

(6) 基礎融合グループ部門

教員：

山本洋平（数理物質系・物質工学域・教授）

櫛田創（数理物質系・物質工学域・助教）

Vishal Kumar（数理物質系・物質工学域・助教）

研究員：

Heah Wey Yih（研究員）

佐々木史雄（非常勤研究員）

大学院生：

Kun Li（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

Kariana Kusuma（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D3）

中山颯大（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

Nafees Umar Draz（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D2）

青柳舜也（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D1）

加藤雅都（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

Sundas Rani（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M2）

村上公一（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

奥村慎（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M1）

高泰亮（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

崔智健（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

井上由崇（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

酒井隼人（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

高野直毅（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

田中結葵（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M1）

Nina Dijoux（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

<研究成果>

当研究室では、 π 共役有機分子やポリマーの自己組織化により形成するマイクロ構造体の構築と光機能、生体機能について研究を進めている。本年度は、（１）液晶分子配向をもつ固体球体からの RGM 円偏光発光のマイクロ観察、（２）インクジェット法により水中で応用可能な単分散でサイズ変調可能な合成ポリマー光共振器、（３）単一の蛍光色素を添加したホモキララルポル乳酸マイクロ球体からの青、緑、赤の誘起円偏光発光、（４）液体状態の電子強結合における流動分子ダイナミクスとエネルギー緩和経路、（５）高速応答 π イオンゲルトランジスタにおける一般性のあるデバイスデザインとドーピング制御特性、（６）光共鳴により観測された蒸気誘起負膨張ポーラスクロスリンクポリマー、について研究発表を行った。それらの内容を以下に示す。

【 1 】 液晶分子配向をもつ固体球体からの RGM 円偏光発光のマイクロ観察

内部にらせん状の液晶（LC）分子秩序を持つ微粒子は、効率的で高密度な円偏光発光（CPL）エミッターとして機能する。しかし、CPL 発光と内部 LC 分子秩序との結合は、単一粒子レベルでは十分に理解されていない。本研究では、LC モノマー RM23 と蛍光色素およびキララル添加剤（R/S-BPy）からマイクロ球を合成し、その CPL 特性を調べた。偏光顕微鏡観察と単一粒子レベルでの角度依存 CPL 観察により、各球内にランダムに分布した片巻きらせんドメインが明らかになり、観察角度に関わらず平均非対称性因子値 $|glum|$ が 0.05 の CPL 発光が得られた。CPL 発光の色は、球にドーブした蛍光色素を変化させることで 450~700 nm の範囲で調整可能である。

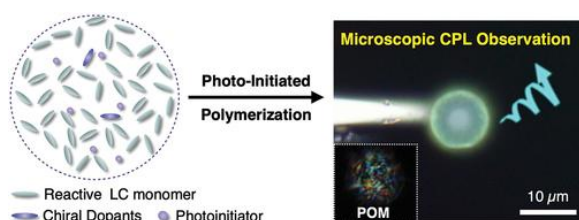


図 1 液晶分子配向をもつ固体球体からの RGM 円偏光発光の模式図。

【 2 】 インクジェット法により水中で応用可能な単分散でサイズ変調可能な合成ポリマー光共振器

インクジェット印刷法を用いて合成ポリマーから、高い単分散性とサイズ可変性を備えた微小球状光共振器を作製した。合成ポリマー粒子の高い表面平滑性と球形性により、水中でのウィスパーリングギャラリーモード (WGM) 光共振を介して粒子内部への効率的な光閉じ込めが実現し、化学および生物学的応用への適性の実証された。

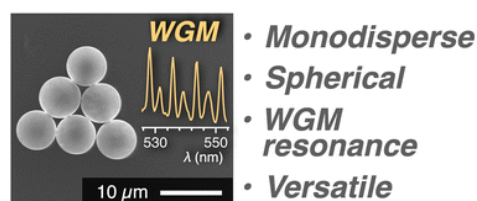


図 2 単分散でサイズ変調可能な合成ポリマー光共振器の電子顕微鏡写真。

【 3 】 単一の蛍光色素を添加したホモキラルポリ乳酸マイクロ球体からの青、緑、赤の誘起円偏光発光

キラルポリマーマトリックスに非キラル蛍光色素をドーピングすることで、円偏光発光 (CPL) を誘起することができる。本研究では、キラルポリ (L-乳酸) (PLLA) と蛍光色素 9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン(BPEA)の超分子自己組織化により、CPL を発するマイクロ球体が形成されることを実証した。BPEA 濃度が増加するにつれて、蛍光色は青から緑、そして赤へと変化し、BPEA 二量体と J 凝集体の形成を示唆している。最も高い発光非対称性因子 (glum) 3.1×10^{-2} は、BPEA/PLLA

比が 0.1 のマイクロ球体懸濁液から得られた。

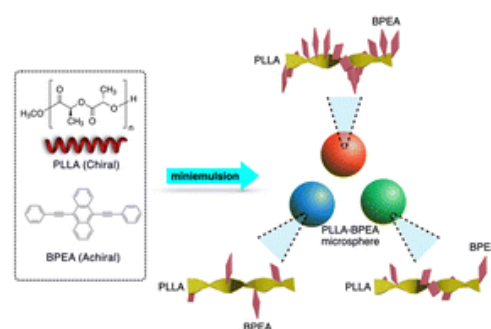


図 3 ホモキラルポリ乳酸マイクロ球体からの青、緑、赤の誘起円偏光発光の模式図。

【 4 】 液体状態の電子強結合における流動分子ダイナミクスとエネルギー緩和経路

近年、光と物質の強結合 (SC) は、分子の光物理ダイナミクスを制御する上で大きな可能性を示している。電子強結合 (ESC) 下でのレーザー誘起超高速ダイナミクスの研究には様々な分子が用いられてきたが、そのほとんどが固体分子試料を対象としたものであり、光と物質の混成状態が液相分子ダイナミクスに及ぼす影響は未解明であった。本研究では、ESC 下における液相分子の超高速ダイナミクスを初めて報告する。過渡吸収分光法による研究から、液相 ESC において高速減衰成分が出現することが明らかになった。これは、キャビティのない同じ液相系では観測されない。さらに、共鳴光カー効果 (ROKE) 分光法によって、脱分極速度が加速されることが示され、エネルギー移動がポラリトン寿命と分子回転時定数の両方よりもはるかに速く起こることが示唆された。これらの知見は、強結合分子の光物理特性に基づいて液相における光化学系を設計する上で重要な洞察を提供する。

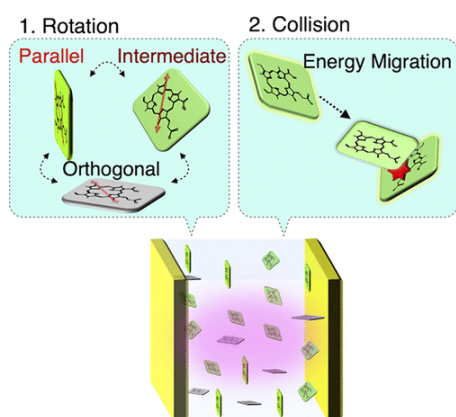


図 4 液体状態の電子強結合における流動分子ダイナミクスとエネルギー緩和経路の模式図。

【 5 】 高速応答 π イオンゲルトランジスタにおける一般性のあるデバイスデザインとドーピング制御特性

有機電気化学トランジスタ (OECT) は、その機械的柔軟性、生体適合性、および低電圧動作により、ウェアラブルデバイスやバイオエレクトロニクスデバイスで大きな注目を集めている。以前の論文では、高速応答超分子トランジスタとして、新しいクラスの OECT である π イオンゲルトランジスタ (PIGT) を紹介した。この概念実証にもかかわらず、電荷輸送と電気化学的性能を支配する構造と特性の関係は不明のままでした。さらに、デバイスの形状、材料の選択、ドーパント効果などの重要な要因は体系的に調査されていなかった。ここでは、PIGT の性能を決定する構造および電子パラメータを包括的に調べます。体積容量分光法により、電気化学的ドーピングメカニズムが明らかになり、ゲートバイアス下での電荷注入の異なる領域が明らかになった。高移動度チャネルポリマーとして位置規則性ポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を使用すると、PIGT は強化された相互コンダクタンス (2.96 mS) を示す。しかしながら、固有酸化によるオフセット電流によって、オン/オフ比が比較的低くなるという問題が生じる。この問題を解決するため、n 型ドーパントとして 1,3-ジメチル-2-フェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンズイミダゾール (BIH) を採用したところ、デバイスの安定性とスイッチング特性が大幅に改善された (オン/オフ比

は約 3.4×10^4)。さらに、テラヘルツ時間領域分光法を用いて電荷輸送ダイナミクスを詳細に解析し、電気化学的変調とキャリア伝導との関連性を明らかにした。これらの最適化により、PIGT 向けの堅牢なデバイスプラットフォームが確立され、実用化の可能性が示された。

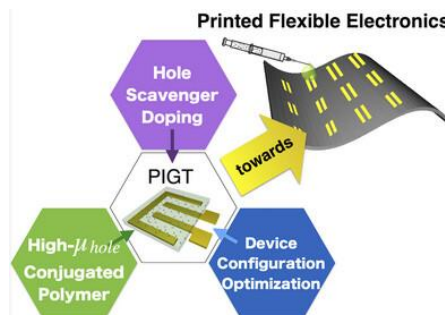


図 5 π イオンゲルトランジスタのデバイスデザインとドーピング制御特性の模式図。

【 6 】 光共鳴により観測された蒸気誘起負膨張ポーラスクロスリンクポリマー

有機蒸気を吸収すると負に膨張するメソポーラス架橋ポリマーマイクロ球 (PMS1:0.5) について報告する。マイクロ球は、架橋可能なモノマーとしてエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA)、光開始剤として 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (DMPA)、テンプレートとして (+) -リモネン、蛍光色素としてナイルレッドを含む油相を乳化した後、光硬化と十分な洗浄を行うことで調製した。得られた PMS1:0.5 は、ブルナウアー・エメット・テラー表面積が $193 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ のメソ孔を有する。顕微鏡下で光励起すると、PMS1:0.5 は均一に分散したナイルレッドによる発光を示し、これは全反射によって粒子内に閉じ込められ、フォトルミネッセンススペクトルにおいてウィスパーリングギャラリーモード (WGM) 光共鳴を示す。WGM ピークは n-ヘキサン蒸気に曝されるとブルーシフトし、PMS1:0.5 の直径が -2.2% 収縮することを示している。走査型電子顕微鏡写真と N_2 吸着等温線は、PMS1:0.5 の収縮をさらに裏付けている。低濃度でのわずかなレッドシフトに続き、高濃度での急激なブルーシフトは、メソポア内での蒸気凝縮が細孔壁に対して内向きのラプラス圧を誘発し、それがポ

リママトリックスの弾性力を超えて収縮を引き起こすことを示唆している。

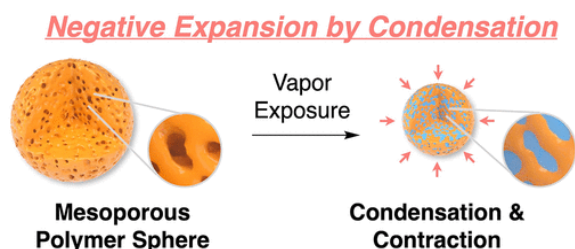


図 6 光共鳴により観測された蒸気誘起負膨張ポーラスクロスリンクポリマーの模式図。

<論文>

1. Kun Li, Chunya Fu, Hiroshi Yamagishi*, Sota Nakayama, Wey Yih Heah, Yixiang Cheng*, Reiko Oda, Wijak Yospanya, Yohei Yamamoto* “Microscopic observations of RGB circularly polarized luminescence from solid microspheres with liquid crystalline molecular order” Sci. Technol. Adv. Mater. 2025,26,2509486.DOI:10.1080/14686996.2025.2509486
2. Kariana Kusuma Dewi, Hiroshi Yamagishi,* Wey Yih Heah, Sooyeon Kim, Asuma Kubono, Yuichi Taniguchi, Yohei Yamamoto* “Monodisperse and size-modulable spherical optical resonators from synthetic polymers by inkjet printing toward applications under water” Mater. Adv. 2025, 6, 5030-5034. DOI: 10.1039/D5MA00176E
3. Suharman, Sota Nakayama, Wijak Yospanya, Piyanan Pranee, Reiko Oda, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto* “Induced blue, green, and red-colour circularly polarized luminescence from single dye-doped homochiral poly(lactic acid) microspheres” J. Mater. Chem. C. 2025, 13, 13659-13663. DOI: 10.1039/D5TC01506E
4. Soh Kushida,* Kuidong Wang, Marcus Seidel, Yohei Yamamoto, Cyriaque Genet, Thomas W. Ebbesen “Fluidic Molecular Dynamics and Energy Relaxation Pathways in Solution-State Electronic Strong Coupling Using a High-Mode-Number Cavity” J. Phys. Chem. Lett.2025,16,8570–8579 .DOI:10.1021/acs.jpcllett.5c02008

5. Masato Kato, Soh Kushida,* Nafces Umar Draz, Dan Kyotani, Emanuel Smarsly, Kyota Yoshinaga, Wenhao He, Uwe H. F. Bunz, Kazuhiro Marumoto, Tatsuya Mori, Yohei Yamamoto* “Rational Device Design and Doping-Controlled Performance in Fast-Response π -Ion Gel Transistors” Adv. Funct. Mater. 2026, e21674. DOI: 10.1002/adfm.202521674
6. Kun Li, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Takahiro Kondo, Yohei Yamamoto* “Vapor-induced Negative Expansion of Porous Cross-linked Polymers Observed by Optical Resonance” J. Am. Chem. Soc. accepted Feb. 23, 2026 DOI: 10.1021/jacs.5c20173
7. Xinyue Sun, Zhan Su, Shoujie Ye, Luoting Ynag, Xiaobo Hu, Xiaohua Wang, Vishal Kumar, Guoen Weng* Yohei Yamamoto,* and Shaoqiang Chen* “Picosecond low-threshold random lasing in polymer passivated CsPbBr₃ thin films” APL Mater. 14, 031113 ,2026 DOI: 10.1063/5.0319503

<総説・解説>

1. 山本洋平、櫛田創 「化学」＋「光学」＝「オプトケミストリー」高分子 75 (1) pp29- 34 (2026)
2. 加藤雅都、山岸洋、山本洋平 「インクジェットプリンタによる液滴レーザーディスプレイの開発」 「車載テクノロジー」2025, 12, pp58- 62 技術情報協会 (2025.5)

<特許>

名称: チクソトロピー液体及びその製造方法、並びに、接着剤及び光学コーティング材料

出願人: 筑波大学

発明者: 櫛田創、村上公一、山本洋平

出願番号: 特願 2025-144545 (出願日: 2025.9.1)

<学会発表>

国際会議

1. Meriem Bejaoui, Wey Yih Heah, Aprill Kee Oliva Mizushima, Mitsutoshi Nakajima, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto, and Hiroko Isoda “KERATIN

- MICROSPHERES AS PROMISING TOOL FOR TARGETING FOLLICULAR GROWTH” (Poster) (Best Poster Award) MPIC2025 Kuara Lumpur, Malaysia 2025.4.29-30
2. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Optical and Laser Applications” (Plenary) MPIC2025 Kuara Lumpur, Malaysia 2025.4.29-30
 3. Shunya Aoyagi, Hiroshi Yamagishi, Tsuneaki Sakurai, Yoichi Kobayashi, Yohei Yamamoto “High gain, low loss, and low-threshold spherical organic laser based on highly miscible excited-state intramolecular proton transfer dyes” ISMSC 2025 京都 2025.5.25-30
 4. Masato Kato, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Electrically Tunable Organic Droplet Laser” ISMSC 2025 京都 2025.5.25-30
 5. Kariana Kusuma Dewi, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Size-modulable and monodisperse micro-resonator fabricated by inkjet printing toward applications under water” (Poster) ISMSC 2025 京都 2025.5.25-30
 6. Kuwabara, Takaki Kanbara, Wijk Yospanya, Reiko Oda, Yohei Yamamoto “Near-unity angular anisotropy of circularly polarized luminescence from microspheres of monodispersed chiral conjugated polymer” (Poster) ISMSC 2025 京都 2025.5.25-30
 7. Gao Qinyao, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Highly Sensitive Nanoporous Microresonator Sensors for Underwater Chemical Detection International Symposium on Micro-Nano Materials and Devices” East China Normal University, Shanghai, China 2025.7.21
 8. Cui Zhijian, Vishal Kumar, Yohei Yamamoto “2D lead halide perovskite (PEA)₂PbBr₄ micro-crystal for lasing application” International Symposium on Micro-Nano Materials and Devices” East China Normal University, Shanghai, China 2025.7.21
 9. Sundas Rani, Soh Kushida, Yohei Yamamoto Chiral “Poly(phenylene ethynylene)s: Synthesis, Characterization, and Optical Functionality” International Symposium on Micro-Nano Materials and Devices” East China Normal University, Shanghai, China 2025.7.21
 10. Masato Kato, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Electrically Switchable Organic Droplet Laser for Laser Display Application” International Symposium on Micro-Nano Materials and Devices” East China Normal University, Shanghai, China 2025.7.21
 11. Kun Li, Yohei Yamamoto “Microscopic observations of RGB circularly polarized luminescence from solid microspheres with liquid crystalline molecular order” International Symposium on Micro-Nano Materials and Devices East China Normal University, Shanghai, China 2025.7.21
 12. Yohei Yamamoto “Supramolecular assembly of π -conjugated and natural polymers for optical and bio applications” International Symposium on Micro-Nano Materials and Devices East China Normal University, Shanghai, China 2025.7.21
 13. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Optical and Laser Applications” Workshop on Materials Innovation and Healthcare IIT Bombay, India 2025.7.28
 14. Yuki Tanaka, Wey Yih Heah, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Self-assembly of natural polymers” (Poster) SACSEM 2025 UKM Malaysia 2025.10.28-29
 15. Nafees Umar Draz, Soh Kushida, Yohie Yamamoto “Mode Number Dependent Photophysical Dynamics of Strong Coupling” (Poster) SACSEM 2025 UKM Malaysia 2025.10.28-29
 16. Wey Yih Heah, Meriem Bejaoui, Aprill Kee Oliva Mizushima, Mitsutoshi Nakajima, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto, Hiroko Isoda KERATIN MICROSPHERES AS PROMISING TOOL FOR TARGETING FOLLICULAR GROWTH (Poster) SACSEM 2025 UKM Malaysia 2025.10.28-29
 17. Hayato Sakai, Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Soh Kushida, Yohei Yamamoto Site-selective formation of twisted-bipolar alignment of chiral conjugated polymer on the colloidal molecules (Poster) SACSEM 2025 UKM, Malaysia 2025.10.28-29
 18. Kariana Kusuma Dewi, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto Monodisperse and size-modulable spherical optical resonators from synthetic polymers by inkjet printing toward biosensing application (Poster) SACSEM 2025 UKM, Malaysia 2025.10.28-29
 19. Sota Nakayama “Chiral polymeric micro-rugby balls”

- (Oral) SACSEM 2025 UKM Malaysia 2025.10.28-29
20. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Optical and Laser Applications” SACSEM 2025 UKM, Malaysia 2025.10.28-29
 21. Yohei Yamamoto “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Optical and Laser Applications” IISc-Tsukuba Symposium ベンガロール、インド 2025.11.13-14
 22. Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Soh Kushida, Junhui Chen, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Wijak Yospanya, Reiko Oda, Yohei Yamamoto “Near-unity angular anisotropy of circularly polarized luminescence from chiral polymeric microsphere” Pacificchem2025 Honolulu, Hawaii, USA 2025.12.15-20
 23. Soh Kushida, Koichi Murakami, Yohei Yamamoto “Rotational Brownian motion of chiral molecules probed by pump polarization angle-dependent optical Kerr effect spectroscopy” Pacificchem2025 Honolulu, Hawaii, USA 2025.12.15-20
 24. Yohei Yamamoto “Unexplored optical functions from self-assembled chiral organic molecules and polymers” Pacificchem2025 Honolulu, Hawaii, USA 2025.12.15-20
 25. Yohei Yamamoto “Synchronous assembly of chiral skeletal single-crystalline microvessels” Pacificchem2025 Honolulu, Hawaii, USA 2025.12.15-20
 26. Yohei Yamamoto “Supramolecular assembly organic molecules and polymers for optical and bio applications” STTT Bandung Seminar STTT Bandung, Indonesia 2026.1.22
- 国内会議
1. Koichi Murakami, Soh Kushida, Yohei Yamamoto “Pump polarization Angle Dependent Optical Kerr Effect response of chiral molecules” (Poster) Molecular Chirality 2025 MC2025, 名古屋 2025.5.16-17
 2. Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Osamu Oki, Soh Kushida, Junhui Chen, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Wijak Yospanya, Reiko Oda, and Yohei Yamamoto “Near-unity angular anisotropy of circularly polarized luminescence from microspheres of monodispersed chiral conjugated polymer” (Poster) (Best Poster Award) Molecular Chirality 2025 MC2025, 名古屋 2025.5.16-17
 3. Hayato Sakai, Sota Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Soh Kushida, Yohei Yamamoto (ポスター) “Site-selective formation of chiral conjugated polymer colloidal molecules” Molecular Chirality 2025 MC2025, 名古屋 2025.5.16-17
 4. Kun Li, Hiroshi Yamagishi, Sota Nakayama, Wey Yih Heah, Yixiang Cheng, Reiko Oda, Wijak Yospanya, Yohei Yamamoto “Site-selective formation of chiral conjugated polymer colloidal molecules” Molecular Chirality 2025 MC2025, 名古屋 2025.5.16-17
 5. Makoto Okumura, Soh Kushida, Kenichi Yuyama, Yohei Yamamoto “Photo-induced Orientation and Rotation of Chiral Polymer Microspheres with Optical Tweezers” (Poster) (Best Poster Award) Molecular Chirality 2025 MC2025, 名古屋 2025.5.16-17
 6. Yohei Yamamoto 「キラル有機分子・高分子の自己組織化と未踏光機能」”Unexplored optical functions from self-assembled chiral organic molecules and polymers” (Invited) Molecular Chirality 2025 MC2025, 名古屋 2025.5.16-17
 7. 阪田響、秋吉一成、高谷光、田中結葵、Heah Wey Yih、山本洋平、佐々木善浩「ナノゲル複合化ケラチンマイクロスフェアを基盤とするハイブリッド細胞スフェロイドの構築」高分子学会年次大会（オンライン） 2025.5.19-23
 8. 山本洋平 「多糖類および生体高分子の自己組織化と光機能・バイオ応用」（招待講演）澱粉研究懇談会（伊東） 2025.6.5-7
 9. 山本洋平「ケラチンマイクロ球体ゲルの発毛・育毛効果と事業化」数理学際セミナー（筑波大学） 2025.7.14
 10. 辻本智行、金水縁、窪野明日磨、谷口雄一、山本洋平、山岸洋「抗体を担持した微小球状粒子の光指紋に基づくプロテオミクス」日本プロテオーム学会 2025 年大会 かずさアカデミアパーク木更津 2025.8.6-8
 11. 山本洋平「食品成分の自己組織化：マイクロ構造体の形成と光・生体機能」（招待講演）日本食品工学会シンポジウム（つくば国際会議場） 2025.8.7-8
 12. 山本洋平、磯田博子「ケラチンマイクロ球体ゲルによる発毛・育毛効果」日本美容皮膚科学会（大阪国際会議場） 2025.8.16-17
 13. Koichi Murakami, Soh Kushida, Yohei Yamamoto

- “Observation of Asymmetric Rotational Brownian Motion of Chiral molecules via Polarization Angle Dependent Optical Kerr Effect spectroscopy” (Poster) 光化学討論会 立教大学 2025.9.4-6
14. Shoma Hino, Soh Kushida, Takuji Hatakeyama, Yohei Yamamoto “Realizing Light-Matter Strong Coupling with High Organic dye Concentrated WGM Resonator” (Poster) 光化学討論会 立教大学 2025.9.4-6
15. KATO, Masato; TAKADA, Naoki; BABA, Soumei; YAMAMOTO, Yohei; YAMAGISHI, Hiroshi “Electrically Tunable Organic Droplet Laser for Full-color Laser Display” 光化学討論会 立教大学 2025.9.4-6
16. 奥村慎、櫛田創、柚山健一、山本洋平「光ピンセットによるキラルポリマー球体の光誘起配向または回転制御」(ポスター) 光化学討論会 立教大学 2025.9.4-6
17. 櫛田創、村上公一、山本洋平「ポンプ偏光角依存光カー効果分光法によるキラル分子の回転ブラウン運動の観測」光化学討論会 立教大学 2025.9.4-6
18. 柚山健一、奥村慎、櫛田創、山本洋平「楕円偏光で光捕捉されたねじれ双極微粒子に働く力の解析」光化学討論会 立教大学 2025.9.4-6
19. Nafees U. Draz, Soh Kushida, Yohei Yamamoto “Mode Number Dependent Photophysical Dynamics of Strong Coupling” (Poster) 光化学討論会 立教大学 2025.9.4-6
20. 加藤 雅都、宮川 順乃介、野口 俊一郎、高田 尚樹、馬場 宗明、Jer-Shing Huang, Ankit Kumar Singh、山本 洋平、山岸 洋 「電氣的にスイッチング可能な有機液滴レーザーの開発とフルカラーレーザーディスプレイへの応用」応用物理学会 名城大学 2025.9.7-10
21. 山 本 洋 平 “Supramolecular Design of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Optical and Laser Applications” (招待講演) 第 75 回錯体化学討論会 長崎大学 2025.9.15-17
22. 山本洋平 「マイクロスケルタル結晶やキラルマイクロ球体の形成」(招待講演) 日本物理学会第 80 回年次大会 広島大学東広島キャンパス 2025.9.16-19
23. 村上 公一、櫛田創、野口 秀一郎、正井 宏、寺尾潤、山本洋平「深共晶溶媒のミクロな粘度とマクロな粘度の逆転現象の解明」(ポスター) 第 74 回高分子討論会 関西大学 2025.9.16-19
24. 村上 公一、櫛田創、山本洋平「偏光角度依存光カー効果分光法を用いたキラル分子の非対称ブラウン回転運動の観測」(口頭) 第 74 回高分子討論会 関西大学 2025.9.16-19
25. 日野翔午、櫛田創、山本洋平「高濃度有機色素含有 WGM 共振器における光物質強結合の実現」(ポスター) 高分子討論会 関西大学 2025.9.16-19
26. 酒井隼斗、中山颯大、山岸洋、櫛田創、山本洋平「キラル共役ポリマーの複合粒子中の分子配向形成」(ポスター) 第 74 回高分子討論会 関西大学 2025.9.16-19
27. Makoto Okumura, Soh Kushida, Ken-ichi Yuyama, Yohei Yamamoto “Control of optical chiral alignment and rotation of twisted bipolar sphere” (ポスター) 第 74 回高分子討論会 関西大学 2025.9.16-19
28. 山本 洋平「ケラチンマイクロ球体ゲルの発毛・育毛効果の発見と事業化」(招待講演) 金沢大学起業家講座 (金沢大学) 2025.10.3
29. 井上由崇、櫛田創、山本洋平「発光性 TTM ラジカル誘導体の光ダイナミクスと WGM 測定」(ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
30. 勝見耕太郎、山本洋平「AFM 装置を用いた有機分子結晶の位置制御」(ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
31. 高野 直毅、山本洋平「異なる蛍光のパラシクロファンによるお椀結晶の重ね合わせ」(ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
32. Nina Dijoux, Katia Mazet, Heah Wey Yih, Yamamoto Yohei “Characterization and optical properties of Alaska pollock-derived gelatin’s microspheres” (ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
33. Nafees Umar Draz, Soh Kushida, Yohei Yamamoto “Mode Number Dependent PhotoPhysical Dynamics of Electronic Strong Coupling” (ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
34. 村上公一、櫛田創、山本洋平「アミノ酸由来チクソトロピー性材料の粘度変化機構の解明」(ポスター) 有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12

35. 奥村慎、櫛田創、山本洋平「キラル球体の光誘起回転制御」(口頭)有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
36. 青柳舜也、Abhrodeep、櫛田創、山本洋平「球体共振器における、トレンチ構造によるモード分裂とQ値の向上」(口頭)有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
37. 田谷颯大、櫛田創、山本洋平「光カー効果(OKE)分光法を用いたキラル分子の回転ダイナミクスに関する研究」(ポスター)有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
38. 日野翔午、櫛田創、畠山琢次、山本洋平「有機色素のコヒーレント発光を目指した WGM 共振器での光物質強結合」(ポスター)有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
39. Vishal Kumar, Soh Kushida, Takeru Inoue, Keisuke Iwata, Hiroshi Yamagishi, Hayato Tsuji, Yohei Yamamoto “Ultrafast Energy Transfer Dynamics and Lasing Application of a Coplanar Donor-Acceptor-Donor Molecule”(口頭)有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
40. 櫛田創「光カー効果分光法を用いた分子液体の特異な緩和」(口頭)有機コヒーレントフォトンクス研究会 宮崎婦人会館 2025.10.10-12
41. 山本洋平、礪田博子「ケラチンマイクロ球体ゲルの発毛・育毛効果」(一般演題)日本臨床毛髪学会 TKP ガーデンシティ御茶ノ水 東京 2025.11.8-9
42. Koichi Murakami, Soh Kushida, Shun-ichiro Noguchi, Hiroshi Masai, Yohei Yamamoto “Elucidation of the Viscosity Change Mechanism in Deep Eutectic Solvents Derived from Amino Acids”(Poster) CEMSupra 2026 東京大学 東京 2026.1.15-16
43. 山本洋平「自己組織化トポロジカル有機レーザーとオプトケミストリーへの展開」CREST 合同セミナー 筑波大学 つくば 2026.1.19
44. 山本洋平「階層的分子集合構造がもたらす新規光学機能とバイオ応用」 π 分子複雑性第4回融合ワークショップ NIMS つくば 2026.2.4
45. 井上由崇、中村 和宏、アルブレヒト 建、櫛田 創、山本 洋平「発光性ラジカル誘導体のエネルギーダイナミクスと共鳴発光」(ポスター)第73回応用物理学会春季学術講演会 東京科学大学 大岡山キャンパス 2026.3.15-18
46. 奥村慎、櫛田 創、柚山健一、山本 洋平「光ピンセットによるねじれ双極配向微粒子の配向・回転制御」(口頭)第73回応用物理学会春季学術講演会 東京科学大学 大岡山キャンパス 2026.3.15-18
47. 村上公一、櫛田 創、野口 俊一郎、正井 宏、山本洋平「プロリン-乳酸深共晶溶媒におけるバルクと分子スケール粘性の乖離」(口頭)第73回応用物理学会春季学術講演会 東京科学大学 大岡山キャンパス 2026.3.15-18
48. 辻本智行、金水縁、窪野明日磨、谷口雄一、山本 洋平、山岸洋「抗原抗体反応と光指紋を用いた新しいプロテオミクス手法の開発」日本化学会第106回春季年会 日本大学理工学部 船橋キャンパス 2026.3.17-20
49. 鈴木 菜緒・胡 紫薇・中山 颯大・櫛田 創・山本 洋平・ヨッスパンヤー ウィジャック・小田 玲子・神原 貴樹・桑原 純平「キラル側鎖を有するチエノピロールジオン含有共役高分子のキロプティカル特性」日本化学会第106回春季年会 日本大学理工学部 船橋キャンパス 2026.3.17-20

基礎融合グループ部門

教員：

中村貴志（数理物質系・化学域・教授）

研究員：

Alisha Kamra（外国人受託研究員）

大学院生：

Mads Nybo Sørensen（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D3）

胡高興（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D2）

上坂守（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

趙佳晨（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

川本優也（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

劉譯夫（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

李銘泰（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

遠藤智也（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

金子竜大（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

郭焯彤（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

熊澤和也（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

椎名彩斗（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

菅原孝太郎（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

日置なな実（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

関航太（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

劉席坡（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

中村貴志

＜研究成果＞

当研究室では、持続可能な社会に貢献できる革新的分子の創出とその機能開拓を推進している。特に、独自の環状多量体をデザイン・合成し、分子認識などの機能を制御して新しい物質を作り出す超分子の研究を行っている。このような超分子は、分子認識に基づくセンサーや分離精製などの用途だけでなく、分子捕捉能を活かした選択的反応を実現する場として、将来の発展が期待される。本年度は、以下の【 1 】 【 2 】 の研究成果を挙げることができた。

【 1 】 多点での金属原子-炭素原子間の配位結合により天然由来オレフィン化合物を認識する大環状分子^[論文 1]

超分子化学では、ファンデルワールス力・水素結合・配位結合などの可逆な結合や相互作用でゲスト分子を認識するホスト分子が開発されている。その一つとして、剛直な環骨格の内孔に複数の金属の配位サイトを集積した大環状多核錯体は、多点での配位結合によって精密な分子認識を実現できる。例えば、当研究室では、*N,N,O* 型 3 座キレート配位部位である pap (pyridilidene-aminophenol) の環状六量体配位子 hexapap を合成し、その亜鉛およびパラジウム六核錯体がそれぞれジカルボン酸とジアミンを多点配位結合で認識できることを報告している (*Nat. Commun.* **2017**, *8*, 129; *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 12886)。しかし、pap は 1 価の負電荷を持つ配位子であり、2 価の金属イオンとの錯体は正電荷を持つため、極性溶媒にしか溶解せず、ゲスト分子の配位が溶媒と競合する問題が生じていた。そこで本研究では、2 価の金属イオンとの錯体が電氣的に中性となる配位子として *O,N,O* 型 3 座キレート配位部位 sap (salicylidene-aminophenol) に着目し、sap を繰り返し単位とする環状多量体の合成およびそのパラジウム四核錯体 Pd-tetrasap の分子捕捉能について調べた (図 1a)。

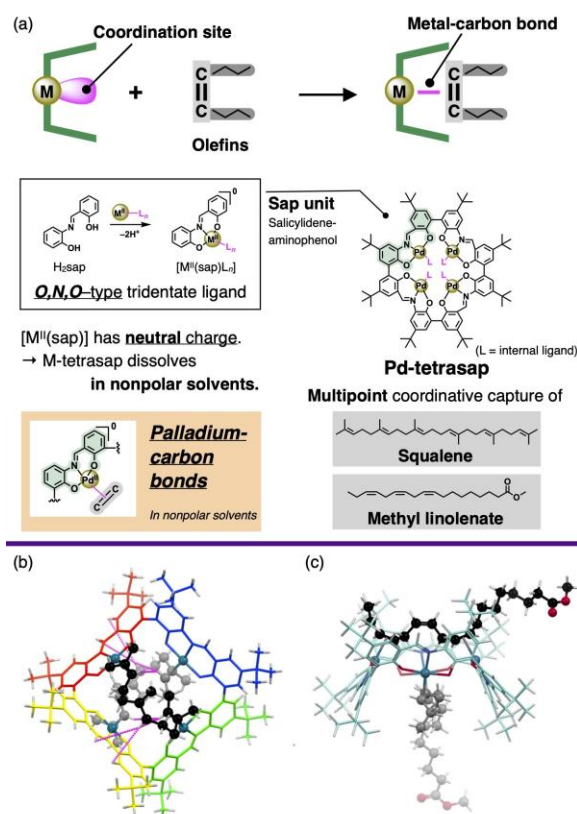


図1 (a) オレフィンと金属原子との配位結合により分子を捕捉する大環状錯体 Pd-tetrasap. (b) スクアレンを捕捉した Pd-tetrasap の構造. (c) リノレン酸メチル2分子を捕捉した Pd-tetrasap の構造.

合成した Pd-tetrasap は電気的に中性であるため、クロロホルムやベンゼンなどの配位性の低い溶媒に対して高い溶解性を示した。Pd-tetrasap の配位捕捉能を調べるために、ゲスト分子として、コレステロール生合成の前駆体であり、重要なバイオマス化合物の1つである、6つのC=C二重結合を持つ直鎖イソプレノイドのスクアレン(C₃₀H₅₀)を加えた。その結果、重クロロホルムおよび重ベンゼン中で1分子のスクアレンが1つのPd-tetrasapに捕捉された1:1ホストゲスト複合体が生成することが¹H NMR分析および質量分析から判明した。また、単結晶X線構造解析から構造を同定したところ、スクアレンの6つのC=C二重結合のうち、末端から1, 3, 4, 6番目の4つの二重結合がパラジウムに金属炭素結合で配位していることがわかった。スクアレンはらせんを巻くようにPd-tetrasapに捕捉されていることが判明した

(図1b)。

次に、3つのcis型C=C二重結合を持つ不飽和脂肪酸誘導体であるリノレン酸メチルをゲスト分子として重クロロホルム中で加えると、1:2ホストゲスト複合体の形成を支持する¹H NMRスペクトルが得られた。2次元NMR分析を用いて¹H NMRシグナルの帰属を行った結果、リノレン酸メチルの9位と15位の2つのC=C二重結合がパラジウムに金属炭素結合で配位していることがわかった(図1c)。

以上のようにPd-tetrasapは複数のC=C二重結合を持つオレフィン化合物を金属炭素結合で精密に捕捉できるため、今後は分子認識能を活かした超分子触媒への展開が期待される。

【2】アニオン認識能をもつアミド- α -シクロデキストリン誘導体の合成と二量体形成^[論文2]

α , β , γ -シクロデキストリン(CD)は、それぞれグルコースの環状6, 7, 8量体であり、疎水効果により水中でゲスト分子を認識する。当研究室ではこれまでに、*p*-トリルアミド- β -シクロデキストリンの7つのアミド基が非対称な水素結合ネットワークを形成することで、ホスホン酸水素イオンを選択的に認識することを報告している(*Chem. Commun.* **2019**, 55, 3872)。アミドシクロデキストリン(アミドCD)によるアニオン認識では、水素結合ネットワークの形成が重要な要素となるため、アミド基の数や空間的配置は認識特性に強く影響すると考えられる。

近年、複数の分子レセプター部位を連結する手法は、特徴的な複合体を構築し、ゲスト分子の結合状態を制御する戦略として注目されている。ここで、イミン結合は動的共有結合であり、大きな構造体を平衡反応後の安定な生成物として得られる。そのため、イミン結合を用いて複数の分子認識部位を連結することで、互いの認識部位が連動して機能を発揮する性質をもつ超分子の形成が期待される。

本研究では、環状6量体であるアミド- α -シクロデキストリン(アミド- α -CD)を合成し、6つのアミド基に由来するアニオン認識を検

討した。さらに、6つのホルミル基をもつアミド- α -CD とジアミンとのイミン結合形成により二量体を合成し、2つのアニオン認識部位における認識特性の解明を目指した。

はじめに、芳香環のパラ位にそれぞれメチル基、ブロモ基、ホルミル基が結合したアミド- α -CD を合成した (図 2a)。 p -ブロモフェニルアミド- α -CD の単結晶 X 線構造解析から、分子内で隣り合ったアミド基の 3 組のペアが水素結合を形成していることが明らかとなった。また、芳香環は直立して配列した構造をとっていた (図 2b)。

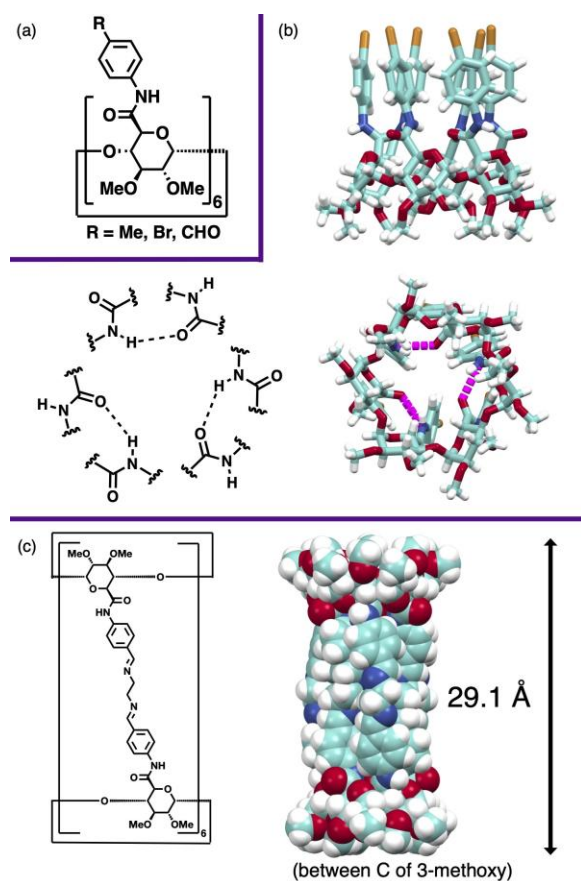


図 2 (a) アミド- α -シクロデキストリンの構造式. (b) p -ブロモフェニル基をもつアミド- α -シクロデキストリンの構造. (c) p -ホルミルフェニル基をもつアミド- α -シクロデキストリンをイミン結合により二量化した二量体の構造.

次に、アミド- α -CD のクロロホルム中でのアニオン認識実験を行った。 p -トリルアミド- α -CD はメチルホスホン酸水素イオンと弱く結合したが、 p -ブロモフェニルアミド- α -CD

1b は酢酸イオン、メチルホスホン酸イオン、硝酸イオン、ハロゲン化物イオンと中程度の強さで結合した。一方、 p -ホルミルフェニルアミド- α -CD **1c** は、アニオンとの親和性が最も強く、酢酸イオン、メチルホスホン酸イオン、硝酸イオン、 p -トルエンスルホン酸イオン、ハロゲン化物イオンを包接した。以上の結果から、芳香環のパラ位に結合した置換基の電子求引性によって、アミドシクロデキストリンのアニオン認識能を調整できることが示された。

続いて、ジアミンとの反応によるイミン結合形成を用いた多量化を行った。6つのホルミル基をもつアミド- α -CD に対してエチレンジアミンまたは p -キシリレンジアミンを 3 当量加え、重クロロホルム中、50 °C で 1 時間加熱したところ、2 分子の CD がイミン結合で連結したホモ二量体を選択的に形成した。さらに、エチレンジイミン二量体の単結晶の X 線構造解析の結果から、隣り合った 2 つのアミド基同士が互いに水素結合を形成しており、芳香環は直立した構造をとることが示された (図 2c)。

重クロロホルム/重アセトニトリル = 5/1 中で、 p -キシリレンジイミン二量体のアニオン認識実験を行った。 p -キシリレンジイミン二量体は、2つのアニオン認識部位において、酢酸イオン、安息香酸イオン、硝酸イオン、メチルホスホン酸イオンと 1:1 包接体および 1:2 包接体を形成したが、塩化物イオンや臭化物イオンとは包接体を形成しなかった。これらのアニオンに対する協働性パラメータ α は 1 に近い値を示し、2つの認識部位におけるアニオン包接がほぼ独立しているか弱く正の協働性があるという結果が示された。なお、同じ溶媒中における p -ホルミルフェニルアミド CD の単量体のアニオン認識実験を行ったところ、単量体は酢酸イオン、安息香酸イオン、硝酸イオン、メチルホスホン酸イオンを包接しただけでなく、 p -キシリレンジイミン二量体が包接しなかった塩化物イオンや臭化物イオンも包接した。以上の結果から、二量体は単量体とは異なる選択性を発現することが明らかになった。

< 論文 >

1. K. Sugawara, K. Omoto, T. Nakamura "Multipoint Coordinative Capture of Olefinic Substrates Utilizing Metal-Carbon Bonds by Macrocyclic Complex" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **64**, e202505734 (2025).
2. T. Endo, T. Nakamura "Synthesis and Recognition Properties of Amide- α -Cyclodextrin Derivatives and Their Imine-Bonded Dimers" *J. Org. Chem.*, **90**, 11452–11459 (2025).
3. T. Sugai, M. Oyanagi, T. Nakamura, A. Momotake, N. Kutsumura "An Odorless and Air-Stable Thionating Reagent for Broad Scope Thioamide Synthesis without H₂S Emission" *J. Org. Chem.*, **90**, 14383–14394 (2025).
4. S. Das, P. D. Pattanayak, T. Sasamori, T. Nakamura, R. Dinda "Organotin(IV) Azo Hydrazonates as Lysosome-Targeted Imaging and Anticancer Agents" *Chem. Asian. J.*, **21**, e00912 (2026).
5. T. Nakamura, X. Wang, A. Shiina, M. Kondo "Figure-Eight Macrocyclic Salen Dimers Synthesized from *ortho*-Phenylene-Bridged Bissalicylaldehyde" *Inorg. Chem.*, **65**, 7121–7125 (2026).

< 学会発表 >

国際会議

1. Takashi Nakamura "Multipoint Coordinative Recognition Using Macrocyclic Oligomers of Tridentate Chelate Complexes" *The 19th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 2025 (ISMSC2025)*, P1B_136, ROHM Theatre Kyoto, Kyoto, Japan (May 25th–30th, 2025). (poster)
2. Yi-Fu Liu, Guzman Gil-Ramirez, Takashi Nakamura "Controlling Coordination Numbers of Lutetium to Regulate Overall Framework of Salen Macrocyclic Complexes" *The 19th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 2025 (ISMSC2025)*, P2A_45, PNB_4, ROHM Theatre Kyoto, Kyoto, Japan (May 25th–30th, 2025). (poster)
3. Yuya Hokimoto, Takashi Nakamura "Unsymmetric Conversion of Pyridylbenzoxazole Macrocyclic Trimer and Its Metal Complexation" *The 19th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 2025 (ISMSC2025)*, P2A_73, PNB_15, ROHM Theatre Kyoto, Kyoto, Japan (May 25th–30th, 2025). (poster)
4. Takashi Nakamura "Host-Guest Chemistry of Amide- and Carboxy-Cyclodextrins" *12th Asian Cyclodextrin Conference*, IL-17, Doshisha University, Kyoto, Japan (November 7th–10th, 2025). (oral) (invited)
5. Tomoya Endo, Takashi Nakamura "Anion Recognition by Amide- α -Cyclodextrins and Its Covalent-Bonded Dimer" *12th Asian Cyclodextrin Conference*, OP-16, Doshisha University, Kyoto, Japan (November 7th–10th, 2025). (oral)
6. Takashi Nakamura "Amide cyclodextrins that recognize anions via multiple hydrogen bonding in the cavity" *The 2025 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2025)*, *Anion Recognition Chemistry (ORG001)*, Hilton Hawaiian Village, Honolulu, USA (December 15th–20th, 2025). (oral)
7. Takashi Nakamura "Frontiers of discrete macrocyclic oligomers of Schiff-base metal-chelating units" *The 2025 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2025)*, *Frontier of Discrete Oligomers, Polymers, and Assemblies (MAC016)*, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA (December 15th–20th, 2025). (oral) (symposium organizer)
8. Kota Seki, Takashi Nakamura "Controlling the number of metals coordinated by a macrocyclic homooligomer for the synthesis of a heteronuclear complex" *The 2025 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2025)*, *Frontier of Discrete Oligomers, Polymers, and Assemblies (MAC016)*, Board 270, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA (December 15th–20th, 2025). (poster) (symposium organizer)
9. Takashi Nakamura "Macrocyclic multinuclear complexes assembling multiple metal coordination sites for precise molecular capture" *The 2025 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2025)*, *Late Transition Metal Complexes*

and Clusters: Novel Structures and Transformations (ING017), Oral Presentation No.13, Hilton Hawaiian Village, Honolulu, USA (December 15th–20th, 2025). (oral)

10. Takashi Nakamura "Precise Coordinative Capture of Bio-Related Aliphatic Substrates by Macrocyclic Complexes" *The 10th Workshop on Radical and Electron Transfer Reactions (RETR-10)*, IL-16, Outrigger Reef Waikiki Resort, Honolulu, USA (December 16th–18th, 2025). (oral) (invited)

国内会議・セミナー

1. 中村 貴志「キレート金属錯体の環状多量体の合成と多点配位を鍵とした分子認識」高分子学会 25-1 超分子研究会「金属錯体の分子内・分子間相互作用を鍵とした分子認識と機能発現」、東京理科大学神楽坂キャンパス、東京、2025 年 5 月 16 日（招待講演）
2. 菅原 孝太郎、尾本 賢一郎、中村 貴志「大環状パラジウム四核錯体を用いた天然由来のオレフィン化合物の金属炭素結合による分子捕捉」第 22 回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2025)、1B12、東京大学駒場 I キャンパス、東京、2025 年 6 月 7 日–8 日（口頭）
3. 遠藤 智也、中村 貴志「二つの認識ポケットをもつアミドシクロデキストリン二量体によるアニオンの選択的結合」第 22 回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2025)、1P30、東京大学駒場 I キャンパス、東京、2025 年 6 月 7 日–8 日（ポスター）
4. 関 航太、中村 貴志「4 つの同一配位部位を有する環状多量体を用いたモリブデン 2 核錯体および異種 4 核錯体の合成」第 22 回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2025)、1P33、東京大学駒場 I キャンパス、東京、2025 年 6 月 7 日–8 日（ポスター）
5. 中村 貴志「金属中心とその配位サイトを秩序配列した大環状多核錯体の合成と精密分子捕捉」錯体化学若手の会 関東支部 2025 年度前期勉強会、東京科学大学大岡山キャンパス、東京、2025 年 6 月 21 日（招待講演）
6. 川本 優也、中村 貴志「位置選択的反応場を指向

したピリジルオキサゾール-パラジウム錯体の合成」錯体化学若手の会夏の学校 2025、P-42、ホテル京都エミナース、京都、2025 年 8 月 27 日–29 日（ポスター）

7. 遠藤 智也「アミド- α -シクロデキストリン二量体による選択的アニオン認識」第 15 回サブウェイセミナー、東京科学大学大岡山キャンパス、東京、2025 年 8 月 29 日（口頭）
8. 椎名 彩斗「二座ホスフィン配位子の環状多量体およびその多核錯体の合成研究」第 15 回サブウェイセミナー、東京科学大学大岡山キャンパス、東京、2025 年 8 月 29 日（ポスター）
9. 金子 竜大「ジイミンおよびサロフ部位を有する大環状分子の合成」第 15 回サブウェイセミナー、東京科学大学大岡山キャンパス、東京、2025 年 8 月 29 日（ポスター）
10. 関 航太「キレート配位部位が複数の配座をとる環状ホモ多量体を用いたヘテロ多核錯体合成」第 15 回サブウェイセミナー、東京科学大学大岡山キャンパス、東京、2025 年 8 月 29 日（ポスター）
11. 金子 竜大、中村 貴志「ジイミン配位部位を辺にもつ環状多量体の合成」第 35 回基礎有機化学討論会、2P-143、名古屋大学東山キャンパス、名古屋、2025 年 9 月 9 日–11 日（ポスター）
12. 菅原 孝太郎、尾本 賢一郎、中村 貴志「多点での金属炭素結合を利用した複数の二重結合をもつオレフィン化合物の分子捕捉」第 35 回基礎有機化学討論会、2P-153、名古屋大学東山キャンパス、名古屋、2025 年 9 月 9 日–11 日（ポスター）
13. Yi-Fu Liu, Guzman Gil-Ramirez, Takashi Nakamura "Selective Formation of Trimeric and Tetrameric Rare-Earth Macrocycles Under External Ligands" 錯体化学会第 75 回討論会、1Ab-06、長崎大学文教キャンパス、長崎、2025 年 9 月 15 日–17 日（口頭）
14. 関 航太、中村 貴志「サリチリデンアミノフェノールの環状ホモ多量体の錯形成反応における核数制御」錯体化学会第 75 回討論会、1PA-054、長崎大学文教キャンパス、長崎、2025 年 9 月 15 日–17 日（ポスター）
15. 中村 貴志「大環状分子による π 分子ユニットの配置複雑性の追究と機能創出への挑戦」学術変革領

- 域 (A)「 π 分子複雑性」第 2 回融合マッチングワークショップ、P-10、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2025 年 10 月 4 日 (ポスター)
16. 小柳 瑞貴、須貝 智也、田代 大樹、中村 貴志、百武 篤也、杳村 憲樹「アダマンタン構造を有する環境調和型新規硫化試薬の創製研究」第 54 回複素環化学討論会、3O-14、東京大学本郷キャンパス、東京、2025 年 10 月 9 日-11 日 (口頭)
 17. 遠藤 智也、中村 貴志「デュアルポケットアミドシクロデキストリン二量体の選択的アニオン認識」基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム (第 5 回)、B-10、オンライン、2025 年 11 月 14 日 (口頭)
 18. 椎名 彩斗、中村 貴志「ビスホスフィンのシッフ塩基型環状多量体およびその多核錯体の合成研究」第 52 回有機典型元素化学討論会、P-039、つくば国際会議場、つくば、2025 年 12 月 4 日-6 日 (ポスター)
 19. 日置 なな実、中村 貴志「ジピリンホウ素錯体を置換基としてもつアミドシクロデキストリンの合成と機能探索」第 52 回有機典型元素化学討論会、P-040、つくば国際会議場、つくば、2025 年 12 月 4 日-6 日 (ポスター)
 20. 上坂 守「剛直な骨格を持つ大環状ガリウム 6 核錯体の合成」令和 7 年度第 1 回筑波大学博士後期課程学生支援プロジェクト (SPRING & BOOST) 研究発表会、B020、つくば国際会議場、つくば、2025 年 12 月 11 日-12 日 (ポスター)
 21. 胡 高興「配位結合によるアミドシクロデキストリン多量体の合成と構造解析」令和 7 年度第 1 回筑波大学博士後期課程学生支援プロジェクト (SPRING & BOOST) 研究発表会、B052、つくば国際会議場、つくば、2025 年 12 月 11 日-12 日 (ポスター)
 22. 中村 貴志「構造の非対称化に着目した環状多量体リプログラミング法の開拓」化学構造リプログラミングによる統合的物質合成科学の創成 第 3 回公開シンポジウム、名古屋大学東山キャンパス、名古屋、2026 年 1 月 23 日-24 日 (口頭)
 23. 中村 貴志「構造の非対称化に着目した環状多量体リプログラミング法の開拓」化学構造リプログラミングによる統合的物質合成科学の創成 第 3 回公開シンポジウム、名古屋大学東山キャンパス、名古屋、2026 年 1 月 23 日-24 日 (ポスター)
 24. Takashi Nakamura "Boron and Transition Metal Complexes of Macrocyclic Schiff-Base Ligands" *International Main Group Element Chemistry Seminar 2026 (IMECS-2026)*、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2026 年 3 月 11 日 (招待講演)
 25. Ayato Shiina, Takashi Nakamura "Synthetic Investigation of Bisphosphine-Based Cyclic Imine Oligomers" *International Main Group Element Chemistry Seminar 2026 (IMECS-2026)*、P-03、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2026 年 3 月 11 日 (ポスター)
 26. Kohtaro Sugawara, Takashi Nakamura "Coordinative Recognition by a Cyclic Tetranuclear Palladium Complex" *International Main Group Element Chemistry Seminar 2026 (IMECS-2026)*、P-14、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2026 年 3 月 11 日 (ポスター)
 27. Tomoya Endo, Takashi Nakamura "Structural Versatility of Imine Bonded Amide-Cyclodextrins" *International Main Group Element Chemistry Seminar 2026 (IMECS-2026)*、P-22、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2026 年 3 月 11 日 (ポスター)
 28. Yetong Guo, Kohtaro Sugawara, Takashi Nakamura "Synthetic Investigation of Phosphorylated Biphenol-Based Macrocyclic Oligomers" *International Main Group Element Chemistry Seminar 2026 (IMECS-2026)*、P-23、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2026 年 3 月 11 日 (ポスター)
 29. Yuya Hokimoto, Takashi Nakamura "Synthetic Investigation of Imidazolium Schiff-Base Macrocyclic toward Macrocyclic N-Heterocyclic Carbene Ligand" *International Main Group Element Chemistry Seminar 2026 (IMECS-2026)*、P-25、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2026 年 3 月 11 日 (ポスター)
 30. Mads Nybo Sørensen "Synthesis and Properties of Azobenzene Containing Molecular Cages" 令和 7 年度第 2 回筑波大学博士後期課程学生支援プロジェクト (SPRING & BOOST) 研究発表会、C043、つく

- ば国際会議場、つくば、2026 年 3 月 12 日–13 日 (ポスター)
31. 劉 譯夫 "Synthesis of Macrocyclic Salen Rare-Earth Complexes and Their Framework Conversion Regulated by Coordination Sphere Engineering" 令和 7 年度第 2 回筑波大学博士後期課程学生支援プロジェクト (SPRING & BOOST) 研究発表会、D044、つくば国際会議場、つくば、2026 年 3 月 12 日–13 日 (ポスター)
32. 金子 竜大、中村 貴志「ジイミン部位を辺にもつ大環状分子および四面体型ケージ分子の合成」日本化学会第 106 春季年会、E1132-1am-10、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (口頭)
33. 松井 優大、中村 貴志「サリチリデンアミノフェノール配位部位を有するケージ型多量体の合成と酢酸パラジウム三核クラスターの包接」日本化学会第 106 春季年会、E1132-1am-11、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (口頭)
34. 菅原 孝太郎、中村 貴志「環状パラジウム四核錯体によるアミンおよびアルコールの多点配位認識」日本化学会第 106 春季年会、E1131-2pm-04、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (口頭)
35. 竹之内 美来、中村 貴志「異種 2 核サレン環状錯体の合成検討」日本化学会第 106 春季年会、P2-3vn-05、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (ポスター)
36. 椎名 彩斗、中村 貴志「イミン結合で連結されたビスホスフィンの環状多量体およびその多核錯体の合成研究」日本化学会第 106 春季年会、P2-3vn-06、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (ポスター)
37. 川本 優也、中村 貴志「大環状 *N*-ヘテロ環状カルベン多核錯体の合成研究」日本化学会第 106 春季年会、P2-3vn-07、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (ポスター)
38. 日置 なな実、中村 貴志「色素修飾アミドシクロデキストリンの合成と環境応答型光化学機能の探索」日本化学会第 106 春季年会、P2-3vn-08、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (ポスター)
39. 関 航太、中村 貴志「配位認識部位を有するサレン錯体の合成」日本化学会第 106 春季年会、P2-3vn-15、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (ポスター)
40. 遠藤 智也、中村 貴志「イミン結合で架橋されたアミドシクロデキストリンの構造多様性検討」日本化学会第 106 春季年会、P2-3vn-40、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (ポスター)
41. 熊澤 和也、中村 貴志「クマリンを置換基としてもつアミドシクロデキストリンの合成とアニオン認識挙動」日本化学会第 106 春季年会、P2-3vn-41、日本大学船橋キャンパス、船橋、2026 年 3 月 17 日–20 日 (ポスター)

基礎融合グループ部門

教員：

桑原純平（数理工物質系・物質工学域・准教授）

大学院生：

单元戎（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

胡紫薇（数理工物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション・D1）

尾根田龍吾（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

李伟琪（数理工物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション・M2）

片山夏輝（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

中出凌央（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

鈴木菜緒（数理工物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

桑原純平

<研究成果>

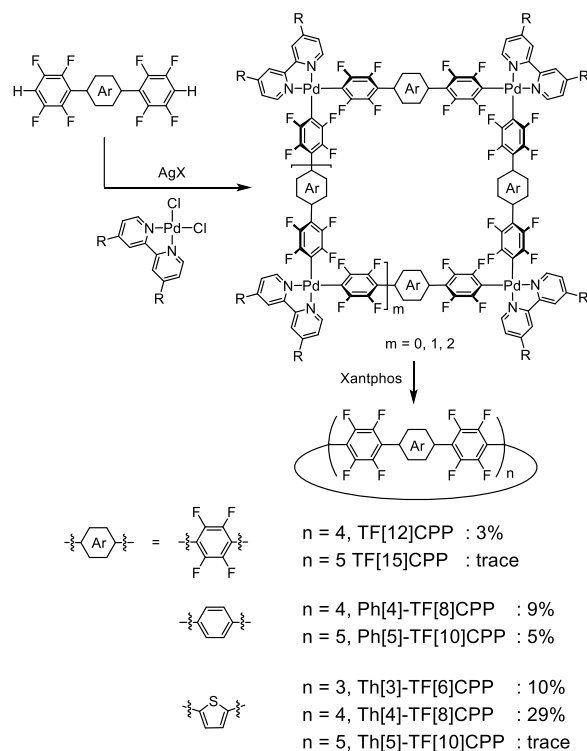
当研究室では、有機半導体材料の効率的な合成手法の開拓と、その手法を用いた材料開発を推進している。本年度は、これまでに開発してきた反応を応用し、環状構造を有する π 共役分子の精密合成と、含窒素多環芳香族化合物の合成と光学特性の調査に関する研究を推進した。

【 1 】環状 Pd 錯体を経由するシクロパラフェニレン誘導体の合成

ベンゼン環がパラ位で環状に連結したシクロパラフェニレン（cycloparaphenylene, CPP）は、その美しい分子構造に加え、歪んだ π 共役に由来する特異な物性や、内部空間を利用したホスト・ゲスト化学の観点から注目を集めてきた。CPP は、 π 共役系を保ったまま環状構造を形成しているため、本来平面構造を有する芳香族化合物が大きく歪んだ立体構造となる。このような環歪の存在により、CPP の合成は一般に困難であることが知られている。そのため、新たな合成手法の開拓は、新規 CPP 誘導体の創

製に向けた重要な課題となっている。本研究では、これまでに蓄積してきた Pd 錯体の反応性に関する知見を基盤とし、まず熱力学的に安定な環状 Pd 錯体を形成させた後、支持配位子の変換によって結合形成を促進するという方法論を確立し、CPP の新たな合成手法を開拓した。

テトラフルオロベンゼンが連結された基質に Ag 塩を作用させた後、ビピリジン配位子を有する Pd 錯体を添加して反応を行った。 ^{19}F NMR により反応を追跡したところ、時間の経過とともに環状錯体に由来するシグナルへと収束していくことが明らかになった（式 1）。その後、環状 Pd 錯体を中程度の収率で単離することに成功した。これらの結果から、Pd-C 間に共有結合を有する環状錯体が自発的に形成されることが示された。



式 1. 環状 Pd 錯体の自発的形成と含 FCPP への変換

得られた環状 Pd 錯体に Xantphos を加えて加熱したところ、還元的脱離が進行し環状四量体 (TF[12]CPP) が生成した。ここで、TF は 1,4-テトラフルオロフェニレンユニットを意味する。これに加えて、ごく少量の環化五量体が生成していることが明らかになった。これは、中間体となる環状錯体に五核錯体が含まれてい

たためだと推測される。また低収率となるのは、全てフッ素化された基質を用いているために還元的脱離が困難であったことが要因として考えられる。同様の手法で、フェニレン (Ph) およびチエニレン (Th) を含む CPP の合成を行ったところ、環化四量体を主生成物とする各種 CPP が、TF[12]CPP よりも良好な収率で得られた。チエニレンを含む場合には、環化三量体 (Th[3]-TF[6]CPP) も得られた。

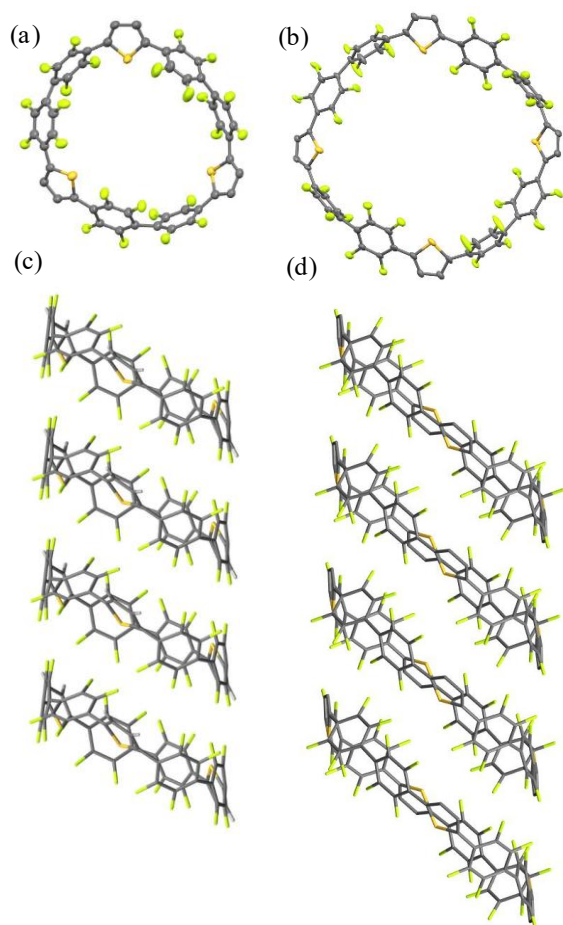


図 1. Thermal ellipsoid plots of the crystal structures of (a) Th[3]-TF[6]CPP and (b) Th[4]-TF[8]CPP. Packing diagrams of (c) Th[3]-TF[6]CPP and (d) Th[4]-TF[8]CPP.

Th[3]-TF[6]CPP および Th[4]-TF[8]CPP について単結晶 X 線構造解析を行った (図 1)。Th[3]-TF[6]CPP の内孔直径は約 12 Å であり、Th[4]-TF[8]CPP では約 16 Å であった。結晶中のパッキング構造を調べたところ、いずれも分子が斜め方向に積層した構造をとっており、内孔が一次的に連結したチャンネル構造を形

成していることが明らかとなった。現在、この一次元チャンネル空間を利用した分子認識に関する検討を進めている。

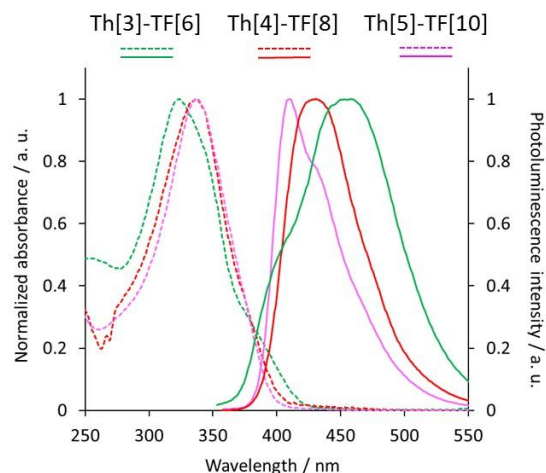


図 2. UV-Vis absorption (dashed line) and photoluminescent (solid line) spectra (CHCl₃, 2.5 × 10⁻⁶ M).

次に、チエニレンユニットで連結された CPP において、環サイズの効果と比較した (図 2)。吸収スペクトルにおいては、環サイズ依存性は比較的小さかったのに対し、発光スペクトルでは顕著な違いが観測された。環サイズが最も大きい Th[5]-TF[10]CPP では、振動構造を有する一般的な形状の発光スペクトルが観測された。一方、環サイズが小さくなるにつれてスペクトルはブロードとなり、発光極大波長は長波長側へシフトした。最も環サイズの小さい Th[3]-TF[6]CPP では、大きなストークスシフト (9078 cm⁻¹) が観測された。これは、励起状態において顕著な構造緩和が生じていることを示唆している。同一の構成要素からなる分子でありながら光学特性に大きな差異が生じるのは、CPP に特有の環歪が電子状態に強く影響しているためである。

【 2 】含窒素多環芳香族化合物の置換基の位置が発光特性に及ぼす影響の調査

含窒素多環芳香族化合物は、窒素原子の導入によって高い電子受容性や優れた酸化耐性を示すことから、機能性有機材料として注目されている。加えて、これらの化合物は窒素ドーブ

グラフェンのモデル化合物としても関心を集めている。これまで我々は、多成分連結反応を利用した合成手法により、多様な含窒素共役構造の構築を行い、電子輸送材料としての応用を検討してきた。一連の化合物の合成および基礎物性の解明を進める過程で、含窒素クリセン(ジアザクリセン)において、フェニル基の導入位置が光学特性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった(図3)。

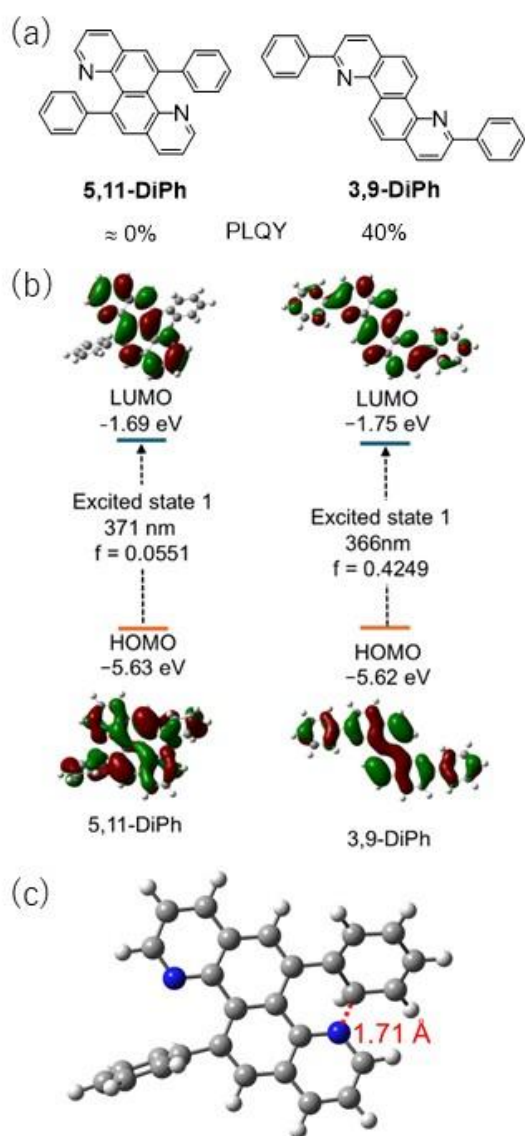


図 3. (a)ジフェニルアザクリセンの構造と発光量子収率 (PLQY)。 (b) HOMO/LUMO の分布および対応する電子遷移の振動子強度。 (c) 励起状態 (S_1) において部分最適化した構造

3,9 位にフェニル基を有する誘導体 (3,9-DiPh) は 40% の発光量子収率を示すのに対し、5,11 位にフェニル基を導入した誘導体 (5,11-DiPh) では発光が観測されなかった。本系の基礎的な特性を理解することは、今後の分子設計指針を得る上で重要であると考え、両誘導体における発光量子収率の差異について考察を行った。単結晶 X 線構造解析の結果、5,11-DiPh ではフェニル基が近接する窒素原子との立体反発により、ジアザクリセン骨格とフェニル基との間に大きなねじれが生じていることが明らかとなった。さらに、DFT 計算による検証を行ったところ、両誘導体において HOMO は分子全体に広がっている一方で、5,11-DiPh ではフェニル基上に LUMO がほとんど分布していないことが示された。この違いにより、HOMO→LUMO 励起に対応する電子遷移の振動子強度 (f) が 0.0551 と小さくなっていると考えられる。電子遷移が起こりにくいこと自体が、5,11-DiPh における低い発光量子収率の一因であると考えられる。さらに、5,11-DiPh においてフェニル基の回転角を変化させながら励起一重項状態 (S_1) におけるエネルギーを評価したところ、フェニル基上の炭素原子が窒素原子に近接した構造の方が、安定であることが明らかとなった。すなわち、図 3c に示すように、励起状態では炭素—窒素間に結合形成を伴う化学反応に励起エネルギーが消費され、その結果として無輻射失活が促進されている可能性が示された。

これらの知見から、発光材料の分子設計という観点では、窒素原子に隣接した位置への芳香族置換基の導入は避けるべきである、という指針が得られた。

<論文>

1. N. Ishida, Y. Tsuchido, Y. Shimoi, K. Marumoto, T. Kanbara, J. Kuwabara, Effects of Ring Strain on Molecular Dynamics of Sterically Hindered 4,7-Phenanthroline Unit, *Eur. J. Org. Chem.*, 28, e202500644 (8 pages) (2025).
2. J. Chen, A. Ichige, T. Cai, J. Kuwabara, T. Yasuda, T. Kanbara, Synthesis of a thiazole *N*-oxide-based

π -conjugated polymer via direct arylation polycondensation under mild conditions, *Polymer*, 337, 129006 (7 pages) (2025).

3. R. Oneda, H. Igarashi, Z. Sheng, T. Kanbara, and J. Kuwabara, Synthesis of Fluorocycloparaphenylenes via Macrocyclic Pd Complexes, *Chem. Eur. J.*, 32, e03461 (7 pages) (2026).
4. Y. Shan, H. Kanzawa, J. Huang, T. Yasuda, Y. Shimoi, K. Marumoto, T. Kanbara, J. Kuwabara, Influence of Phenyl Substitution Position on the Physical Properties of Diazachrysenes, *Asian J. Org. Chem.*, 15, e70356 (9 pages) (2026).

< 著書 >

1. Transition Metal-Catalyzed Polycondensation, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, *Conjugated Polymer Synthesis and Materials Applications* /WILEY-VCH GmbH/pp.1-30, 2026-01

< 総説・解説 >

1. Synthesis of aza-polycyclic aromatic hydrocarbons as organic optoelectronic materials via the Povarov reaction, Yuanrong Shan, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, *Tetrahedron Lett.*, 15, 155836 (12 pages) (2026).

< 特許 >

1. 桑原純平、神原貴樹、李ウエイキ “触媒前駆体、パラジウム（0）触媒の製造方法、化合物の反応方法、及び化合物” 特願 2025-100341（2025年6月16日）
2. 桑原純平、神原貴樹、李ウエイキ、金子愛華 “触媒前駆体、パラジウム（0）触媒の製造方法、化合物の反応方法、及び化合物” 特願 2026-008971（2026年1月22日）
3. 加藤 岳仁、西井 圭、植田 泰之、神原 貴樹、桑原 純平 “光電変換素子、光電変換素子の製造方法、及び光電変換層の組成物” 特許 7893501（2026年3月25日）

< 学会発表 >

国際会議

1. Hu Ziwei, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, Junpei Kuwabara "Synthesis of Terminal Controlled Polymers via Direct Arylation Polycondensation and Elucidation of Emission Properties" The 2nd Korea-Japan on Chemistry with AI for Carbon Neutrality, Korea, 2025. 6. 2 (Poster).
2. Hu Ziwei, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, Junpei Kuwabara "Synthesis of conjugated polymers with controlled terminal structures by direct arylation polycondensation and correlation between terminal structures and emission properties" The 19th Pacific Polymer Conference, Japan, 2025. 7. 6 (Oral).
3. Hu Ziwei, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, Junpei Kuwabara " Synthesis of terminal controlled conjugated polymers by direct arylation polycondensation and investigation of their optical properties" 2025 International Symposium on Micro-Nano Material and Devices, Shanghai, 2025. 7. 20 (Poster).
4. Junpei Kuwabara "Synthesis of π -conjugated materials via direct C-H bond functionalization" Advanced Materials and Nanostructures for Future Science and Technologies, Taiwan, 2025. 11. 28 (Oral).

国内会議

1. 胡 紫薇, 神原 貴樹, 桑原 純平「直接アリール化による色素末端を有する共役高分子の合成と光学特性評価」第74回高分子学会年次大会、オンライン、2025.6.2-6.5（口頭発表）
2. 寺内 大智, 桑原 純平, 神原 貴樹「ピラゾロナフチリジン配位子を利用したチオフェン骨格を有するポリアリーレンビニレンの合成」第74回高分子討論会、大阪、2025.9.15-9.18（ポスター発表）
3. 尾根田 龍吾, 神原 貴樹, 桑原 純平「芳香環ユニットを導入したポリフルオロシクロパラフェニレンの合成」第35回基礎有機化学討論会、名古屋、2025.9.9-9.11（ポスター発表）
4. 湯澤 実, 塚原 翔, 馬場 智也, 桑原 純平, 神原 貴樹「Mn 錯体触媒を用いるヒドロアリール化重付加による π 共役系高分子の合成」第15回 CSJ 化学

- フェスタ 2025、東京、2025.10.22–10.24（ポスター発表）
5. 志比奈 花野, 寺内 大智, 桑原 純平, 神原 貴樹
「脱水素型クロスカップリング反応を用いたポリ
スチレンの修飾反応」第 15 回 CSJ 化学フェスタ
2025、東京、2025.10.22–10.24（ポスター発表）
 6. 小野 快時, 笹 敦貴, 桑原 純平, 神原 貴樹「コバ
ルト触媒による環化反応を利用した π 共役高分子
の合成」第 15 回 CSJ 化学フェスタ 2025、東京、
2025.10.22–10.24（ポスター発表）
 7. 中出 凌央, 佐藤 亮太, 安田 剛, 神原 貴樹, 桑原
純平「n 型有機半導体材料を指向した 2,6-ジフェニ
ルアントラセン誘導体の合成と特性評価」
第 15 回 CSJ 化学フェスタ 2025、東京、
2025.10.22–10.24（ポスター発表）
 8. 馬場 智也, 岩森 涼太, 桑原 純平, 神原 貴樹「Ni
触媒を用いた配向基を必要としないヒドロアリー
ル化重付加の開発」第 15 回 CSJ 化学フェスタ 2025、
東京、2025.10.22–10.24（ポスター発表）
 9. Li Weiqi, 神原 貴樹, 桑原 純平「空気中にて安定
で速やかに活性種を生成する Pd 触媒前駆体の開
発」第 15 回 CSJ 化学フェスタ 2025、東京、
2025.10.22–10.24（ポスター発表）
 10. 鈴木 菜緒, 胡 紫薇, 中山 颯大, 櫛田 創, 山本
洋平, ヨッスパンヤー・ウィジャック, 小田 玲子,
神原 貴樹, 桑原 純平「キラル側鎖を有するチエノ
ピロールジオン含有共役高分子のキロプティカル
特性」日本化学会第 106 春季年会、千葉、
2026.3.17–3.20（口頭発表）
 11. 胡 紫薇, 神原 貴樹, 桑原 純平「色素末端を導入
した共役高分子の発光挙動とエネルギー移動」日
本化学会第 106 春季年会、千葉、2026.3.17–3.20（口
頭発表）
 12. 金子 愛華, 李 伟琪, 神原 貴樹, 桑原 純平「還元
的脱離によって円滑に活性種が生成可能な Pd(II)
触媒前駆体の開発」日本化学会第 106 春季年会、
千葉、2026.3.17–3.20（口頭発表）

基礎融合グループ部門

教員：

山岸洋（数理物質系・物質工学域・准教授）

大学院生：

Kun Li（数理物質科学研究群・応用理工学位プログラム・D3）

Kariana Kusuma（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D3）

青柳舜也（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D1）

高泰亮（数理物質科学研究群・応用理工学位プログラム・M2）

辻本智行（数理物質科学研究群・応用理工学位プログラム・M1）

牧原慎吾（数理物質科学研究群・応用理工学位プログラム・M1）

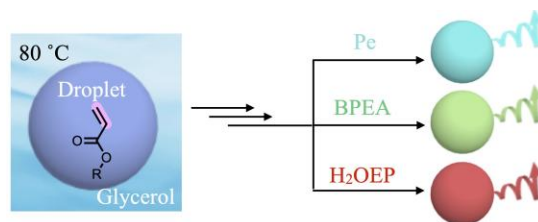
山岸洋

<研究成果>

当研究室では、機能性有機分子を用いた光デバイス・光バイオセンサーの開発、および光化学反応の開拓を進めている。本年度は【 1 】RGB 円偏光発光する微細粒子の開発【 2 】均質なサイズと機能を持つ光共振器の開発【 3 】負の膨張を示す高分子粒子の発見について研究発表を行った。

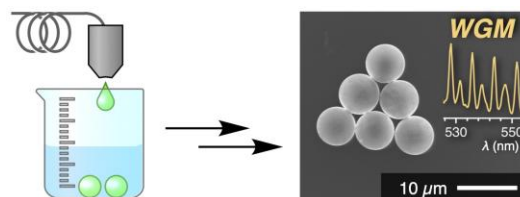
【 1 】RGB 円偏光発光する微細粒子の開発 (*Sci. Technol. Adv. Mater.* 2025)

一般に円偏光を作る際には、直線偏光を波長板に透過させることが多い。本研究では、螺旋状の分子配向を内在する粒子を作成し、その内部における選択反射を利用することにより微小な円偏光発光光源を作成することに成功した。また、粒子へ添加する発光色素を代えることにより、RGB 全ての色について円偏光発光を得ることができた。



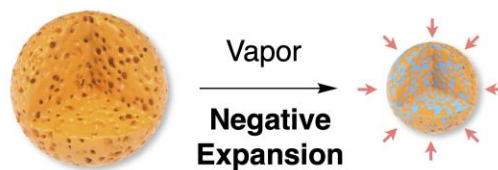
【 2 】均質なサイズと機能を持つ光共振器の開発 (*Mater. Adv.* 2025.)

有機分子の自己組織化によって作られる微粒子のサイズは大きな分散をもつ。本研究では研究用インクジェットプリンターを利用した新たなプロセスを開発し、有機微粒子のサイズ分散を 1 マイクロメートル以下に抑えることに成功した。サイズ分散の低減に伴い、光共振機能についても均質性が高まったことを明らかにした。



【 3 】負の膨張を示す高分子粒子の発見 (*J. Am. Chem. Soc.* 2026.)

一般に、高分子は分子鎖の間に多くのゲスト分子を取り込むことができ、この分子吸着に伴い高分子全体の体積は大きく増えることが知られている。本研究では、分子テンプレート法によって作成した多孔質高分子球体において、ゲスト分子の吸着に伴い、通常とは逆の負の膨張が生じることを見出した。微細孔内部における分子凝集により孔を収縮する方向へ生じるラプラス圧が原因となっていると考えられる。



<論文>

1. K. Li, H. Yamagishi*, O. Oki, T. Kondo, Y. Yamamoto* *Vapor-Induced Negative Expansion of Porous Cross-Linked Polymers Observed by Optical Resonance*.
J. Am. Chem. Soc. **2026**, published online.
2. Suharman, S. Nakayama, W. Yospanya, P. Pranee, R. Oda, H. Yamagishi, Yohei Yamamoto* *Induced blue, green, and red-colour circularly polarized luminescence from single dye-doped homochiral poly(lactic acid) microspheres*.
J. Mater. Chem. C **2025**, *13*, 13659–13663.
3. K.K. Dewi, H. Yamagishi*, W.Y. Heah, S. Kim, A. Kubono, Y. Taniguchi, Y. Yamamoto* *Monodisperse and size-modulable spherical optical resonators from synthetic polymers by inkjet printing toward applications under water*.
Mater. Adv. **2025**, *6*, 5030–5034.
4. K. Li, C. Fu, H. Yamagishi*, S. Nakayama, W.Y. Heah, Y. Cheng, R. Oda, W. Yospanya, Y. Yamamoto* *Microscopic observations of RGB circularly polarized luminescence from solid microspheres with liquid crystalline molecular order*.
Sci. Technol. Adv. Mater. **2025**, *26*, 2509486.
5. V. Kumar*, S. Kushida, T. Inoue, K. Iwata, H. Yamagishi, H. Tsuji*, Y. Yamamoto* *Ultrafast Energy Transfer Induced Lasing From a Coplanar Donor-Acceptor-Donor Molecule in a Microspherical Cavity*.
Adv. Funct. Mater. **2025**, *35*, 2502545.
6. S. Aoyagi, Y. Omori, T. Kawamura, T. Sakurai*, M. Shimizu, K. Yamashita, Y. Nagai, Y. Kobayashi, Y. Yamamoto*, H. Yamagishi* *High gain, low loss, and low-threshold spherical organic laser based on highly miscible excited-state intramolecular proton transfer dyes*.
Chem. Commun. **2025**, *61*, 5589.

<総説・解説>

1. H. Yamagishi,* *Development and applications of optical resonators based on functional organic materials*.
Chem. Lett. **2025**, *54*, upaf067.

<学会発表>

国際会議

1. “Size-modulable and Monodisperse Microresonators Fabricated by Inkjet Printing for Underwater Applications” ISMSC 2025 (Kyoto, Japan) Kariana, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto (oral) 2025/05/25–30
2. “Size-modulable and Monodisperse Microresonators Fabricated by Inkjet Printing for Biosensing Applications” SACSEM2025 (Universiti Kebangsaan Malaysia, Malaysia) Kariana Kusuma Dewi, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto (poster) 2025/10/28-29

国内会議

1. 「光化学平衡反応における離散的応答の実現」日本化学会第 106 回春季年会（日本大学理工学部 船橋キャンパス, 東京）鶴見 颯一郎、山岸 洋（ポスター, 日本語）2026/03/17-20
2. 「抗原抗体反応と光指紋を用いた新しいプロテオミクス手法の開発」日本化学会第 106 回春季年会（日本大学理工学部 船橋キャンパス, 東京）辻本 智行、金 水緑、窪野 明日磨、谷口 雄一、山本 洋平、山岸 洋（口頭, 日本語）2026/03/17-20
3. 「食細胞内部での反応速度検出を目指した光共振バイオプローブの開発」日本化学会第 106 回春季年会（日本大学理工学部 船橋キャンパス, 東京）関 萌歌、金 水緑、窪野 明日磨、谷口 雄一、山岸 洋（ポスター, 日本語）2026/03/17-20
4. 「電場応答自立微小液滴による光線制御デバイスの開発」第 25 回(2025 年度)レーザー学会東京支部研究会（日本大学理工学部 駿河台キャンパス, 東京）牧原 慎吾、山本 洋平、山岸 洋（ポスター, 日本語）2026/02/20

5. 「微小液滴の電場応答変形を基盤とする光線制御デバイスの開発」レーザー学会学術講演会第46回年次大会（大阪南港 ATC O's 棟南館, 大阪） 牧原慎吾、山本 洋平、山岸 洋 （ポスター, 日本語） 2026/01/13
6. 「Expanding the materials scope and processing methodologies of organic lasers for soft optoelectronics」21st Inkjet Technology Conference 2025 (DIC 株式会社, 東京) Hiroshi Yamagishi （招待講演, 日本語） 2025/11/28
7. 「抗体を担持した球状の微小粒子による新しいタンパク質検出手法の開発」CSJ 化学フェスタ 2025（タワーホール船堀, 東京） 辻本智行、金水縁、窪野明日麿、谷口雄一、山本洋平、山岸洋 （ポスター, 日本語） 2025/10/22-24
8. 「抗体を担持した微小球状粒子の光指紋に基づくプロテオミクス」日本プロテオーム学会 2025 年大会（かずさアカデミアホール, 千葉） 辻本智行、金水縁、窪野明日麿、谷口雄一、山本洋平、山岸洋 （ポスター, 日本語） 2025/08/06-08
9. 「自立微小液滴の電氣的にスイッチング可能な光線制御デバイスの開発」トポロジー領域 CREST 合同セミナー（東北大学, 仙台） 牧原慎吾、山岸洋、山本洋平 （ポスター, 日本語） 2025/06/24
10. 「機能性有機分子の集積体に発現する光共振・レーザー機能の開拓」錯体化学若手の会 2025 年度前期勉強会（東京科学大学, 東京） 山岸 洋 （口頭、招待講演） 2025/06/21

基礎融合グループ部門

教員：

久保敦（数理物質系・物理学域・講師）

大学院生：

木原孝太郎（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

元井慧（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

久保敦

<研究成果>

当研究室では、ストラクチャード化された表面場や、プラズモニック結晶など人工ナノ物質の光励起場における、スピントクスチャやトポロジカル特性、新規な協同励起現象などを研究対象とし、これら固体励起の時空間ダイナミクスを追及するための先端的レーザー光源を利用した新規顕微鏡法の開発、ナノスケール微細構造試料の作製、および、理論的解析を進めている。本年度は、金属表面を非回折伝搬する space-time 表面プラズモン波束のスピントクスチャの理論的解析、および、フェムト秒時間分解観察を行った。

【 1 】Space-time 表面プラズモンポラリトン波束のスピントクスチャ

本研究では、光のスピントクスチャ（spin angular momentum, SAM）を電子運動へと変換する新たな手法として、時空間的に制御された表面プラズモンポラリトン波束（space-time surface plasmon polariton, ST-SPP）を用いた三次元スピン構造の生成とその制御可能性について検討した。金属表面を伝搬する表面プラズモンポラリトン（SPP）は、波数の面直成分が虚数となるエバネッセント場の性質により、伝搬方向に対して面内の右方向を向く横スピントクスチャ（transverse SAM; t -SAM）を有する。また最近の理論研究により、SPP を含む TE および TM 導波モードにおいては、スピントクスチャ $\mathbf{S}$ は電磁場の運動量流の回転成分 $\nabla \times \mathbf{p}$ に比例することが示され、このことから SPP が平面波ではなく、ナノスケール幅の導波路の伝搬

モードなど強い空間閉じ込みのある場合には、電磁場強度の非一様性によりスピントクスチャに非ゼロの面直成分や伝搬軸成分が出現することが判明している。

この原理を用いることで金属表面に 3 次元のベクトル成分をもつスピントクスチャを形成することができる。トポロジカル・プラズモニック・スピンスキルミオンを始めとするトポロジカルプラズモニック準粒子は、この様な 3 次元ベクトル成分からなる SAM テクスチャの代表例である。しかし、プラズモニック準粒子は金属表面に形成した特殊な結合構造への光照射により定まった位置で生成されるものであり、このまま情報処理デバイスのキャリア等に応用することはできない。

そこで、SAM テクスチャが伝搬特性を持つものの探索を目的に、10 フェムト秒級の超短パルス光により金 (Au) 表面に励起されるストライプ型 ST-SPP の電場、磁場、エネルギー流密度、ならびに SAM テクスチャを評価する解析モデルを構築した。このモデルでは、波長範囲 700 nm ~ 880 nm、時間幅約 10 fs のパルス光から整形した ST 光波束を ST-SPP の励起に用いる。波束は約 1300 個の振動数（フーリエ）成分に分割され、成分毎に電場、磁場の 6 元成分を計算する。これらから ST-SPP の電場、磁場が合成され、ポインティングベクトルと SAM が導出される。また、ST-SPP と励起光由来の電場の和から全表面電場が得られ、実験で観察される顕微像のシミュレーションがなされる。

ストライプ周期 $\lambda_x = 10 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ のストライプ型 ST-SPP に対し、上記の数値モデルを用いて計算した顕微像を、実験で得られた対応する 2 光子蛍光顕微像と併せ、図.1 に示す。両者はよく一致しており、解析モデルの正当性が裏付けられている。 $\lambda_x = 15 \mu\text{m}$ における、同モデルによる ST-SPP の面直電場分布、ポインティングベクトルのベクトル図（各 x - z 、 y - z 、 x - y 平面への投影）、および、SAM の各成分 (S_x, S_y, S_z) の計算結果を図.2 に示す。SAM の主要成分である S_x は負値のみをとり、 x 軸方向に周期 $\lambda_x/2$ で振動する強度を有し、ST-SPP の

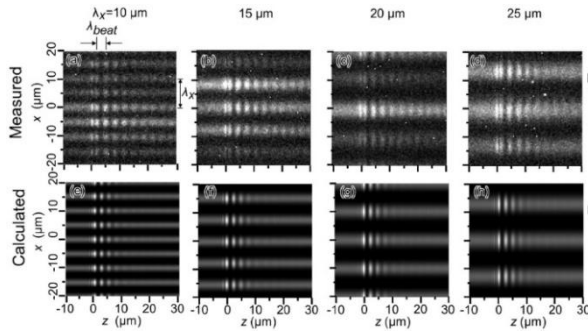


図1 Au表面フェムト秒ストライプ型 ST-SPP の 2 光子蛍光顕微鏡 (上段)、および、数値モデルによるシミュレーション (下段)。

電場強度分布を反映する。これに対し面直成分 S_y は正値・負値の両方をもち S_x と同じ周期で x 軸方向に振動するが、位相が $\pi/2$ 異なる。 S_y は ST-SPP の電場強度の変化が最大になる位置で極値を取っており、場の運動量と SAM との関係： $\mathbf{S} \propto \nabla \times \mathbf{p}$ の成立が直感的に理解できる。同様に、伝搬軸成分 S_z は ST-SPP の強度分布が x 軸方向だけでなく伝搬軸方向にも閉じ込めを持つことで出現しており、フェムト秒の超短波束に固有の SAM 成分といえる。

ST-SPP の電場強度の変化の度合いは λ_x が短いほど大きい。これにより、SAM 成分の相対的な強度は、 λ_x の調整により外的に操作できる。図.3 に示すように、 $\lambda_x \lesssim 2 \mu\text{m}$ の領域では、面直成分である S_y が、SPP の生得的な面内 SAM である S_x を越え、最も大きな強度を持つ。実験的には、 λ_x は ST 光波束合成器によって PC 制

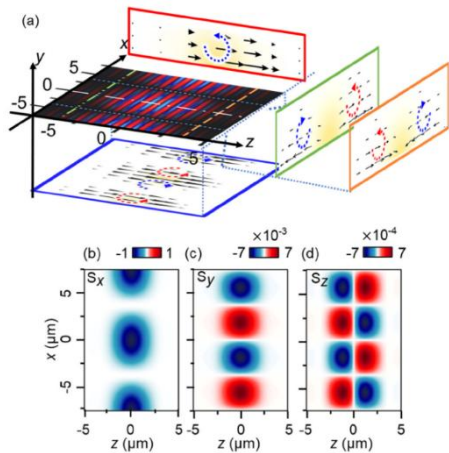


図2 (a)フェムト秒ストライプ型 ST-SPP の面直 (y) 電場分布とポインティングベクトルのベクトル図。(b) SAM の x 成分、(c) y 成分、(d) z 成分。

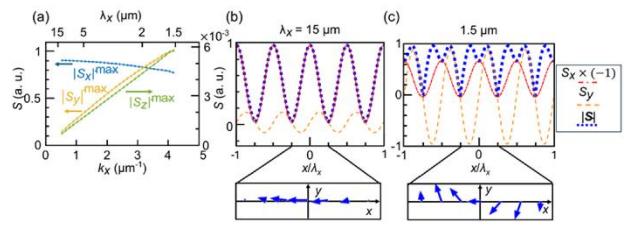


図3 (a)ストライプ型 ST-SPP における SAM の成分強度 (S_x, S_y, S_z) のストライプ周期 (λ_x) 依存性。 $\lambda_x = 15 \mu\text{m}$ (b), および、 $1.5 \mu\text{m}$ (c)における、SAM の面内成分 (S_x)、面直成分 (S_y)、大きさの絶対値 ($|S|$) の x 軸方向の断面図。

御される。SAM の偏極方向に情報を載せるスピンドバイスに、ST-SPP が適用できる可能性がある。

【 2 】Space-time 表面プラズモンポラリトン波束の時間分解観察

ST-SPP の特性により、波束は構造の複雑性・局在性を保持したまま、回折広がりなしに伝搬する。また、群速度は SPP ライトコーン上のスペクトル領域の取り方に依存し、superluminal (速い光) ~ subluminal (遅い光) 領域に渡り変調可能である。ST-SPP の時間幅が 10 fs 台まで短縮された超短時間領域では、これら ST-SPP の際立った特徴を、時間分解顕微鏡法を用いて明瞭に可視化できる。

我々は、パルス時間幅 10 fs、中心波長 800 nm のレーザーパルスを光源に使い、ST 光波束合成器で整形したパルスをポンプパルスに、通常のパルスをプローブパルスに用いた、ポンプ-プローブ時間分解顕微鏡を構築した(図.4)。ST 光波束合成器は二次元空間光変調器 (SLM) を用いた 4f 系で構成される。試料は銀 (Ag) 薄

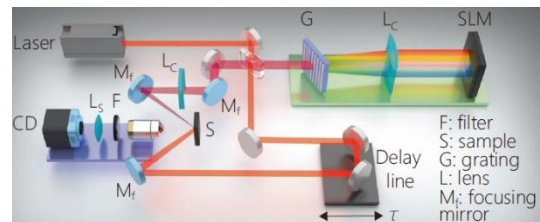


図4 ST 光波束をポンプパルスに用いた、フェムト秒ポンプ-プローブ時間分解二光子蛍光顕微鏡の概略図。

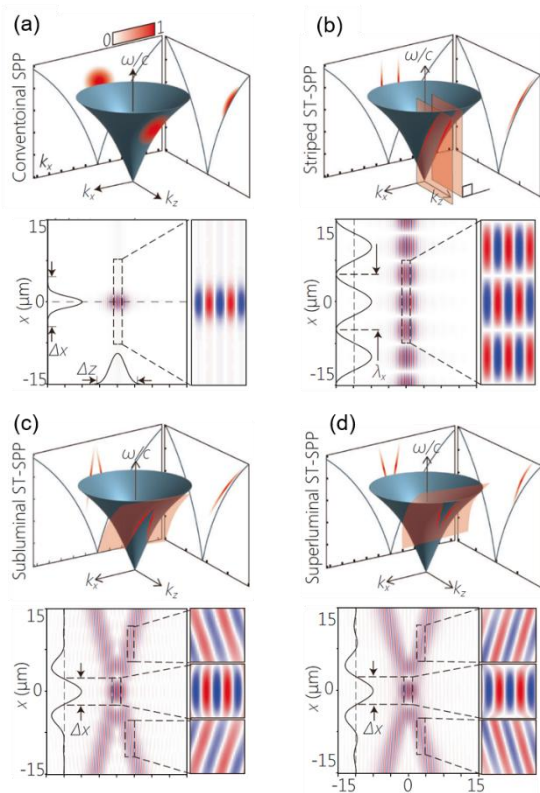


図5 通常型 SPP 波束および ST-SPP のスペクトル領域、ならびに面直電場分布の計算：(a)通常型 SPP 波束、(b)ストライプ型 ST-SPP、(c) subluminal 型 ST-SPP、(d) superluminal 型 ST-SPP。

膜であり、極薄の蛍光膜を表面に塗布する。光-SPP 結合器に直線ナノスリットを形成した。スリット構造の並進対称性により、パルスの各振動数成分に対し、伝搬光と SPP との間に横波数保存則が成立する。これにより、ST-SPP 励起用の ST 光波束を精密に設計することができる。

時間分解観察を行った4種類のスペクトル領域と電場分布計算を図.5に示す。図.5(a)は通常型 SPP 波束であり、幅がマイクロメートルに絞られたビームで射出され、伝搬に伴う回折広がりを示す。スペクトル領域は SPP ライトコーン上で面状に広がり、波数と振動数の間に一対一の相関はない。図 5(b)はストライプ型 ST-SPP であり、すべての振動数成分が同一の $+k_x$ 、 $-k_x$ 値を取る cosine 波束にあたる。非回折性だが横方向の局在性はなく、空間分布と時間ダイナミクスは分離しており、SPP の自然な群速度で伝搬する。図 5(c,d)は subluminal 型、

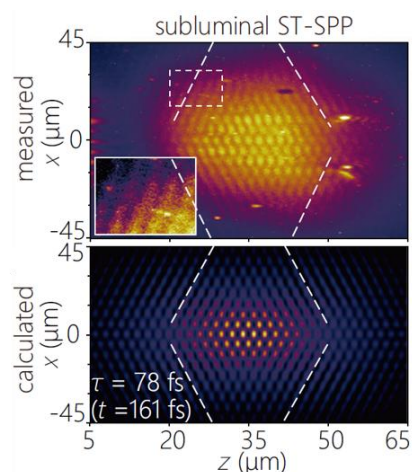


図6 Subluminal 型 ST-SPP の時間分解顕微像（遅延時間 $\tau=78$ fs）：実験（上）、および、対応するシミュレーション（下）。

および superluminal 型の ST-SPP である。これらは k_x 値の連続性により横方向に局在し、空間分布と時間ダイナミクスの相関により群速度が操作可能になる。波束の中心は X 字型の“腕”の交点に位置する。時間分解観察では、これら ST-SPP は伝搬方向/横方向にやや広がった格子パターンを形成する。Subluminal 型 ST-SPP について、ポンプ-プローブ遅延時間約 80 fs で取得した時間分解顕微像を図 6 に示す。波束中心部の格子状のパターンが菱形の波面で縁取られた形状が確認できる。波面の傾きは、計算による“腕”部分の波面の傾きの向きと一致し、subluminal 型の特徴がよく表れている。格子は x 軸方向に $5 \mu\text{m}$ の狭小な間隔であり、約 $100 \mu\text{m}$ の伝搬後にも格子の形状が保たれた波束の非回折性と形状安定性が実験的に確認された。

図.7(a)の時間分解映像の例（ストライプ型 ST-SPP）に示されるように、波束の中心位置の動き（図.7(b)）から波束の群速度が実験的に求められる。ストライプ型 ST-SPP では $v_{\text{SPP}} = 2.22 \times 10^8 \text{ m/s}$ となり、SPP ライトラインの傾きで決まる自然な群速度と一致した。また、superluminal 型 (v_+)、subluminal 型 (v_-) の群速度は、それぞれ $v_+ = 2.28 \times 10^8 \text{ m/s}$ 、 $v_- = 2.18 \times 10^8 \text{ m/s}$ であり、 $v_- < v_{\text{SPP}} < v_+$ の関係を満足しており、ST-SPP による群速度の制御の実現が確認された（図.7(c)）。

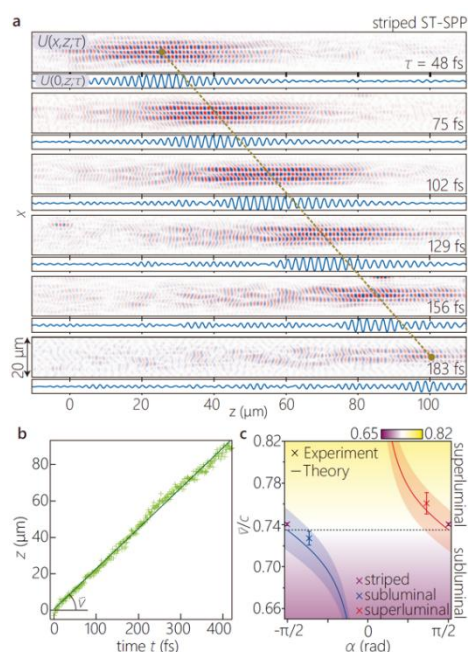


図7 (a)ストライプ型 ST-SPP の複数の遅延時間における時間分解顕微鏡像、(b)ストライプ型 ST-SPP の中心位置の時間依存性、(c)ストライプ型、subluminal 型、superluminal 型の各 ST-SPP の群速度 [単位: c (真空中の光速)、 α : スペクトル領域の特徴角度]。

< 論文 >

1. N. Ichiji, H. Kikuchi, M. Yessenov, K. L. Schepler, A. F. Abouraddy, A. Kubo, "Observation of space-time surface plasmon polaritons", *Nat. Commun.* **16**, 10697 (2025)
2. K. Kihara, K. Motoi, N. Ichiji, A. Kubo, "Spin angular momentum of femtosecond striped space-time surface plasmon polaritons", *Opt. Commun.* **593**, 132217 (2025)

< 学会発表 >

国際会議

1. A. Kubo, N. Ichiji, H. Kikuchi, M. Yessenov, K.L. Schepler, A.F. Abouraddy, "Femtosecond imaging of space-time surface plasmon polaritons", AES 2025, The 11th International Conference on Antennas and Electromagnetic Systems, Tangier, Morocco, 2025.07.1-4 (invited)

2. A. Kubo, "Time-Resolved Imaging of Femtosecond Structured Surface Plasmon Polaritons", Workshop on Structured Light and Materials 2025, GIS Taipei Tech Convention Center, Taiwan 2025.11.17-18 (invited)
3. A. Kubo, T. Toyosawa, E. Pyatenko, K. Fukumoto, "Enhanced multi-photon photoemission from Au plasmonic crystal", SPP11, The 11th International Conference on Surface Plasmon Photonics, Hitotsubashi Hall, Tokyo, 2025.05.19-23 (oral)
4. A. Kubo, K. Kihara, K. Motoi, N. Ichiji, "Spin angular momentum of femtosecond space-time surface plasmon polariton wave packet", OMC2025, The 12th Optical Manipulation and Structured Materials Conference, Pacifico Yokohama, Japan, 2025.04.21-25 (oral)
5. A. Kubo, K. Kihara, K. Motoi, N. Ichiji, "Femtosecond imaging and spin-angular momentum analysis of space-time surface plasmon polariton", Pacificchem 2025, Hawaii Convention Center, USA, 2025.12.15-20 (poster)
6. K. Kihara, K. Motoi, N. Ichiji, A. Kubo, "Numerical analysis of Spin Angular Momentum in Space-Time Surface Plasmon Polaritons", Workshop on Structured Light and Materials 2025, GIS Taipei Tech Convention Center, Taiwan 2025.11.17-18 (poster)

国内会議

1. 久保敦「金属表面・メタ構造における構造化表面プラズモンの波束・固有状態・スピントクスチャ」光科学－工学特別研究会、東京大学生産技術研究所、2025.11.6 (招待)
2. 久保敦「フェムト秒光電子顕微鏡による金属メタ構造の探索」第48回 ATTO 懇談会、東京大学駒場リサーチキャンパス先端科学技術研究センター、2025.09.24-25 (招待)
3. 福本恵紀, 久保敦「表面電場ゆらぎを利用する高効率フォトカソードの開発」第73回応用物理学会春季学術講演、東京科学大学、2026.03.15-18 (招待)
4. 元井慧, 竹内孝太郎, 木原孝太郎, 伊知地直樹, 久保敦「伝搬不変型 space-time 表面プラズモンポラリトンの時間分解観察」第73回応用物理学会春季学術講演、東京科学大学、2026.03.15-18 (口頭)
5. 木原孝太郎, 木田遼太, 山根治起, 久保敦「フェムト秒レーザー誘起磁化反転の磁気光学カー効果顕

微鏡による観察」第 73 回応用物理学会春季学術講演、東京科学大学、2026.03.15-18（口頭）

6. 久保敦「Space-time 表面プラズモンボラリトンの時間分解観察とスピントクスチャ」エネルギー物質科学研究センター TREMS ワークショップ、筑波大学、2026.03.10（口頭）
7. 木原孝太郎, 元井慧, 伊知地直樹, 久保敦「Space-time 表面プラズモン波束における三次元スピン角運動量の配向制御」第 86 回応用物理学会秋季学術講演、名城大学天白キャンパス、2025.09.7-10（口頭）
8. 福本恵紀, Pyatenko Elizaveta, 豊澤剛, 久保敦「金属メタ構造を利用するフォトカソードの開発」第 86 回応用物理学会秋季学術講演、名城大学天白キャンパス、2025.09.7-10（口頭）
9. 久保敦「フェムト秒ストラクチャード表面プラズモン波束」第 47 回 ATTO 懇談会、オンライン、2025.07.15（口頭）
10. 久保敦「Space-time 表面プラズモン波束のスピン角運動量テクスチャ」学術変革領域研究 A「キラル光物質科学」 2025 年度第 1 回領域会議、京都大学、2025.10.31-11.1（ポスター）