

国際共同研究事業  
国際化学研究協力事業  
平成26年度実施報告書

平成 27 年 3 月 31 日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

所属機関・部局 九州大学大学院工学研究院職・氏名 教授・君塚 信夫  
(ふりがな) きみづか のぶお

1. 事業名 国際共同研究事業国際化学研究協力事業
2. 研究課題名 (和文) 動的に構造・形状変換する新しいナノ結晶の開発とその集積機能科学  
(英文) Synthesis and Assembly of Shape-Adjustable, Reconfigurable Nanocrystals
3. 共同研究実施期間 (全採用期間)  
平成 25 年 8 月 1 日 ~ 平成 28 年 7 月 31 日 ( 3 年      ヶ月)
4. 研究参加者  
(1) 日本側参加者 19 名 (2) 米国側参加者 16 名
5. 主要な物品購入状況 (一品又は一組若しくは一式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様 型・性能等	数量	単価(円)	金額(円)	設置研究機関名
なし					

備考：50万円以上の物品を購入等した場合のみ記入してください。

## 6. 人件費使用状況

氏名	金額	雇用期間	専門および本研究における役割
柘谷 浩太	4,969,944	平成 26 年 4 月 7 日～ 平成 26 年 12 月 26 日	有機合成ならびに量子化学計算を行う。
Prasenjit MAHATO	1,745,360	平成 26 年 12 月 1 日～ 平成 27 年 3 月 31 日	錯体化学、化学応答性結晶評価を行う。

備考： 研究者及び専門技術員・研究補助者を雇用した場合のみ記入してください。  
雇用期間の欄の記入例：「平成 25 年 6 月 1 日～平成 27 年 5 月 31 日」

7. 渡航実施状況

(a) 日本側参加者（代表者を含む）の国内出張

出張者 (氏名)	出発地 (都市名)	用務先 (都市名)	旅行期間*	用 務 (用務先・用務内容)	経費負担**
君塚 信夫	福岡市	名古屋市	5月28-30日 3日間	名古屋国際会議場、高分子年次大会にて情報収集。	有
楊井 伸浩	福岡市	名古屋市	5月28-30日 3日間	名古屋国際会議場、高分子年次大会にて発表。	有
吉田 莉捺	福岡市	名古屋市	5月28-30日 3日間	名古屋国際会議場、高分子年次大会にて発表。	有
君塚 信夫	福岡市	長崎市	9月24-26日 3日間	長崎大学、高分子討論会にて情報収集	有
石場 啓太	福岡市	長崎市	9月24-26日 3日間	長崎大学、高分子討論会にて発表。	有
小川 卓	福岡市	長崎市	9月24-26日 3日間	長崎大学、高分子討論会にて発表。	有
君塚 信夫	福岡市	つくば市	12月2-5日 4日間	EPOCAL TSUKUBA、IPC 2014にて情報収集。	有
石場 啓太	福岡市	つくば市	12月2-5日 4日間	EPOCAL TSUKUBA、IPC 2014にて発表。	有
細山田 将士	福岡市	つくば市	12月2-5日 4日間	EPOCAL TSUKUBA、IPC 2014にて発表。	有
久光 翔太	福岡市	つくば市	12月2-5日 4日間	EPOCAL TSUKUBA、IPC 2014にて発表。	有
小川 卓	福岡市	船橋市	3月26-29日 4日間	日本大学、日本化学会春季年会にて発表。	有
吉田 莉捺	福岡市	船橋市	3月26-29日 4日間	日本大学、日本化学会春季年会にて発表。	有
久光 翔太	福岡市	船橋市	3月26-29日 4日間	日本大学、日本化学会春季年会にて発表。	有

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、10日間」

\*\* 本経費使用予定の有無を記入すること

(b) 当該年度に米国を訪問した日本側参加者

出張者 (氏名)	出発地 (都市名)	用務先 (都市名)	旅行期間*	用 務 (用務先・用務内容)	経費負担**
山田 鉄兵	福岡市	サンフランシスコ	8月10日 ～14日 5日間	ACS fall meetingにて、 研究発表	有
松木 昌也	福岡市	サンフランシスコ	8月10日 ～14日 5日間	ACS fall meetingにて、 研究発表	無

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、10日間」

\*\* 本経費使用予定の有無を記入すること

(c) 当該年度に米国以外の国を訪問した日本側参加者\*

出張者 (氏名)	出発地 (都市名)	用務先 (国名・都 市名)	旅行期間**	用 務 (用務先・用務内容)	経費負担***
楊井 伸浩	福岡市	イタリア ルッカ	5月1～14日 14日間	Renaissance Tuscany Il Ciocco Resort (Italy) にて 研究成果発表	有
小川 卓	福岡市	イタリア ルッカ	5月1～14日 14日間	Renaissance Tuscany Il Ciocco Resort (Italy) にて 研究成果発表	有
間瀬 一馬	福岡市	イタリア ルッカ	5月1～14日 14日間	Renaissance Tuscany Il Ciocco Resort (Italy) にて 研究成果発表	有

\* 外国出張の渡航先は原則として、米国のみを渡航先とします。ただし、当該共同研究の研究成果発表を目的とする学会等への出席や、フィールドワーク等で当該第三国へ行くことが必須である研究上の理由がある場合に限り、米国以外の国を訪問することは可能です。

\*\* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、10日間」

\*\*\* 本経費使用予定の有無を記入すること

(d) 当該年度に受入れた米国側参加者

出張者 (氏名)	用務先	旅行期間*	用務
Melinda Sindoro	九州大学	10月1日 ～12月10日	九州大学、研究打ち合わせと共同 実験

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、10日間」

## 8. 研究実施状況

※ 申請書の内容および当該年度実施計画書の「6. 本年度実施計画の概要」と対応させつつ、当該年度の研究の実施状況を簡潔に日本語にて記入してください。

本研究は、リコンフィギュラブルなナノ粒子を開発し、その集合構造を外部刺激により動的に変換する、新しい自己組織化に基づくナノ科学を開拓することを目的とする。本年度は前年度に引き続き、熱刺激により構造と物性を変化しうる金属錯体型材料の開発を行い、またイリノイ大学側から大学院生の Melinda Sindoro 氏が日本に滞在し、新規な光応答性ナノ材料の開発にも着手した。

前年度に行ったスタートアップミーティング、及び本年度行ったスカイプミーティングにより詳細なディスカッションを重ね、そこで合意したアイデアを基に熱刺激に応答して構造が変化しうる金属錯体材料の開発を行った。具体的には、Co(II)イオンとトリアゾールを種々の溶媒や濃度条件で混合してスクリーニングを行ったところ、 $-5^{\circ}\text{C}$ でメタノール中で混合することで、オレンジ色の透明なゲルを与えることが分かった。このゲルを超臨界二酸化炭素中で乾燥し、得られた粉末の同定を行ったところ、直径 20 nm 程度のナノロッドが集合化しており、またそのナノロッドは結晶性であることが分かった。このエタノールゲルを加熱したところ、色がオレンジ色から深緑色へと変化し、錯体構造が熱刺激により変化していることが示唆された。またこの変化は可逆的であった。興味深いことに、このエタノールゲルは加熱に伴い粘弾性が変化することがわかり、熱刺激により構造と物性が変化する錯体ナノ結晶の創出に成功した。

10月～12月の期間でイリノイ大学側の大学院生 Melinda Sindoro 氏が九州大学に滞在し、日々ディスカッションを行いながら、密に共同研究を遂行した。当研究室が得意とする両親媒性界面活性剤を用いた固-液界面制御技術を応用することで、光応答性の分子性ナノ結晶の合成を試みた。種々の有機分子、界面活性剤、溶媒の組み合わせをスクリーニングすることで、非常にサイズ分布が狭く、また水中に分散可能なアントラセン誘導体のナノ結晶の合成に成功した。更にこのナノ結晶中に異なる波長に応答しうる分子を包摂させることにも成功した。また、分子性結晶だけでなく、光機能性の金属錯体結晶の合成も行った。ここでは光学機能を有する有機配位子と反磁性の金属イオンを組み合わせることで結晶化し、その際に異種分子を系中に共存させることでその取り込み挙動の制御を試みた。結晶化条件の最適化、及び1配位性配位子を用いることで結晶欠陥を導入する方法を確立し、異種分子の導入でき、その導入量の制御にも成功した。

本研究において得られた成果を、国内においては高分子年次大会（5月）、高分子討論会（9月）、錯体化学討論会（11月）、IPC2014（12月）、ならびに日本化学会春季大会（3月）において発表し、海外においては Gorodon Conference（5月）及び ACS fall meeting（8月）において発表を行い、関連研究に関する最新の動向について情報収集を行った。

9. 研究発表（平成26年度の研究成果）

【雑誌論文】 計(10)件のうち査読付論文 計(10)件

相手国研究代表者との共著の有無*	著者名	論文標題			
	T. S. Kang, K. Ishiba, M-a. Morikawa, and N. Kimizuka	Self-Assembly of Azobenzene Bilayer Membranes in Binary Ionic Liquid-Water Nanostructured Media			
無	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Langmuir	有	30	2014	2376-2384
無	著者名	論文標題			
	R. Tanoue, R.Higuchi, K.Ikebe, S.Uemura, N.Kimizuka, A-Z.Stieg, J-K.Gimzewski and M.Kunitake	Positional selectivity of reversible azomethine condensation reactions at solid/liquid interfaces leading to supramolecule formation			
無	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Journal of Electroanalytical Chemistry	有	716	2014	145-149
無	著者名	論文標題			
	T. Yamada, Y. Minami, N. Kimizuka	Coordination Lamellar Nanofibers Consisting of N-(2-Hydroxy-n-dodecyl)-Substituted Amino Acid and Divalent Copper Cation			
無	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Chem. Lett.	有	43	2014	1031-1033
無	著者名	論文標題			
	T. Noguchi, N. Kimizuka	Spectroscopic readout of polyoxometalates' molecular information via self-assembly			
無	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Chem. Commun.	有	50	2014	599-601
無	著者名	論文標題			
	R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. Gimzewski, M. Kunitake	Thermodynamic Self-Assembly of Two-Dimensional $\pi$ -Conjugated Metal-Porphyrin Covalent Organic Frameworks by "On-Site" Equilibrium Polymerization			
無	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	J. Nanosci. Nanotech.	有	14	2014	2211-2216
無	著者名	論文標題			
	P. Duan, N. Yanai, N. Kimizuka	A bis-cyclometalated iridium complex as a benchmark sensitizer for efficient visible-to-UV photon upconversion			
無	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Chem. Commun.	有	50	2014	13111-13113
無	著者名	論文標題			
	K. Masutani, M-a. Morikawa, N. Kimizuka	A Liquid Azobenzene as Solvent-Free Solar Thermal Fuel			
無	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Chem. Commun.	有	50	2014	15803-15806
無	著者名	論文標題			
	T. Soejima, Y. Amako, S. Ito, N. Kimizuka	Light-Reducible Dissipative Nanostructures Formed at the Solid-Liquid Interface			
無	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Langmuir	有	30	2014	14219-14225
無	著者名	論文標題			
	K. Ishiba, M-a Morikawa, C. Chikara, T. Yamada, K. Iwase, M. Kawakita, N. Kimizuka	Photoliquefiable ionic crystals: a phase crossover approach for photon energy storage materials with functional multiplicity			
無	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁

	Angew. Chem. Int. Ed.	有	54	2	0	1	5	1532-1536
無	著者名	論文標題						
	P. Duan, N. Yanai, H. Natanomi, N. Kimizuka	Photon Upconversion in Supramolecular Gel Matrices: Spontaneous Accumulation of Light-Harvesting Donor-Acceptor Arrays in Nanofibers and Acquired Air Stability						
	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁			
	J. Am. Chem. Soc.	有	137	2	0	1	5	1887-1894

【学会発表】計 (15) 件    うち招待講演 計 (0) 件

発表者名	発表標題						
楊井伸浩、小川卓、君塚信夫	フォトン・アップコンバージョンを示す超分子集合体の構築						
学会等名	発表年月日			発表場所			
第63回高分子学会年次大会	2014.5.30			名古屋国際会議場			
発表者名	発表標題						
吉田莉捺、森川全章、君塚信夫	親水性制御されたイオン液体を用いるタンパク質ナノ粒子の作製						
学会等名	発表年月日			発表場所			
第63回高分子学会年次大会	2014.5.30			名古屋国際会議場			
発表者名	発表標題						
石場啓太、長尾侑弥、主税智恵、外山泰弘、川北美香、森川全章、山田鉄兵、君塚信夫	イオン性アゾベンゼン誘導体における光誘起結晶-イオン液体フェーズクロスオーバー特性						
学会等名	発表年月日			発表場所			
第63回高分子討論会	2014.9.25			長崎大学			
発表者名	発表標題						
小川卓、楊井伸浩、君塚信夫	分子の自己集合に基づくフォトン・アップコンバージョンの高効率化						
学会等名	発表年月日			発表場所			
第63回高分子討論会	2014.9.26			長崎大学			
発表者名	発表標題						
石場啓太、主税智恵、外山泰弘、川北美香、森川全章、山田鉄兵、君塚信夫	Phase-Crossover Materials: Photo-induced Crystal-to-Ionic Liquid Phase Transition and Controlled Ionic Conductivity of Azobenzene Derivatives						
学会等名	発表年月日			発表場所			
IPC2014	2014.12.5			EPOCAL TSUKUBA			
発表者名	発表標題						
細山田 将士、楊井伸浩、君塚信夫	Triplet Energy Migration and Photon Upconversion in Organic Crystals						
学会等名	発表年月日			発表場所			
IPC2014	2014.12.5			EPOCAL TSUKUBA			
発表者名	発表標題						
久光 翔太、楊井伸浩、君塚信夫	Efficient Photon Upconversion in Fluorescent Ionic Liquids by Optimizing Dye Arrangements						
学会等名	発表年月日			発表場所			
IPC2014	2014.12.5			EPOCAL TSUKUBA			
発表者名	発表標題						
小川卓、楊井伸浩、君塚信夫	分子組織化フォトン・アップコンバージョンシステムにおける酸素ブロック能の発現						
学会等名	発表年月日			発表場所			
日本化学会 第95春季年会	2015.3.28			日本大学 理工学部船橋キャンパス			

発表者名	発表標題		
吉田莉捺、森川全章、君塚信夫	水/イオン液体の界面を利用したタンパク質ナノ粒子の開発とDNAの内包特性		
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会 第95春季年会	2015.3.27	日本大学 理工学部船橋キャンパス	
発表者名	発表標題		
久光翔太、楊井伸浩、君塚信夫	$\pi$ 電子系イオン液体中における三重項エネルギー拡散とフォトン・アップコンバージョン		
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会 第95春季年会	2015.3.27	日本大学 理工学部船橋キャンパス	
発表者名	発表標題		
Tepei Yamada	High Proton Conductivity of Zinc Oxalate Metal-Organic Frameworks		
学会等名	発表年月日	発表場所	
ACS fall meeting	2014.8.10	San francisco	
発表者名	発表標題		
Masaya Matsuki, Tepei Yamada, Nobuo Kimizuka	Ion conductivity of low symmetrical plastic crystal		
学会等名	発表年月日	発表場所	
ACS fall meeting	2014.8.12	San francisco	
発表者名	発表標題		
Nobuhiro Yanai, Pengfei Duan, Prasenjit Mahato, Angelo Monguzzi, Nobuo Kimizuka	Triplet Exciton Migration and Photon Upconversion in Self-Assembled Molecular Systems		
学会等名	発表年月日	発表場所	
Gordon research conference on Electronic Processes in Organic Materials	2014.5.7	Renaissance Tuscany Il Ciocco Resort (Italy)	
発表者名	発表標題		
Taku Ogawa, Nobuhiro Yanai, Nobuo Kimizuka	Efficient doping of donor molecules in acceptor organic microcrystals		
学会等名	発表年月日	発表場所	
Gordon research conference on Electronic Processes in Organic Materials	2014.5.6	Renaissance Tuscany Il Ciocco Resort (Italy)	
発表者名	発表標題		
Kazuma Mase, Nobuhiro Yanai, Nobuo Kimizuka	Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in Columnar Liquid Crystal		
学会等名	発表年月日	発表場所	
Gordon research conference on Electronic Processes in Organic Materials	2014.5.6	Renaissance Tuscany Il Ciocco Resort (Italy)	

【図書】 計 (0) 件

相手国研究代表者との共著の有無*	著者名	出版社		
	書名	発行年	総ページ数	

\*相手国研究代表者との共著がある場合は○、相手国研究代表者との共著であり論文内に事業名を明記している場合は◎と記入した上で、明記されている箇所（頁、巻頭、巻末等）を記入。

\*足りない場合は適宜行を追加して下さい。