michigan University USA.
- 25) R. Yoshida, "Self-oscillating polymers and gels as novel biomimetic materials", 6th international symposium Stimuli-responsive Materials 2010, 2010/10/26-27, Hattiesburg, USA.
- 26) N. Tamaoki, "Planar Chiral azobenzenophanes as chiroptic switches for reversible reflection color control in induced chiral nematic liquid crystals", SPIE Optics+Photonics, 2009/8/2-6, San Diego Convention Center, USA
- 27) T. Ikeda, "Photomobile Polymer Materials - From Nano to Macro –", Plenary talk at 11th Pacific Polymer Conference (PPC11), 2009/12/6-10, Cairns Convention Centre, Cairns, Australia.
- 28) T. Seki, "Photocontrol of nanostructures and their orientations in polymer thin films," 5th International Symposium on High-tech Polymer Materials (HTPM-V), 2008/10/26-29, Beijing, China
- 29) N. Tamaoki, "Dynamic Control of Molecular Supra-molecular Chirality through E-Z Photoisomerization of Azobenzene", International Symposium on Convergence Technology, 2008/2/20, Jeju, Korea

#### (4) 「国民との科学・技術対話」について

第7回公開シンポジウムにおいて、次の項目についてアンケート調査（回答数 62）を行った。以下に集計結果を示す。

<b>【所属】</b>		3. 不十分	(0)
一般参加	(12)	4. 不明	(2)
学生	(10)	Q 4 その進展に関し、本特定領域研究が貢献したと思われますか。	
本特定領域班員	(36)	1. 貢献している	(58)
その他	(2)	2. どちらとも言えない	(1)
不明	(2)	3. 貢献は少ない	(0)
<b>【年齢】</b>		4. 不明	(3)
20代 (8)	50代 (8)	Q 5 論文等の成果発信は十分でしたか	
30代 (16)	不明 (16)	1. 十分であった	(42)
40代 (14)		2. どちらとも言えない	(14)
<b>【性別】</b>		3. 不十分であった	(1)
男	(49)	4. 不明	(5)
女	(8)	Q 6 広報メディアや新聞への情報発信は十分でしたか。	
不明	(5)	1. 十分であった	(41)
Q 1 今回のシンポジウムの内容は分かりやすかったですか。		2. どちらとも言えない	(12)
1. 大変分かりやすかった	(17)	3. 不十分であった	(3)
2. 分かりやすかった	(33)	4. 不明	(6)
3. どちらとも言えない	(6)	Q 7 世界の研究レベルと比較して、本特定領域研究は高いレベルにありますか。	
4. 分かりにくかった	(2)	1. 世界レベルと比較して高い	(54)
5. 大変分かりにくかった	(0)	2. どちらとも言えない	(5)
6. 不明	(4)	3. 世界レベルと比較して低い	(1)
Q 2 今回のシンポジウムの内容に満足しましたか。		4. 不明	(2)
1. 大変満足した	(22)	Q 8 班員の研究に対する努力は十分であったと思われますか。	
2. 満足した	(36)	1. 十分であった	(49)
3. どちらとも言えない	(4)	2. どちらとも言えない	(9)
4. 不満足である	(0)	3. 不十分であった	(0)
5. 大変不満足である	(0)	4. 不明	(4)
6. 不明	(0)	Q 9 本特定研究領域において特に印象深い研究成果は？あるいは、新しい分野を拓いたと思われる研究成果は？	
Q 3 本特定領域研究開始時と比較して、フォトクロミズム研究が世界的に進展したと思われますか。		A01. 入江先生	(15)
1. 進展している	(54)		
2. どちらとも言えない	(6)		

	辻岡先生	(8)
A02.	阿部先生	(28)
	中嶋先生	(9)
A03.	池田・宍戸先生	(7)
	関先生	(6)
Q 1 0	得られた成果で、新たな学術分野や産業分野が予測されるものは？	
A01.	内田先生	(5)
	辻岡先生	(4)
A02.	阿部先生	(17)
	中嶋先生	(6)
A03.	栄長先生	(6)
	関先生	(2)
Q 1 1	発表は分かり易かったですか。	
1.	分かり易い発表が多かった	(39)
2.	どちらとも言えない	(8)
3.	少なかった	(1)
4.	不明	(5)
Q 1 2	本特定領域研究の実施時期、実施期間は適切でしたか	
1.	適切であった	(50)
2.	どちらとも言えない	(5)
3.	不適切であった	(1)
4.	不明	(6)
Q 1 3	本特定研究領域の規模（44名）は、適切でしたか。	
1.	適切であった	(48)
2.	どちらとも言えない	(9)
3.	不適切であった	(0)
4.	不明	(5)

Q 1 4	運営は適切でしたか。	
1.	適切であった	(53)
2.	どちらとも言えない	(5)
3.	不適切であった	(1)
4.	不明	(3)
Q 1 5	広報活動は十分でしたか。	
1.	十分であった	(44)
2.	どちらとも言えない	(6)
3.	不十分であった	(3)
4.	不明	(9)
Q 1 6	参加は研究の遂行に有用でしたか。	
1.	有用であった	(42)
2.	どちらとも言えない	(0)
3.	有用ではなかった	(0)
Q 1 7	予算規模は適切でしたか。	
1.	十分であった	(30)
2.	どちらとも言えない	(8)
3.	不十分であった	(3)
Q 1 8	個別の班会議は行いませんでしたが、これは適切でしたか。	
1.	適切であった	(35)
2.	どちらとも言えない	(7)
3.	不適切であった	(0)
Q 1 9	年2回の領域会議、1回の公開シンポジウムを行いました。この回数は適切でしたか。	
1.	適切であった	(40)
2.	どちらとも言えない	(2)
3.	不適切であった	(0)

代表的なコメントを次にまとめた。

- Q1 ・いずれのご発表も高レベルの研究成果をわかりやすく説明していただきました。  
・皆、その背景から説明されていたので、分かり易かったと思います。  
・一般参加だと基礎知識が無いのでインダストリートークが有れば良いと思います。
- Q2 ・研究成果のレベルの高さが素晴らしいと感じました。  
・この分野、久しぶりでしたがニュートラルな立場で聴けたので十分に楽しめました。  
・先進的な研究成果を多々聞けた。
- Q3 ・ISOP の大成功や多くの TOP Journal への情報発信を通じて、この領域の重要性が高く



認識されていると思われます。

- ・間違いなし。先導的であると言える。
- ・限定的ではありますが、進歩したのではないのでしょうか。

Q4 ・この分野の発展は明らかに日本が先導しており、それに対するこの領域の貢献は大である。

Q5 ・他の領域と比較すれば十分であったと思います。

Q7 ・世界の Top レベルに互する研究者がこれだけ多数存在しているコミュニティーは他にはないと思います。

- ・比較する海外の例の多くを知らないので、コメント出来ない。しかし新規のユニークな化合物が創られたり、①であると思う。
- ・他の視点から参照もして世界レベルのものが幾つかあったのではないかと思います。
- ・オリジナリティーがあると思います。

Q8 ・班員の高いレベルの努力があっただけで達成された成功であることはうたがいがありません。

- ・それぞれ事情は（外部の人間なので）分かりませんが、それらしきものが感じられました。

Q21 ・良かった点ですが、有機・無機材料問わず、普段参加する学会外の参加者とのつながりができて、今後の研究協力が築くことができ、たいへん良かったと思います。研究費で実験に関する装置がいくつか入りました。これまで実験できなかった低温での反応を円滑に行うことができるようになり、感謝しています。

- ・レベルの高い研究についてリアルタイムで知る機会になり、自分の研究計画を考える上で、参考にすることができた。
- ・多くの先端的な研究成果につき最新の情報を得ることができました。
- ・海外の研究者とも交流を深めることができました。
- ・他分野の研究成果にふれたり、研究者との交流を行うことができた。フォトクロミズムの研究の現状について理解を深めることができた。
- ・似た分野、あるいは異なる分野の最先端の研究にふれることができて、有意義でした。
- ・本特定領域研究に参加して研究者間での交流が出来ました。これまでの専門とは異なる分野の研究への理解が深まりました。研究会を通して自らの研究の方向性を客観的に考えることができ、研究の進展につながりました。研究発表への質疑コメントを頂いたことが、実験へのアイデアにつながることもあり、勉強になりました。

## アンケート結果について

以上のアンケート結果から次のことが明確に示された。

- (1) 公開シンポジウムの内容が多くの方に理解され、満足していただいた。また、発表も分かり易いと評価された。
- (2) 本特定領域研究は、世界のフォトクロミズム研究に大きな貢献をしたと評価された。
- (3) 本特定領域研究は、世界の研究レベルと比較して高いレベルに達していると評価された。
- (4) 新たな学術分野や産業分野を予測させる成果が得られたと評価された。
- (5) 本特定領域研究の運営も、班員から適切であったと評価された。

## 9. 研究組織と各研究項目の連携状況

### (1) 研究項目間の連携促進

本研究領域の目的は、申請時に総括班予定者間で十分に討論し、設定した。その目的はホームページにて「研究概要」および「領域代表からのメッセージ」として公表した。

計画班員には、各研究項目の目的に合った研究者を選定した。公募班員は、公募書類にて各研究項目の目的を明示して募集し、目的に沿った研究者を審査選考することができた。平成20年度の前半年間と21, 22年度の後半年間の研究期間でそれぞれ採択審査を行い、目的達成のために、よりふさわしい研究者の陣容にするよう努めた。

総括班は、各研究項目間の連携を図るために、各研究項目単独の会議（班会議）は開催せず、各年度2回の領域全体会議を開いて研究計画と研究成果を全班員が発表し、共同研究や研究協力のきっかけを作るように心がけた。また公開シンポジウムにおいても班員全員が発表する機会を設け、領域内部はもちろん領域外の研究者とも交流できるよう努めた。

### (2) 本研究領域に参画した研究者の氏名・所属・職（平成23年6月1日現在）

#### 【A01】研究課題「ジアリールエテンの極限性能」

計画班	研究代表者	入江 正浩	立教大学理学部・特任教授
	研究代表者	宮坂 博	大阪大学大学院基礎工学研究科・教授
	研究代表者	辻岡 強	大阪教育大学教育学部・教授
	研究代表者	内田 欣吾	龍谷大学理工学部・教授
公募班	研究代表者	池田 浩	大阪府立大学大学院工学研究科・教授
	研究代表者	小池 隆司	東京工業大学資源化学研究所・助教
	研究代表者	高見 静香	新居浜工業高等専門学校環境材料工学科・助教
	研究代表者	谷 敬太	大阪教育大学教育学部・教授
	研究代表者	谷藤 尚貴	米子工業高等専門学校物質工学科・准教授
	研究代表者	中村 振一郎	三菱化学科学技術研究センター・フェロー
	研究代表者	山口 忠承	兵庫教育大学大学院学校教育研究科・准教授
	研究代表者	太田 薫	神戸大学分子フォトサイエンス研究センター・ 特命教授（20年度）

#### 【A02】研究課題「新規・高性能フォトクロミック系」

計画班	研究代表者	横山 泰	横浜国立大学大学院工学研究院・教授
	研究代表者	松田 建児	京都大学大学院工学研究科・教授
	研究分担者	長谷川 淳也	京都大学大学院工学研究科・講師
	研究分担者	東口 顕士	京都大学大学院工学研究科・助教
	研究代表者	新井 達郎	筑波大学大学院数理物質科学研究科・教授
	研究代表者	阿部 二郎	青山学院大学理工学部・教授
公募班	研究代表者	網本 貴一	広島大学大学院教育学研究科・准教授

研究代表者	小川 桂一郎	東京大学大学院総合文化研究科・教授
研究代表者	加藤 昌子	北海道大学大学院理学研究院・教授
研究代表者	木村 恵一	和歌山大学システム工学部・教授
研究代表者	小久保 尚	横浜国立大学大学院工学研究院・特別研究教員
研究代表者	小島 隆彦	筑波大学大学院数理物質科学研究科・教授
研究代表者	忍久保 洋	名古屋大学大学院工学研究科・教授
研究代表者	竹下 道範	佐賀大学大学院工学系研究科・准教授
研究代表者	田中 耕一	関西大学化学生命工学部・教授
研究代表者	中井 英隆	九州大学大学院工学研究院・准教授
研究代表者	中嶋 琢也	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科・准教授
研究代表者	松下 信之	立教大学理学部・教授
研究代表者	守山 雅也	大分大学工学部・准教授
研究代表者	伊與田 正彦	首都大学東京大学院理工学研究科・教授 (20年度)
研究代表者	大塩 寛紀	筑波大学大学院数理物質科学研究科・教授 (20年度)
研究代表者	神取 秀樹	名古屋工業大学大学院工学研究科・教授 (20年度)
研究代表者	服部 徹太郎	東北大学大学院環境科学研究科・教授 (20年度)
研究代表者	森 直	大阪大学大学院工学研究科・准教授 (20年度)
研究代表者	森田 靖	大阪大学大学院理学研究科・准教授 (20年度)

【A03】研究課題「光メカニカル機能の創出」

計画班	研究代表者	関 隆広	名古屋大学大学院工学研究科・教授	
	研究代表者	宍戸 厚	東京工業大学資源化学研究所・准教授	
	研究分担者	木下 基	東京工業大学資源化学研究所・助教	
	研究分担者	間宮 純一	東京工業大学資源化学研究所・助教	
	研究代表者	吉田 亮	東京大学大学院工学系研究科・准教授	
	研究代表者	玉置 信之	北海道大学電子科学研究所・教授	
	研究分担者	秋山 陽久	産業技術総合研究所・研究員	
	研究代表者	池田 富樹	中央大学研究開発機構・教授 (19, 20, 21年度)	
	公募班	研究代表者	石飛 秀和	大阪大学大学院生命機能研究科・助教
		研究代表者	栄長 泰明	慶応義塾大学理工学部・教授
研究代表者		川月 喜弘	兵庫県立大学大学院工学研究科・教授	
研究代表者		菊地 あづさ	横浜国立大学大学院工学研究院・助教	
研究代表者		金原 数	東北大学多元物質科学研究所・教授	
研究代表者		栗原 清二	熊本大学大学院自然科学研究科・教授	
研究代表者		小島 秀子	愛媛大学大学院理工学研究科・教授	

研究代表者	嶋田 哲也	首都大学東京大学院敏環境科学研究科・助教
研究代表者	関根 あき子	東京工業大学大学院理工学研究科・助教
研究代表者	中田 一弥	神奈川科学技術アカデミー重点研究室触媒グループ・常勤研究員
研究代表者	中野 英之	室蘭工業大学大学院工学研究科・教授
研究代表者	藤本 和久	九州産業大学工学部・准教授
研究代表者	井上 将彦	富山大学大学院医学薬学研究部・教授 (20年度)
研究代表者	金子 達也	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科・准教授 (20年度)
研究代表者	河野 正規	韓国浦項工科大学 (POSTECH)・教授 (20年度)
研究代表者	佐田 和己	北海道大学大学院工学研究科・教授 (20年度)
研究代表者	中嶋 直敏	九州大学大学院工学研究院・教授 (20年度)

### (3) 共同研究の詳細

本領域の研究期間の内に、共同研究による論文が 62 編発行された。これらの内には、物質の合成を行うグループと機能の測定や反応の追跡を行うグループのもの、合成及び反応を行うグループとその物性の計算による説明や評価を行うグループのもの、など、それぞれの得意な分野を相補的に提供し合って行われたものが多く見受けられる。そのような協力体制が築けたのは、本特定領域研究で集中的に研究を行い、発表と議論を繰り返し、それぞれの得意な分野をアピールすることができた結果であると思われる。

論文として発表された共同研究の各研究項目の連携の内訳は以下のようなものである。

○各研究項目内の共同研究：38 件

A01 班内; 32 件、A02 班内; 1 件、A03 班内; 5 件

○研究項目間の共同研究：24 件

A01 班-A02 班; 15 件, A0 班 1-A03 班; 2 件, A02 班-A03 班; 5 件,

A01 班-A02 班-A03 班; 2 件

これらの共同研究は、論文として発行されたもののみを数えた。しかし、現在なお進行中で、今後論文等として発表される予定の潜在的共同研究も存在するので、本特定領域研究終了後も含めて考えると実質的な数はさらに多い。

以下に主な共同研究とその内容を紹介する。

○A01 班内

1. 宮坂グループと入江グループによる、ジアリールエテンの光環化・開環反応のダイナミクス
2. 内田グループと入江グループ、中村グループによる、ジアリールエテン結晶表面モルフロジーの制御

3. 内田グループと宮坂グループによる、アゾベンゼンゲルのパルスレーザー照射による光異性化
4. 辻岡グループと内田グループ、中村グループによる、ジアリールエテン薄膜表面への金属の選択蒸着
5. 入江グループと山口グループによる、ベンゾフラン系ジアリールエテン類の合成
6. 入江グループと高見グループによる、新規ジアリールエテン類の合成と結晶構造変化
7. 辻岡グループと谷グループによる、ジアリールエテンによる光導電性制御

○A02 班内

1. 新井グループと守山グループによる、フォトクロミックデンドリマーの光挙動

○A03 班内

1. 関グループと吉田グループによる、フォトクロミズムによるゲルの性質制御
2. 関グループと川月グループによる、有機/無機ナノハイブリッド材料の光配向制御

○A01 班 – A02 班

1. 入江グループ、内田グループ、松田グループ、宮坂グループ、中村グループによる、ジアリールエテンの多光子吸収によるフォトクロミズム
2. 中井グループと入江グループによる、ロジウム錯体単結晶のフォトクロミズム
3. 宮坂グループと入江グループ、横山グループによる、 $6\pi$ 電子環状反応の開環反応の2光子吸収による量子収率増大
4. 松田グループと入江グループによる、PEG鎖を持つジアリールエテンの光挙動
5. 松田グループと入江グループ、谷藤グループによる、ジアリールエテンと金属ナノ粒子を組み合わせた導電性システムの光スイッチング
6. 松田グループと中村グループによる、 $\pi$ 共役系を介した不対電子間の相互作用の研究

○A01 班 – A03 班

1. 入江グループと玉置グループ・宮坂グループによる、ペリレンビスイミドを置換基に持つジアリールエテンの光化学と蛍光挙動

○A02 班 – A03 班

1. 菊地グループと阿部グループ、横山グループによる、ヘキサアリールビイミダゾール薄膜における表面レリーフ形成
2. 玉置グループと新井グループによる、スピロペリミジンのフォトクロミズムの研究
3. 田中グループと関根グループによる、ビインデニリデンジオンのフォトクロミズムのX線結晶構造解析
4. 中嶋グループと中野グループによる、ターアリーレンのフォトクロミズム

○A01 班 – A02 班 – A03 班

1. 宮坂グループと阿部グループ、菊地グループによる、ヘキサアリールビイミダゾールのレーザーフォトリシスによるダイナミクス

## 10. 研究費の使用状況

本特定領域において購入した代表的な機器備品類とその購入効果を列挙する。フォトクロミズム研究には新規化合物の合成、高速時間分解解析、材料配向・物性解析、形態解析、を総合的に行なうことが不可欠であり、下記の装置の購入により研究が飛躍的に発展した。

<平成 19 年度>

○高速 IR イメージングシステム (Spotlight 400・パーキンエルマー製) 17,115,000 円 (立教大学)  
---用途と購入効果: ジアリアルエテン化合物単結晶の光反応解析に不可欠であり、当特定領域研究の強力な推進に不可欠であった。

○自動波長可変オプティカルパラメトリックアンプ・TOPAS - HS - W (米国スペクトラフィジックス・インコーポレイティッド製) 8,749,723 円 (大阪大学)  
---用途と購入効果: フェムト秒チタンサファイヤ発振器、増幅器と組み合わせ用いることにより、紫外から可視の広範囲の波長域において、最短パルス幅 15fs の超短パルス発生が可能になった。これにより、フォトクロミック反応の超高速反応解析が可能となった。

○環境制御操作型プローブ顕微鏡システム (SII ナノテクノロジー製) 15,750,000 円 (名古屋大学)  
---用途と購入効果: 湿度や温度を制御しながらフォトクロミック反応で変化するブロック共重合体薄膜や単分子膜の表面形態と特性の評価に用いた。微小フォトメカニカル機能評価において、種々の新現象の発見につながった。

<平成 20 年度>

○Diamond DSC 示差操作熱量測定装置 8,264,550 円 (立教大学)  
---用途と購入効果: フォトクロミック分子結晶の熱物性を測定するために用いた。光メカニカル効果を示す結晶の特性解析に不可欠であった。

○フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR-6100 日本分光製) 5,869,500 円 (東京工業大学)  
---用途と購入効果: 合成した新規フォトクロミック化合物の構造解析および配向操作を施した薄膜の分子配向を詳細に評価するために用いた。分子配向は光メカニカル効果に極めて重要な要因であり、現象の理解が分子配向解析により飛躍的に深まった。

<平成 21 年度>

○超微小硬度計 10,290,000 円 (立教大学)  
---用途と購入効果: ジアリアルエテンフォトクロミック分子の光メカニカル効果に関して、その力学特性を具体的に計測した。その結果、結晶の弾性率と光照射による力発生の知見を初めて得ることができ、研究が飛躍的に発展した。

○卓上型走査電子顕微鏡及び X 線分析装置 (クネックス工房 Tiny-EDXII) 7,854,000 (大阪教育大学)  
---用途と購入効果: フォトクロミック薄膜上に形成された金属微粒子の観測と組成分析に用いた。この装置により、光選択金属蒸着に関する新現象の発見と理解が加速的に進んだ。

○薄層クロマトグラフィー質量分析計 JMS-Q1000TD 型 14,700,000 円 (横浜国立大学)  
---用途と購入効果: 新規フォトクロミック化合物を合成する際、生成物の迅速な同定、確認に用いた。研究期間中順調に稼働し、研究の進捗に非常に重要な役割を果たした。

## 11. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度

### 当該分野への貢献

班員相互が刺激し合い、また共同研究が生まれた結果、583 編にものぼる多くの論文が纏められ、研究成果の情報発信がすすんだ。*Angew. Chem. Int. Ed.*や*J. Am. Chem. Soc.*など主要国際学術雑誌(インパクトファクター(IF) > 5.000)への掲載論文数は114報である。平均すると班員一人あたり2.6報にあたり、世界のフォトクロミズム研究の発展に大きく貢献をしたと言える。また、*Chem. Soc. Rev.* (IF: 20.086), *Coord. Chem. Rev.* (IF: 11.225), *J. Photochem. Photobiol. C* (IF: 7.952)など、影響力が大きい総説誌に論文が掲載されたことも特筆に値する。

また、本領域の班員の研究成果が、*科研費 NEWS*に3回取り上げられた。2008年 Vol. 3の、阿部「紫外線に反応して高速に発消色する有機分子を開発」および池田「光エネルギーを力に直接変換できる光運動材料を開発」、2010年 Vol. 1の、栄長「室温にて光でコントロールできる磁石を開発」である。本領域において優れた成果が得られたことを示している。

さらに、本特定領域研究計画班員を中心として、フランス、中国、ロシアのそれぞれの国内研究組織と協力して「Phenics」という国際研究組織を立ち上げた。本特定領域研究終了にあたっては、その後継研究組織として、班員の所属する3大学での共同研究組織が対応することになっている。このように、本特定領域は、国際共同研究組織の編成にも重要な役割をはたしている。

また、入江の紫綬褒章、Theodor-Förster Preis 2008、向井賞の受賞をはじめとして、池田(富樹)の日本化学会賞、池田(浩)の光化学協会賞、吉田の高分子学会 Wiley 賞、宍戸の高分子学会日立化成賞など、多くの受賞が続いた。

### 社会への貢献

平成21年1月に皇居において行われた「講書始めの儀」に自然科学分野を代表して入江が招かれ、「光に応答する分子」の題目で本特定領域の研究成果を含めて天皇、皇后両陛下にご進講した。

本分野の研究成果に関して、メディアによる大規模な報道が研究期間中に4回あった。阿部の高速フォトクロミズムについて2回、池田の光エネルギーを直接力学エネルギーに変える研究、及び中嶋の、光エネルギーを高効率で使うフォトクロミック系の構築が、新聞、テレビ報道など多くのメディアで取り上げられ、本領域の研究内容が社会に向けて情報発信された。

### 関連学問分野への貢献

本領域に参加した班員には、それぞれバックグラウンドとなる研究領域を持ち、本領域の研究と組み合わせる研究をすすめた者がいる。光化学はもとより、高分子化学、液晶、電気化学、無機・錯体化学、有機金属化学、生物化学、材料科学、計算科学、分析化学、有機合成化学などからの参加があり、本領域での活動がそれらの関連分野へ影響をおよぼし、また学問分野に拡がりを与えた。本領域で数年を過ごして得た知識が刺激となり、今後のそれぞれの分野での研究活動に大いに役立つものと思われる。

## 12. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況

本特定領域研究の実施期間中での、(1)博士後期課程学生あるいはポスドクからアカデミックポジションへ採用、(2)研究代表者およびグループに所属する若手教員の昇任・異動を以下に列挙する。その他グループに所属した学部生および院生の多くは民間企業に就職している。

### (1) 博士後期課程学生やポスドクのアカデミックへの採用・異動 (16 件)

石橋千英：阪大院工 PD⇒愛媛大院理工助教に採用 (A01 班)、片山哲郎：阪大院工博士後期課程⇒同特任助教に採用 (A01 班)、山口滋：名大院工博士後期課程⇒東大院特任助教に採用 (A02 班)、上木岳士：横浜国大 PD⇒東大院工 SPD へ昇任異動 (A02 班)、町谷功司、和歌山大システム工⇒和歌山県工技センター研究員に採用 (A02 班)、河合重和：奈良先端大院物質創成科学博士後期課程⇒青学大理工助教に採用 (A02 班)、中裕美子：東工大院総理工博士後期課程⇒東京理科大学大理工助教に採用 (A03 班)、石井寛人：東工大院総理工博士後期課程⇒青学大理工博士研究員に採用、BANG Chong-Uk：東工大資源研⇒YeungJin College (韓国)教授、YU Haifeng：東工大資源研 PD⇒長岡技大産学融合特任講師に採用、近藤瑞穂：東工大院総理工博士後期課程⇒兵庫県大院工助教に採用 (A03 班)、久保祥一：東工大院総理工博士後期課程⇒東北大多元研助教に採用 (A03 班)、亀井敬：北大電子研 PD⇒同研究所助教へ採用 (A03 班)、須田理行：慶応大院理工博士後期課程⇒理化学研究所基礎科学特別研究員に採用 (A03 班)、知久昌信：慶応大院理工博士後期課程⇒大阪府大院工助教に採用 (A03 班)、渡辺剛志：慶應大院理工博士後期課程⇒同大学特任助教へ採用

### (2) 研究代表者およびグループに所属する若手教員の昇任・異動 (19 件)

<研究代表者> (14 件) 池田浩：大阪府大院工准教授から同大学院教授へ昇任 (2011 年 4 月、A01 班)、谷藤尚貴：米子高専助教から同准教授へ昇任 (2011 年 4 月、A01 班)、中村振一郎：三菱化学フェローとして理化学研究所に出向、中村特別研究室を開始 (2011 年 11 月、A01 班)、松田建児：九大院工准教授から京大院工教授に昇任 (2008 年 6 月、A02 班)、阿部二朗：青学大理工学准教授から同大同学部教授へ昇任 (2010 年 10 月、A02 班)、網本貴一：広大院教育講師から同研究科准教授へ昇任 (2010 年 4 月、A02 班)、中井英隆：金沢大理工研究域助教から九大院工准教授へ昇任 (2010 年 10 月、A02 班)、中嶋琢也：奈良先端大院物質創成科学助教から同大学院准教授へ昇任 (2010 年 4 月、A02 班)、松下信之：東大院総合文化准教授から立教大理工教授へ昇任・異動 (2008 年 4 月、A02 班)、宍戸厚：東工大資源研講師から同研究所准教授へ昇任 (2008 年、A03 班)、石飛秀和：理化学研究所協力研究員から阪大院生命機能助教へ異動 (2011 年 2 月、A03 班)、栄長泰明：慶應大理工准教授より同大同学部教授に昇任 (2011 年 4 月、A03 班)、菊地あづさ：横浜国大院工特別研究教員 (他大学助教相当) から同助教 (他大学講師相当) へ昇任 (2010 年 12 月、A03 班)、中野英之：阪大院工講師から室蘭工大院工教授へ昇任・異動 (2010 年 4 月、A03 班)、藤本和久：富山大院医学薬学助教から九州産業大工准教授へ昇任・異動 (2011 年 4 月、A03 班)

<研究分担者等> (5 件) 横島智：三菱化学株式会社から東京薬科大学准教授へ異動 (A01 班)、生方俊：横浜国大院工特別研究教員 (他大学助教相当) から横浜国立大学院工助教 (他大学講師相当) へ昇任 (2008 年 4 月、A02 班)、長谷川淳也：京大院工助教から同大学院講師に昇任 (2008 年 12 月、A02 班)、木本篤志：青学大理工助教から理化学研究所研究員へ異動 (2010 年 8 月 1 日、A02 班)、永野修作：名大院工助教から同大学 VBL 准教授へ昇任予定 (2011 年 8 月、A03 班)

以上、本研究領域では多くの若手研究者を育成し各分野へ人材を供給するとともに、多くの若手教員の昇任があり、人材育成の面からも学界、社会に貢献することができた。



### 13. 総括班評価者による評価の状況

4人の評価者からいただいた本領域研究の評価を以下に示す。

徳丸 克己 筑波大学 名誉教授

光化学過程が引き起こすさまざまな効果の内、機械的效果は必ずしも十分に解明されていなかったが、本特定領域研究において、標題に掲げられたフォトクロミズムのメカニカル機能の創出に関し、顕著な進展が見られたことは特筆に値する。すなわち、多くの研究で、フォトクロミズムによるメカニカル機能がミクロの世界からさらに目で見えるマクロの世界に展開した。また、新規、高性能のフォトクロミズム系に関しては、HABI およびジリアルエテン系で高速に作動する系が見つかり、工業的な展開も進みつつある。また基礎的な機構に関しても、フォトクロミズムの過程のポテンシャルエネルギー曲面の計算と二光子吸収等の実験の双方からアプローチがなされ、その本質が解明されてきている。今後、このような基礎的な研究とともに、フォトクロミズムの産業への一層の展開を期待している。また、企業に勤務経験のある研究者諸氏の高い目的意識のもとでの成果達成へのアプローチは示唆に富むものであった。

藤嶋 昭 東京理科大学 学長

4年間の特定領域研究「フォトクロミズム」が実施され、入江代表、各グループリーダーの適格なリードのもとに、日本のほこるべきフォトクロミズムに関連する研究が大いに進歩し、世界をリードし続けることができたことは素晴らしいことである。本特定領域の研究は有機化学、有機金属化学、錯体化学、光化学、材料、理論、計算、計測、生化学、と幅広い領域を含み、各分野が融合しまた各分野へと波及していく拠点となった。この領域の基礎がかたまり、応用への道筋もできてきていることは喜ばしい。今後、フォトクロミズム研究がますます発展するとともに、若手研究者が躍進することを期待する。4年間の班員各位の研究に対する熱意に敬意を表したい。

市村 國宏 東京工業大学 名誉教授

日本におけるこの分野の研究者が一堂に会することによって、有機フォトクロミズムが、色変化を伴う可逆的な光化学反応であるとする古典的な定義から大きく逸脱し、高度な機能を発現させるための材料科学的なツールとして位置づけられることが改めて明らかにされたと思う。さらなる展開のためには、このツールが実用的な価値を持つこと、つまり、役に立つことを実証する一方で、レチナルやフィトクロムなどのフォトクロミズムを起点とする多層的な生体システムを模した基礎的な研究が重要であろう。

大橋 裕二 いばらき量子ビーム研究センター 産業利用コーディネーター

「フォトクロミズム」はこれまでも個々の研究者によって興味深い光反応として続けられてきたが、本特定領域研究では、単に新規の物質合成や機能性の開拓を狙った研究者だけでなく、基礎的なデータに基づく研究者も含め、またこれまで比較的研究が進められてこなかった光による機械的な運動という新しい側面をも含んで、フォトクロミズム現象の総合的に解明しようとする意欲的な研究が進められ、その成果は充分得られていると評価できる。「21世紀は光の世紀」と言われており、その初頭にこのような意欲的な研究をスタートできたことは意義深い。とくにこの分野の研究は世界的に見ても我が国がリードしており、更なる発展に弾みがつけられたものと思われる。溶液中での非常に応答の速いフォトクロミズム現象の発見などは近い将来に確実に応用に結びつくと思われる画期的な成果もあるが、本研究実施期間内では具体的な成果にまで到達できなかったものも数多く見られる。ぜひ本研究終了後も新たな研究の芽を具体的な成果に結び付ける努力をして欲しいと願っている。