



**π-MOLECULAR
COMPLEXITY**

学術変革領域 A
π 分子複雑性の追究が紡ぐ機能科学

**NEWS
LETTER**

**Volume 5
July 2026**

– 研究紹介 No.9

灰野岳晴グループ（公募班・A01-5）

広島大学大学院先進理工系科学研究科先進理工系科学専攻構造有機化学研究室・広島大学持続可能性に寄与するキラルノット超物質国際研究所/WPI-SKCM²



教授：灰野岳晴，准教授：平尾岳大，特任助教：久野尚之，特任助教：小野雄大，博士研究員：2名，D2：2名，D1：3名，M2：7名，M1：3名，B4：5名（R8年度4月時点）

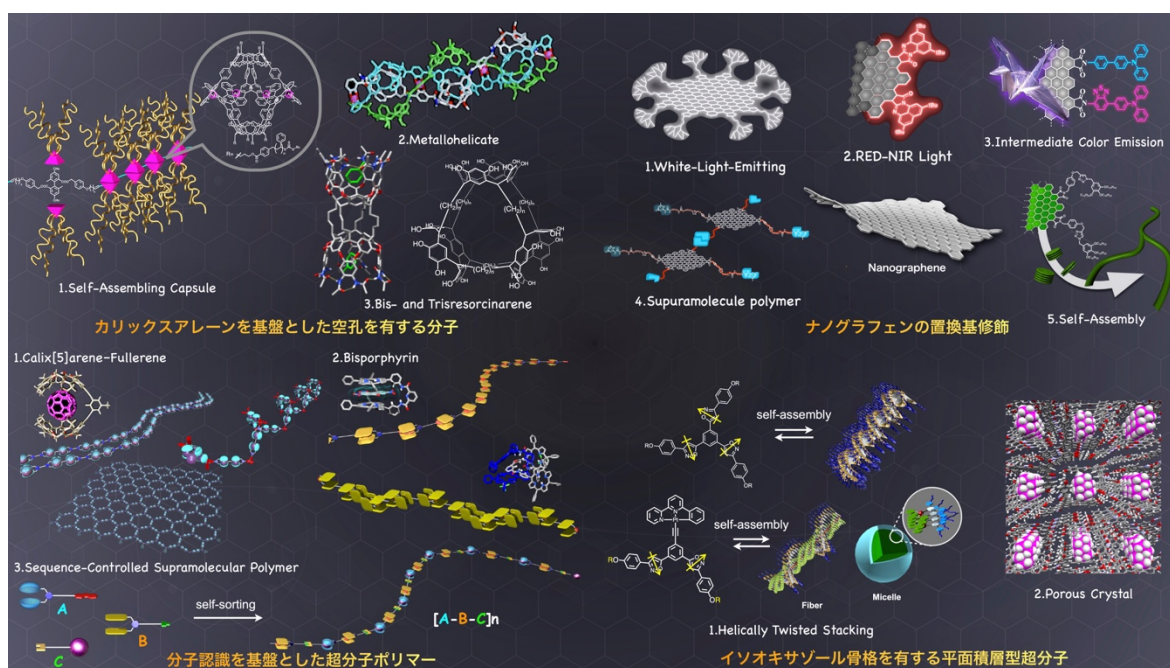
研究のねらい

π 電子系分子の機能を高度に引き出すには、分子骨格の精密設計に加え、集合構造や動的応答性を分子レベルから階層的に制御する必要があります。灰野グループでは、ホスト-ゲスト相互作用、分子認識、自己集合を基盤として、超分子カプセル、エッジ修飾ナノグラフェン、大環状ポルフィリン、イソオキサゾール骨格を有する平面分子などの多様な大型 π 電子系分子を設計・合成し、その階層構造の制御と機能化を進めてきました。本領域において我々が注目するのは、これらの π 電子系分子が示す分子間相互作用、らせん性、包接空間、トポロジーに由来する構造的・動的複雑性です。精密に設計された大型 π 電子系分子を、分子認識、自己集合、高分子化、材料機能へと展開することで、 π 分子複雑性に基づく新奇な力学的・電子的機能の創出を目指します。

π 電子系が生み出す多様な機能性分子

灰野グループでは、分子認識、自己集合、 π 電子系分子設計を軸として、多様な大型機能性分子群の創製に取り組んできました。カリックスアレーンを基盤とした空孔を有する分子

として、超分子カプセル¹⁾、メタロヘリケート²⁾、ビスおよびトリスレゾルシンアレーン³⁾、ポルフィリンクレフト⁴⁾などを設計し、分子内外に形成される空間を利用した分子包接・分子認識機能を開拓しました。ナノグラフェンの置換基修飾に関する研究では、エッジ構造および周辺置換基を精密に設計することで、白色発光⁵⁾や超分子ポリマー化⁶⁾など、多様な光機能・集合挙動を実現しました。分子認識を基盤とした超分子ポリマーに関する研究では、カリックス[5]アレーン-フラレン相互作用⁷⁾、ポルフィリン集合体⁸⁾、自己選別に基づく配列制御型超分子ポリマー⁹⁾などを利用し、非共有結合性相互作用を精密に組み合わせた高次構造形成を明らかにしました。イソオキサゾール骨格を有する平面積層型超分子に関する研究では、平面 π 共役骨格の自己集合により、らせん状積層構造¹⁰⁾や多孔性結晶¹¹⁾などを構築し、分子配列と集合形態の制御に基づく機能を開拓してきました。



本領域で何をを目指すか

本領域「 π 分子複雑性の追究が紡ぐ機能科学」において、灰野グループは分子認識、自己集合、分子トポロジーを統合し、 π 電子系分子がもつ構造的・動的複雑性を機能へと変換することを目指します。これまでに展開してきた多様な π 電子系分子群を基盤として、分子認識、自己集合、分子トポロジーを単なる構造制御にとどめず、材料機能へと接続することで、新奇な力学的・電子的機能の創出に貢献します。

For representative original papers from our group, see: (1) N. Nitta, S. Kihara, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202219001. (2) Y. Yamasaki, H. Shio, T. Amimoto, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 8558–8568. (3) D. Shimoyama, R. Sekiya, S. Inoue, N. Hisano, S. Tate, T. Haino, *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30, e202402922. (4) T. Kodama, N. Hisano, S.-I. Tate, T. Haino, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 31671–31678. (5) R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 5619–5623. (6) Y. Uemura, K. Yamato, R. Sekiya, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 4960–4964. (7) T. Hirao, Y. Iwabe, N. Fujii, T. Haino, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 4339–4345. (8) N. Fujii, N. Hisano, T. Hirao, S. Kihara, K. Tanabe, M. Yoshida, S. Tate, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64, e202416770. (9) T. Hirao, H. Kudo, T. Amimoto, T. Haino, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 634. (10) M. Yoshida, K. Yasuda, T. Matsumoto, Y. Ono, N. Hisano, M. Kawasaki, T. Hirao, Y. Yuan, S.-I. Tate, M. Vacha, T. Haino, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 30674–30683. (11) Y. Ono, T. Hirao, N. Kawata, T. Haino, *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 8314.

- 研究紹介 No.10

羽田真毅グループ（公募班・A02-5）

筑波大学数理物質系物理工学域超高速構造ダイナミクス研究室・筑波大学数理物質系エネルギー物質科学研究センター（TREMS）



教授：羽田真毅，客員教授：腰原伸也，外国人受託研究員：Arnaud Arbouet，博士研究員：Gaël Privault，D2：1名，M2：2名，M1：2名，B3：3名（1名 KEK 委託中）（R8 年度 4 月時点）

研究のねらい

π 共役分子は、有機 EL や光センサーなどの多彩な機能を発現します。しかし、その機能を決定する励起状態・高電場印可状態では、分子はフェムト秒からピコ秒という極めて短い時間の中にわずかに構造を変化させます。この「動的な構造」は、これまで主に理論計算や分光計測から推定されてきましたが、直接観測された例はほとんどありません。私たちは、超短パルス電子線を用いた超高速時間分解電子回折法を開発し、光やテラヘルツ（THz）波によって誘起される π 分子の過渡的構造を直接観測する研究を進めています。静的な分子構造だけでなく、非平衡状態で刻々と変化する「動的な π 分子複雑性」を明らかにすることが本研究の目的です。

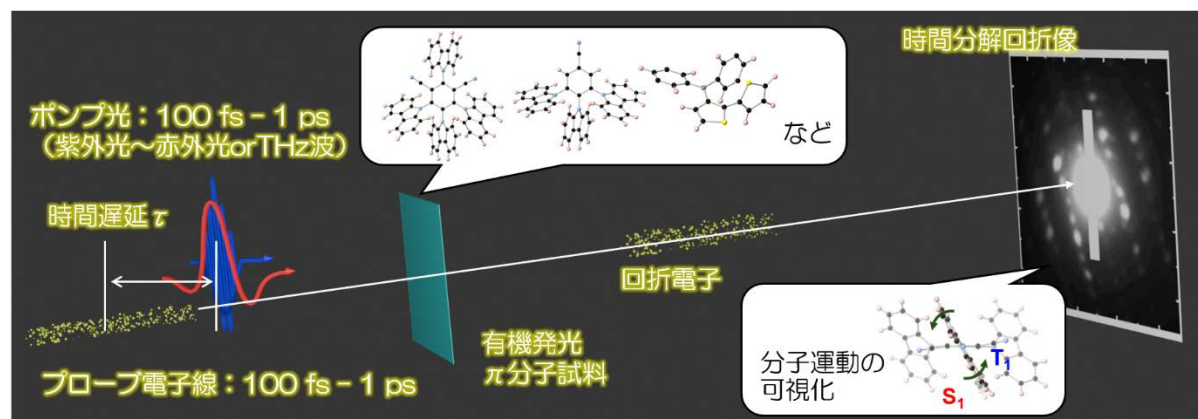
励起状態の分子構造を直接観測する

超高速時間分解電子回折法では、光パルスで励起した分子を超短パルス電子線で観測し、構造変化を直接可視化することができます^{1,2,5-8}。私たちは、有機 EL 材料として広く利用される熱活性化遅延蛍光（TADF）分子を対象に、励起状態における局所的な構造変形を電子回折で直接観測することに成功しました。これは、従来「回折法では観測が難しい」と考え

られていた局所的な励起状態構造が電子回折によって捉えられることを示した成果であり、分子機能を構造から理解する新しい道を切り拓くものです。

THz 波が創る新しい π 分子複雑性

光励起に加え、THz 波による高電場印加・駆動は、電子状態を大きく変えることなく分子や結晶のポテンシャルを瞬間的に変調できる新しい励起手法として注目されています。私たちは、THz 波と超高速時間分解電子回折を組み合わせることで、高電場下における π 分子の瞬間的な構造変化を直接観測し、電場によって誘起される非平衡構造と機能発現との関係を明らかにすることを目指しています^{3,4}。これは、静的構造では捉えられない新しい π 分子複雑性の理解につながると期待されます。



本領域で何を指すか

本領域では、材料合成、分光計測、理論計算を専門とする研究者と密接に連携し、超高速時間分解電子回折による「構造」の視点から π 分子複雑性の解明に取り組みます。光および THz 波によって駆動される非平衡状態の構造ダイナミクスを直接観測することで、静的構造だけでは理解できない機能発現機構を明らかにし、次世代の機能性 π 分子設計へ新たな指針を提供することを目指します。

[1] Y. Saida, et al., *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 4600. [2] M. Sakamoto, et al., *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4471. [3]. W. Yajima, et al., *ACS Photon.* **2023**, *10*, 116-124. [4] K. Takubo, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **2022**, *93*, 05300. [5] M. Hada, et al., *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 731-743. [6] M. Hada, et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4159. [7] M. Hada, et al., *ACS Nano* **2019**, *13*, 10103-10112. [8] M. Hada, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15792-15800.

－ 研究トピックス

ケイ素版シクロペンタジエニド

A01-3 岩本武明
東北大学大学院理学研究科

ケイ素との間に π 結合をもつ化合物（ケイ素 π 電子系化合物）は特徴ある性質を示します。例えば、たった一つのケイ素-ケイ素二重結合でも可視領域に $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来する吸収帯を示します。理論的にはケイ素を含む二重結合が高度に共役した分子では、ビラジカル性が増加し、二次の超分極率が対応する炭素のポリエンよりも顕著に増加すると予測されています¹。この特徴あるケイ素 π 電子系化合物を単離可能な形で合成するには、立体保護基を骨格に導入する必要があります。ケイ素を含む π 結合が σ 結合よりも弱く、ケイ素を含む π 結合部分同士で反応してより安定な σ 結合を持つ構造になりやすい性質があるためです。そして、 π 結合を持つケイ素の数が増えると合成の難易度は上がります。 π 結合数の少ないより安定な構造への異性化も抑制する必要があります。そのため、これまでに5つ以上のケイ素原子上に π 電子が非局在化した分子の合成例はなく、その構造や性質は未知でした。

私たちは、シクロペンタジエニドの5つの環炭素をすべてケイ素に置換した「ペンタシラシクロペンタジエニド」を、安定なケイ素-ケイ素二重結合化合物（ジシレン）からケイ素骨格を組み上げることで合成しました²。リチウムを対カチオンに持つ化合物の五員環は非平面であり、高磁場シフトした ⁷Li NMR シグナルは、ケイ素五員環部分に芳香族性があることを示しました。また、量子化学計算から、ケイ素上に導入された立体保護基とケイ素骨格上での π 電子の非局在化が、この化合物の安定化、そして5つケイ素上に π 電子が非局在化した安定分子の登場に寄与していることが明らかになりました。

今回合成された化合物は、シクロペンタジエニドの完全ケイ素版化合物であり、ケイ素を基盤とした新たな π 電子系化合物として幅広い展開が期待できます。

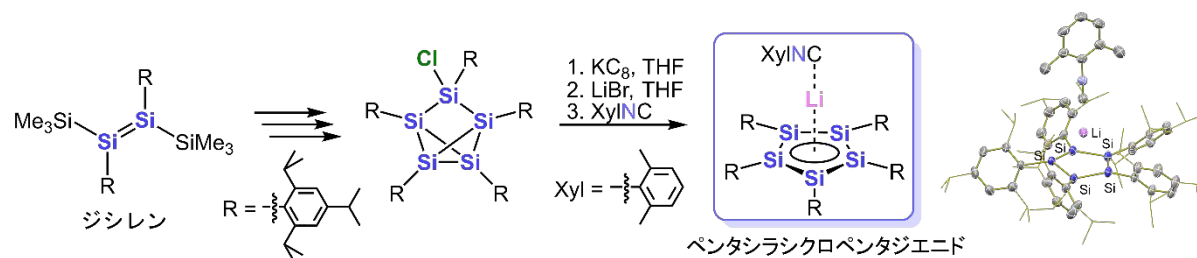


図 1. ペンタシラシクロペンタジエニドの合成とその分子構造。

[1] H. Matsui, K. Fukuda, S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 948-955; H. Matsui, T. Nagami, S. Takamuku, S. Ito, Y. Kitagawa, M. Nakano, *Molecules* **2016**, *21*, 1540. [2] T. Iwamoto, T. Ishikawa, N. Akasaka, S. Ishida, *Organometallics* **2025**, *44*, 1246-1250; T. Iwamoto, T. Ishikawa, S. Ishida, *Science* **2026**, *391*, 587-591.

- 受賞・イベント紹介

[受賞]

(1)

多田利輝 (東京大学, M2, A02 島尻グループ)

優秀ポスター賞/Poster award

"効率的な電子移動が拓く光駆動超核偏極の最高記録への挑戦 / Pursuing the largest polarization in photo-CIDNP by efficient electron transfer"

第 50 回有機電子移動化学討論会, 福岡 (日本), 2026 年 6 月 20 日.

[イベント]

(1)

2026 年 5 月 25 日 (月) ~27 日 (水) の日程で, 『学術変革領域 (A) 「π 分子複雑性」 第 2 回領域会議, 第 2 回リトリート合宿』を開催しました.

領域の A01 班~A04 班の計画班メンバー, 2026 年 4 月から加わった公募班メンバー, 各グループの若手研究者が集まりました.

領域研究についての研究発表 (口頭, ポスター), 共創研究ディスカッション, 意見交換を行いました.

『第 2 回領域会議』

開催日程: 2026 年 5 月 25 日 (月) ~5 月 26 日 (火)

開催場所: 北海道大学学術交流会館 (北海道札幌市)

『第 2 回リトリート合宿』

開催日程: 2026 年 5 月 26 日 (火) ~5 月 27 日 (水)

開催場所: 北広島クラッセホテル (北海道北広島市)

