

領域略称名：高密度共役
領域番号：20A204

令和5年度
科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」
に係る中間評価報告書

「高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ」

領域設定期間

令和2年度～令和6年度

令和5年6月

領域代表者 京都大学・大学院工学研究科・教授・関 修平

目 次

研究組織

1	総括班・総括班以外の計画研究	2
2	総括班・総括班以外の計画研究の研究代表者・研究分担者	3
3	公募研究	7

研究領域全体に係る事項

4	研究領域の目的及び概要	11
5	審査結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況	13
6	研究の進展状況及び主な成果	15
7	研究発表の状況	31
8	研究組織の連携体制	36
9	若手研究者の育成に係る取組状況	37
10	アウトリーチ活動に係る取組状況	38
11	研究費の使用状況・計画	39
12	今後の研究領域の推進方策	40
13	総括班評価者による評価	42

研究組織

(令和5年6月末現在。ただし完了又は廃止した研究課題は完了・廃止時現在。)

1 総括班及び総括班以外の計画研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数[2]
X00 総	20H05862 高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ	関 修平	京都大学・工学研究科・教授	16
A01 計	20H05863 高密度共役を実現する近接積層 π 電子系の創出	忍久保 洋	名古屋大学・工学研究科・教授	3
A01 計	20H05864 高密度共役の実現と電子局在性制御のための新奇 π 共役骨格の創出	深澤 愛子	京都大学・高等研究院・教授	1
A02 計	20H05865 高密度共役状態を生み出す分子間相互作用の最大化	久保 孝史	大阪大学・理学研究科・教授	3
A02 計	20H05866 直交型分散力を用いた分子間高密度共役の実現	酒巻 大輔	大阪公立大学・理学研究科・准教授	3
A03 計	20H05867 先端計測技術を用いた高密度共役分子集積体の物性解明	竹延 大志	名古屋大学・工学研究科・教授	4
A04 計	20H05868 高度に組織化された高密度共役分子集積体の光・電子機能	松田 建児	京都大学・工学研究科・教授	4
A04 計	20H05869 高密度共役分子集積体における多重極限環境下電子物性の開拓	橋本 顕一郎	東京大学・新領域創成科学研究科・准教授	3
A04 計	20H05870 高密度共役キラル分子集積体における高効率電流-スピン流変換	須田 理行	京都大学・工学研究科・准教授	2
総括班及び総括班以外の計画研究 計 9 件 (廃止を含む)				

[1] 総：総括班、計：総括班以外の計画研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数（辞退又は削除した者を除く。）

2 総括班及び総括班以外の計画研究の研究代表者・研究分担者

研究項目：X00

研究課題名：高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	関 修平	京都大学・工学研究科・教授	研究の総括・企画運営グループリーダー
分担	忍久保 洋	名古屋大学・工学研究科・教授	事務総括・企画運営グループリーダー
分担	畠山 琢次	京都大学・理学研究科・教授	企画運営グループ
分担	前田 大光	立命館大学・生命科学部・教授	企画運営グループ
分担	深澤 愛子	京都大学・高等研究院・教授	広報・連携支援グループ
分担	久保 孝史	大阪大学・理学研究科・教授	企画運営グループ・国際研究活動支援グループリーダー
分担	瀧宮 和男	東北大学・理学研究科・教授	企画運営グループ
分担	芥川 智行	東北大学・多元物質科学研究所・教授	国際研究活動支援グループ
分担	酒巻 大輔	大阪公立大学・理学研究科・准教授	若手育成支援グループ
分担	竹延 大志	名古屋大学・工学研究科・教授	企画運営グループ
分担	熊井 玲児	高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授	広報・連携支援グループ
分担	松田 建児	京都大学・工学研究科・教授	企画運営グループ
分担	福島 孝典	東京工業大学・科学技術創成研究院・教授	広報・連携支援グループ
分担	竹内 正之	物質・材料研究機構・グループリーダー	広報・連携支援グループリーダー
分担	橋本 顕一郎	東京大学・新領域創成科学研究科・准教授	若手育成支援グループ
分担	須田 理行	京都大学・工学研究科・准教授	若手育成支援グループ
合計 17 名			

研究項目：A01**研究課題名：高密度共役を実現する近接積層 π 電子系の創出**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	忍久保 洋	名古屋大学・工学研究科・教授	研究統括・反芳香族化合物の高密度積層の実現
分担	畠山 琢次	京都大学・理学研究科・教授	新規含ホウ素反芳香族化合物の創製
分担	前田 大光	立命館大学・生命科学部・教授	反芳香族性と電荷相互作用の協奏的利用
合計 3 名			

研究項目：A01**研究課題名：高密度共役の実現と電子局在性制御のための新奇 π 共役骨格の創出**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	深澤 愛子	京都大学・高等研究院・教授	研究統括・近接積層の実現と電子局在性制御のための新奇 π 共役骨格の創出
合計 1 名			

研究項目：A02**研究課題名：高密度共役状態を生み出す分子間相互作用の最大化**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	久保 孝史	大阪大学・理学研究科・教授	研究統括・有機ラジカル種の合成と物性評価
分担	瀧宮 和男	東北大学・理学研究科・教授	分子の配列制御と物性評価
分担	芥川 智行	東北大学・多元物質科学研究 所・教授	分子集積体の構築と物性評価
合計 3 名			

研究項目：A02**研究課題名：直交型分散力を用いた分子間高密度共役の実現**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	酒巻 大輔	大阪公立大学・理学研究科・准教授	研究統括・物質合成・物性測定
分担	春田 直毅	京都大学・福井謙一記念研究センター・特定助教	理論計算
分担	清水 大貴	京都大学・工学研究科・助教	集合体構造解析・物質合成・理論計算
合計 3 名			

研究項目：A03**研究課題名：先端計測技術を用いた高密度共役分子集積体の物性解明**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	竹延 大志	名古屋大学・工学研究科・教授	研究統括・物性測定
分担	熊井 玲児	高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授	精密構造解析
分担	関 修平	京都大学・工学研究科・教授	非接触測定
分担	福井 識人	名古屋大学・工学研究科・講師	有機合成
合計 4 名			

研究項目：A04**研究課題名：高度に組織化された高密度共役分子集積体の光・電子機能**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	松田 建児	京都大学・工学研究科・教授	研究総括・高密度共役分子集積体の光・電子・スピン機能
分担	福島 孝典	東京工業大学・科学技術創成研究院・教授	高密度共役分子二次元集積体の構築と機能探索
分担	渡邊 峻一郎	東京大学・新領域創成科学研究科・准教授	自発形成される高密度共役分子集積体における電子機能
分担	竹内 正之	物質・材料研究機構・グループリーダー	高密度共役分子集積体の協同的組織化
合計 4 名			

研究項目：A04**研究課題名：高密度共役分子集積体における多重極限環境下電子物性の開拓**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	橋本 顕一郎	東京大学・新領域創成科学研究科・准教授	研究総括・極限環境下電子物性測定
分担	庄子 良晃	東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授	物質設計・合成
分担	水上 雄太	東北大学・理学研究科・准教授	精密熱力学量測定
合計 3 名			

研究項目：A04**研究課題名：高密度共役キラル分子集積体における高効率電流-スピン流変換**

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
代表	須田 理行	京都大学・工学研究科・准教授	研究総括・デバイス作製・評価
分担	田中 久暁	名古屋大学・工学研究科・助教	基礎物性計測
合計 2 名			

3 公募研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
A01 公	21H05468 原子間距離の精密制御に基づく超近接 π ダイマー創製と高密度共役の実現	令和3年度 ～ 令和4年度	石垣 侑祐	北海道大学・理学研究院・准教授	1
A01 公	21H05480 置換基フリー含窒素ナノグラフェンを用いた高密度共役系の開拓	令和3年度 ～ 令和4年度	田中 隆行	京都大学・工学研究科・准教授	1
A01 公	21H05481 高密度共役の実現のための新規環状 π 共役分子の創製	令和3年度 ～ 令和4年度	茅原 栄一	京都大学・化学研究所・助教	1
A01 公	21H05494 発光性有機結晶を用いた高圧・光励起状態における擬高密度共役の科学	令和3年度 ～ 令和4年度	池田 浩	大阪公立大学・工学研究科・教授	1
A01 公	21H05496 メトキシ修飾シクロパラフェニレンの多段階酸化に基づく多次元高密度空間共役システム	令和3年度 ～ 令和4年度	土戸 良高	東京理科大学・理学部・助教	1
A01 公	21H05498 高反応性分子を活用した高密度アレノファン合成	令和3年度 ～ 令和4年度	羽村 季之	関西学院大学・理工学部・教授	1
A02 公	21H05476 アザポルフィリンラジカルをプラットフォームとする高密度共役系の構築	令和3年度 ～ 令和4年度	俣野 善博	新潟大学・自然科学系・教授	1
A02 公	21H05477 配位結合を活用した近接積層の設計と高密度共役	令和3年度 ～ 令和4年度	秋根 茂久	金沢大学・ナノ生命科学研究所・教授	1
A02 公	21H05482 高密度分子集積構造を活用した新しい光電子機能材料の創出	令和3年度 ～ 令和4年度	齊藤 尚平	京都大学・理学研究科・准教授	1
A02 公	21H05485 孤立電子対の圧縮集積による高密度共役の実現	令和3年度 ～ 令和4年度	久木 一郎	大阪大学・基礎工学研究科・教授	1
A02 公	21H05486 高密度共役状態を生み出すイオン性開殻分子システムの設計と創製	令和3年度 ～ 令和4年度	鈴木 修一	大阪大学・基礎工学研究科・准教授	1
A02 公	21H05491 ナノグラフェンの集積化による高密度電子共役システムの創製	令和3年度 ～ 令和4年度	灰野 岳晴	広島大学・理学研究科・教授	1

A03 公	21H05470 光誘起強相関FETにおけるスピン偏極フェルミ面の検出と局在-非局在転移の解明	令和3年度 ～ 令和4年度	木俣 基	東北大学・金属材料研究所・准教授	1
A03 公	21H05472 分子性固体中の電荷の非局在/局在性の定量化と分子内フォノンとの相互作用の解明	令和3年度 ～ 令和4年度	吉田 弘幸	千葉大学・工学研究院・教授	1
A04 公	21H05471 ランダムネスが創出する高密度共役分子集積体の新電子機能開拓	令和3年度 ～ 令和4年度	佐々木 孝彦	東北大学・金属材料研究所・教授	1
A04 公	21H05473 配位ナノ空間が可能にする共役ナノ炭素材料の創製と高密度集積	令和3年度 ～ 令和4年度	北尾 岳史	東京大学・工学系研究科・助教	1
A04 公	21H05489 反芳香族分子の高密度積層系に誘起される開殻性と三次元芳香族性の学理構築と量子設計	令和3年度 ～ 令和4年度	岸 亮平	大阪大学・基礎工学研究科・准教授	1
A04 公	21H05500 ホウ素含有液晶性半導体エラストマーの開発と電荷輸送のメカニカル制御	令和3年度 ～ 令和4年度	吉尾 正史	物質・材料研究機構・グループリーダー	1
A01 公	23H04011 精密分子設計に基づく超近接 π 積層の実現と高密度共役状態のレドックス制御	令和5年度 ～ 令和6年度	石垣 侑祐	北海道大学・理学研究院・准教授	1
A01 公	23H04023 イオン対の配列制御に基づく高密度共役の実現とソフトマテリアルの創製	令和5年度 ～ 令和6年度	村井 征史	名古屋大学・理学研究科・准教授	1
A01 公	23H04022 新奇 B_2N_6 骨格を基礎とした高密度 N_6 共役系の構築および π 共役系分子の高密度集積化	令和5年度 ～ 令和6年度	山下 誠	名古屋大学・工学研究科・教授	1
A01 公	23H04028 連結集積炭化水素の創出：不安定電子状態に基づく電荷・スピンの増強誘起と高密度共役	令和5年度 ～ 令和6年度	小西 彬仁	大阪大学・工学研究科・助教	1
A01 公	23H04041 金テンプレート法による高密度環状 π 共役および多次元高密度空間共役システムの開発	令和5年度 ～ 令和6年度	土戸 良高	東京理科大学・理学部・助教	1
A01 公	23H04043 超高密度共役創製のための縮合多環型有機中性ラジカルの多次元 π 共役ネットワーク化	令和5年度 ～ 令和6年度	村田 剛志	愛知工業大学・工学部・教授	1

A02 公	23H04018 高密度分子性ナノコイルの創成と電磁物性の開拓	令和5年度 ～ 令和6年度	帯刀 陽子	東京農工大学・工学研究科・講師	1
A02 公	23H04021 配位結合形成による芳香環の近接積層化と高密度共役への展開	令和5年度 ～ 令和6年度	秋根 茂久	金沢大学・ナノ生命科学研究所・教授	1
A02 公	23H04024 堅牢な多孔性配位高分子骨格を用いたバルク高密度共役の実現と自在制御	令和5年度 ～ 令和6年度	井口 弘章	名古屋大学・工学研究科・准教授	1
A02 公	23H04027 ねじれた結合を有する三回対称分子の充填による高密度共役結晶の創出	令和5年度 ～ 令和6年度	加藤 研一	京都大学・工学研究科・助教	1
A02 公	23H04029 孤立電子対空間への分子挿入による高密度共役の実現	令和5年度 ～ 令和6年度	久木 一朗	大阪大学・基礎工学研究科・教授	1
A02 公	23H04034 ナノグラフェンの集積化による高密度電子共役システムの創製	令和5年度 ～ 令和6年度	灰野 岳晴	広島大学・理学研究科・教授	1
A02 公	23H04035 双性イオン型中性ラジカルを基盤とした高次元・高密度共役強相関電子系の創出	令和5年度 ～ 令和6年度	上田 顕	熊本大学・先端科学研究部・准教授	1
A03 公	23H04014 キラル分子が誘起する新規な超伝導機能の計測と解明	令和5年度 ～ 令和6年度	木俣 基	東北大学・金属材料研究所・准教授	1
A03 公	23H04016 分子性固体の電荷とフォノンのタイムスケールを取り入れた非局在・局在概念の再構築	令和5年度 ～ 令和6年度	吉田 弘幸	千葉大学・工学研究院・教授	1
A03 公	23H04020 静水圧による共役分子の動的な高密度化とそのキララ計測	令和5年度 ～ 令和6年度	福原 学	東京工業大学・理学院・准教授	1
A03 公	23H04025 超高压下の高密度共役系の形成および π 軌道精密計測	令和5年度 ～ 令和6年度	清水 康弘	名古屋大学・理学研究科・講師	1
A04 公	23H04015 ランダムネスが創出する高密度共役パイ電子の新電子機能開拓	令和5年度 ～ 令和6年度	佐々木 孝彦	東北大学・金属材料研究所・教授	1
A04 公	23H04017 接合界面電子状態制御による新規トポロジカル磁気粒子の創出	令和5年度 ～ 令和6年度	金澤 直也	東京大学・工学系研究科・准教授	1

A04 公	23H04047 高密度共役分子集積体の定量的な 有効モデル化と特異な電荷スピン 結合現象の発掘	令和5年度 ～ 令和6年度	妹尾 仁嗣	理化学研究所・開拓研究本部・ 専任研究員	1
公募研究 計 38 件 (廃止を含む)					

[1] 公：公募研究

[2] 公募研究は研究代表者が1名で実施

研究領域全体に係る事項

4 研究領域の目的及び概要

研究領域全体を通じ、本研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時の領域計画書を基に、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。なお、記述に当たっては、どのような点が「これまでの学術の体系や方向を大きく変革・転換させる」ものであるか、研究の学術的背景や領域設定期間終了後に期待される成果等を明確にすること。

領域研究の目的： 本学術変革領域研究『高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ』は、有機化学に基づく分子性物質の設計・分子間空隙の制御・凝縮相における熱ゆらぎ抑制により、新しい分子間電子共役（＝高密度共役）を達成する。同時に、最先端の機能物性科学的評価手法により、得られた高密度共役物質の各種物性を明らかにする。最終的に、既存の材料を凌駕する優れた電子伝導やスピン輸送、特異な電子相関や局在状態に関わる未踏機能の実現を通じて、美しい式・論理を介した“X”-conjugation の学理の確立と普遍化をめざす（図1）。

1) これまでの学術の体系や方向を“どのように”変革・転換させるのか

既存の学問分野の枠に収まらない新興・融合領域の創成：新しい分子間電子共役（＝高密度共役）の示す破格に優れた物性と未踏機能について探求し、既存の枠組みを超越する電子共役概念（＝“X”-conjugation）を提唱する。

(I) σ 共役・ π 共役を超越する新しい電子共役の提案・達成

p 軌道を対象とした最初の共役の提案に端を発し、長らく共役の概念は π 結合を中心に発展してきた。さらに、1950年代に議論されはじめた σ 電子の非局在安定化（ σ 共役）、 δ 結合の存在と非局在安定化の可能性、 ϕ 結合の理論予測など、分子軌道論をもとにした新たな共役概念の扉が開かれてきた。しかし、これらの電子共役概念の拡張は、いずれも重元素の高次原子軌道による共役を追求するものであった。これに対し、本学術変革領域研究では、“共役”の根本である“電子非局在化によるエネルギー利得”に立ち戻り、炭素を中心とする分子性物質における新たな電子共役の拡張をもって共役概念の変革を目指す。具体的には、有機化学を駆使した分子性物質の周期配列構造中で、1) 分子間空隙の可能な限りの縮小による高密度化、2) 熱ゆらぎを超越する相互作用の導入、3) “空間を電子で埋める”という基本戦略に基づく分子間空隙への電子状態の創り込み（＝空隙のデザイン）により、既存の共役を超越した電子共役：高密度共役を創出する（図2）。

(II) 新しい電子共役概念に基づく破格に優れた物性・未踏機能への挑戦

分子性物質の電気伝導度が示すダイナミックレンジは破格に大きい。これは電荷の輸送特性にあたる電子移動度・有効質量がそもそも広域に変調することに加え、電荷担体および電子状態の密度が物質に応じて大きく変化し、これらの積によって電気伝導度（＝電子物性）が与えられるからである。実際、本領域研究において、ごくありふれた分子性有機伝導体の電子・分子の空間充填を制御することで、超伝導体から絶縁体までを1つの物質だけで具現化してみせるなど、他の多くの共役分子性物質の可能性を如実に代弁している。超伝導体から絶縁体まで、あるいは質量ゼロの状態から強い局在を示す巨大有効質量までに至る“破格”のダイナミックレンジを包括して制御できる可能性を持つことこそが、分子性物質に

高密度共役の科学 電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ

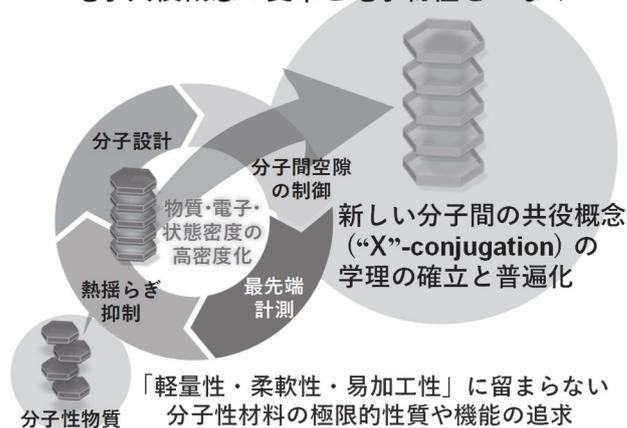


図1 「高密度共役の科学」概要

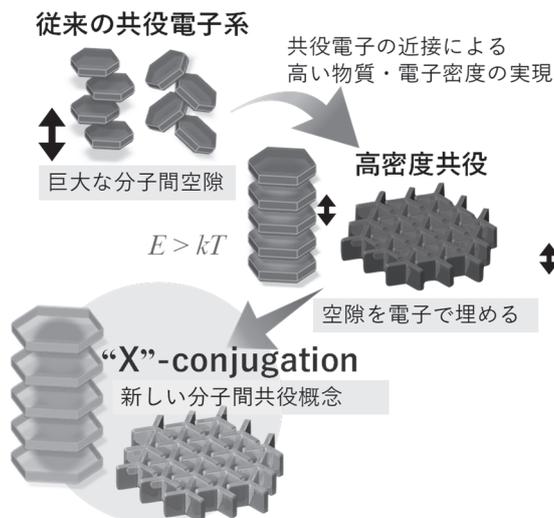


図2 既存の枠組みを超越する高密度共役と、それを明確に定義する概念：“X”-conjugation

よる電子共役構造の本質である。本学術変革領域研究では、電子共役構造の本質的な制御と、最先端の機能物性科学的評価手法による各種物性の解明により、未踏機能である軽い電子の極限および重い電子の極限に挑戦する。

(III) 高密度共役から“X”-conjugationへ

高密度共役が実現された状態において、空隙の中の電子の共役を表す波動関数は、それを取り巻く空間の対称性を反映した“シンプルで美しい式・論理”で表現されるに違いない。このように明確に表現される既存の枠組みを超える分子間共役の概念を“X”-conjugationとして提唱し、世界に発信する。

2) 研究の学術的背景

一般的に分子性物質の分子間距離は非常に大きい。たとえば、グラファイト（二次元）の層間距離は0.32–0.34 nmにも達し、それゆえに同じ炭素の同素体でありながら、グラファイトの物質密度はダイヤモンド（三次元）の約3分の2に過ぎない。この分子性物質に存在する大きな空隙は、大きな熱ゆらぎとそれに伴う電子物性・磁性の秩序性喪失の根源であり、分子性材料のアキレス腱と指摘されている。

一方で、分子性物質中の大きな空隙は、分子性材料がシリコンに挑戦するための切札としても捉えられてきた。具体的には、1) 軽量性、2) 柔軟性、3) 易加工性 (Flexible/Printable)、はいずれも分子性物質の特筆すべき優位性とされ、ここに空隙が果たす役割は非常に大きい。このような巨大な空隙を抱えながらも、炭素を中心とする軽元素から構成された分子性材料は、すでに強磁性を除くすべての性質において、無機・金属材料などの現行の“主役”と比肩しつつある。この事実、空隙の制御により分子性物質のさまざまな電子物性が既存の物質を超越しうる可能性を端的に示している。

～“高密度”とは？ 目標は 0.3 nm～

従来の共役電子系の最接近距離は 0.35 nm 程度に留まる。この距離をさらに短縮できれば何が起こるだろうか？ たとえば開殻共役分子を約 0.30 nm 程度まで近接させれば、不對電子相互作用を介して $k_B T$ を優に卓越する 20 kJ mol⁻¹ 以上もの安定化エネルギーをもって、相互作用そのものをブーストできると予測されている。

3) 領域設定期間終了後に期待される成果

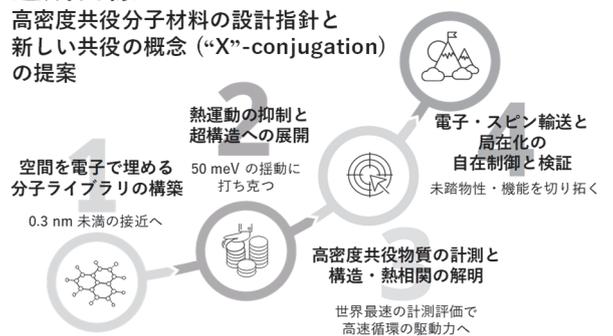
「高密度共役の科学」では、三次元結晶ダイヤモンドや二次元グラフェンをベンチマークとして、これに対して遜色のない高密度な共役分子材料を開拓する。分子性物質が示す物性・現象・機能とその構造・熱相関を明らかにする観察・計測を通して、高密度共役分子性物質の設計指針と新しい共役の概念：“X”-conjugation を提案することを達成目標としている。各計画研究の具体的な達成目標として設定したのは、

- [目標 1] 空間を電子で埋めるための分子ライブラリの構築, 0.3 nm 未満の接近
- [目標 2] 熱運動の抑制・制御のための相互作用の組み込み・超構造への展開, 50 meV の揺動に打ち克つ
- [目標 3] ユニークな計測・評価法による高密度共役物質の物性計測とその構造・熱相関の解明, 世界最速の電子物性-構造相関評価
- [目標 4] 電子・スピン輸送/局在化の自在制御と検証, 他を寄せ付けない状態・機能

である。一例として、本中間評価地点での到達点を、主に高密度共役状態における“軽い電子”を対象とした研究について、分子間隙の制御—電子の有効質量を反映する電荷移動度の相関として図3に示す。

最も重要な指標である共役電子系の接近について、図のように目標1:0.3 nm への到達はあと少し、また、目標2の指標として熱揺らぎを改めて図示すると、0.3 nm の接近において、おそらく特異点が存在することが見て取れる。新しい電子共役のカタチ：“X”-conjugationはこの先に存在するはずである。

達成目標：



中間評価時における到達点

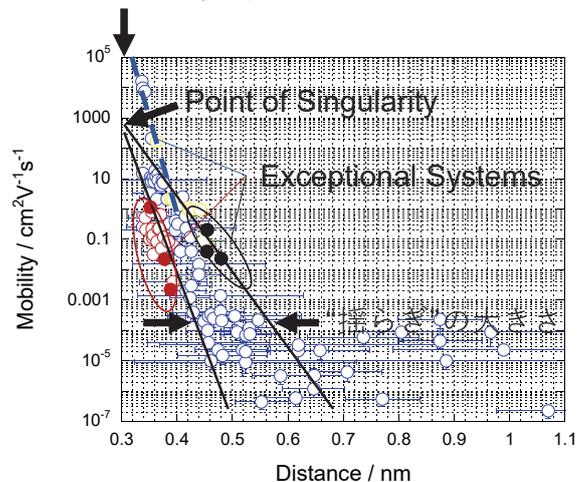


図3 本領域を設定した時点での研究目標と中間評価時点での到達点

5 審査結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況

研究領域全体を通じ、審査結果の所見において指摘を受けた事項があった場合には、当該指摘及びその対応状況等について、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。

採択時の所見：

“本研究領域は従来の分子物質系科学を再考して電子共役概念の変革を行うものであり、新たな学問分野の創出に向けての重要な発展が期待できる。高いレベルの研究者によって最先端のバランス良い体制もできており、学術変革に相応しい提案である。無機物に勝る有機物を作るというゴール感も優れている。さらに、諸分野への波及力もあり、優れた領域研究を形成できると評価する。計測をエンジンとした分子展開研究はこれまでは単独研究では成功しにくい問題点があったが、領域形成の工夫が見られる提案である。一方、高密度共役をどうやって達成するかについては不明瞭な部分があり、隙間を埋める具体的なストラテジーがいくつか必要である。”

採択時の所見への対応の進捗状況：

「無機物に勝る有機物を創成する」という本研究領域のゴールに向かって、1. 光・電子・スピンのまつわる材料としての機能、2. 本質的な物質としての安定性へ挑戦、という二つの根源的な問いに対して、すでに一部の成果によってこれを実現しつつある。1. について、従来にない電子系のデザインとその自己組織化による電子輸送性分子凝縮相の発見(Shinokubo, Seki, Fukui, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 14060), 新規含 BN 電子系の創製と π 電子イオンとの協奏による分子集積状態の精密制御(Hatakeyama, Maeda, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 12835), 容易に電子ドープ可能な新規反芳香族電子系の創製(Fukazawa, Seki, et al., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 2741), システムとして一般化可能な発光素子に関する知見(Takenobu, et al., *ACS Nano*, **2021**, *12*, 12911)や室温偏光発光素子の提案(Takenobu, et al., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*, 2100601), 光機能性分子集合体の巨視的形態変化(Matsuda, et al., *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 11158), シクロブタジエン BN アナログの発光特性(Fukushima, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 21817), 有機半導体での絶縁体-金属転移の実証(Watanabe, et al., *Nat. Mater.*, **2021**, *20*, 1401), 一重項ジラジカル種での電子対の異性化現象(Kubo, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 21319), おわん形分子集積体での強誘電性の発現(Akutagawa, et al., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 768)などをこれまでに見出し、高密度共役状態が持つ状態と示す機能に関する具体的な検討が進んでいる。また2. について、従来の有機物質が到底、材料として展開不能と思われていた水和環境・高温環境で実際に安定に機能発現を可能な分子性物質系の提案(Akutagawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 1046), 超高温下での局所的な分子重合系の発見と安定ナノ構造への転化(Seki, et al., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 4025), 超高速相転移を伴う結晶性二次元有機ナノ構造体の形成と電子輸送性の発見(Seki, et al., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 5077)などが研究成果として発表され、分子性物質が本来示すべき相・化学的安定性の具体的な指摘に進みつつある。

COVID-19により対面での議論の機会が大幅に制限される中、オンライン「高密度共役」領域会議を隔週で実施し、さまざまな新しい研究立案の場として機能している。特筆すべきは、公募研究の参画前に、計画研究を中心に行っていた領域会議がすべて録画され、領域内の限定公開として自由に視聴可能とされている点で、採択時の所見にあった「計測をエンジンとした分子展開研究」の核を成す A03 の研究手法が迅速に領域内に浸透していることである。これらの限定公開情報は、領域内研究におけるさまざまな相乗効果、具体的には新しい共同研究や分子設計のアイデアを生んでいる。さらに、コミュニケーションツールである Slack を利用することによって迅速な情報共有を可能にする体制を構築し、領域運営の打ち合わせや研究グループ間の共同研究のためのディスカッションに活用している。COVID-19 収束後も、これら新たに手にしたツールは積極的に活用することとしている。

「高密度共役を実際に達成するためのストラテジー」： 所見において指摘のあったこの最重要課題について、上述の研究成果をもとにした「分子の隙間を埋める場」の理解は順調に進み、当初念頭においていた圧力・電子充填といった物理的方法論のみでなく、複合・多点分子間相互作用による上位の分子間力が形成する結晶の場に対する比肩性が実証されつつある。端的には、「高密度共役状態を達成するために使える(分子間力を配置できる)空間はかなり大きい」ことへの理解が進みつつあり、過渡的・準安定状態を仮定せずとも、高密度共役状態の実証は研究期間内に十分に可能と考えている。

領域研究開始時点での具体的な戦略として、分子間相互作用のベンチマークである分散相互作用に対し、一段大きな相互作用を示す1) 反芳香族分子間相互作用による電子軌道混合、2) 不對電子間相互作用による結合性相互作用、3) 電子共役系と空間分離した電荷対相互作用、4) 高次共有結合ネットワーク

クの形成、を挙げた。

これらの戦略に対し、

1) では、A01 忍久保によって精力的に研究が進められ、反芳香性を示すノルコロールニッケル錯体の近接した対面積層が本領域の達成目標である 0.3 nm に達し、その距離だけでなく π 電子系間の空間配置が軌道混合による新しい芳香族性の発現に重要であることを見出した。これは、“X”-conjugation 状態の設計に向けた具体的戦略の提示でもある(*J. Am. Chem. Soc.* 2021)。この状態が、その一次元積層経路に沿って、対照となる芳香族積層構造よりも高い電子輸送特性を示すことを見出すなど(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)、“X”-conjugation 状態の性質に具現化しつつある。また、前田による荷電共役系の稠密充填に関する研究では、“X”-conjugation 状態の設計の鍵である電荷対相互作用において、特に同種電荷間の反発相互作用をどう抑制・利用するかに関する重要な検討が進められた(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2023)。特に、分子設計により電荷種が形成するペアを活性化し、誘起された電子移動による電子スピン間の相互作用を活用するという設計(*J. Am. Chem. Soc.* 2022)は、領域開始当初には無かった新しい概念である。深澤らによる電子共役系による電子受容性そのものの本質的な理解(*Nat. Commun.* 2023)をもとにした、空隙を埋めるための、新しい戦略が着想されつつある。また、土戸によって開発された金テンプレート法が高歪シクロファン構造の合成に有用であることが示され、分子間共役構造構築のツールとなることが期待できる(*JACS Au* 2022)。

2) では、A02 久保によって特に安定な開殻性分子種の相互作用による高密度共役状態の安定構造に関する研究が進められている。不對電子間相互作用による分子積層構造の変調は、2021 年時点ですでに 0.3 nm に達しつつあったが、領域中間評価までの間に、“不對電子による共有結合性相互作用とハロゲン原子間相互作用の協奏”という新しい設計戦略を見出し、これまでにない安定“X”-conjugation 状態を創出している(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)。カルコゲン原子間相互作用に着目した瀧宮は、特に空間稠密充填とその次元性に鋭敏に応答する電子の並進輸送を評価指標とした研究展開を行っている。メチルカルコゲノ基によって安定化されるレンガ積み型構造が、これまで高い二次元性を有する herringbone 構造一辺倒だった共役分子稠密構造への追及を一気に変革し、十分に高い卓越性を示すことを見出している(*Adv. Mater.* 2021)。

3) については、A02 芥川による構造安定化のための相互作用層と高密度共役層を空間分離するという概念で精力的に研究が進められている。これは従来の分子性物質設計に全くなかった新しい概念で、有機分子では通常あり得ない構造安定性と、一般には有機分子にとって“毒”として認識される水分子を利用するというパラダイムシフトを誘起している(*J. Am. Chem. Soc.* 2021)。これに対し、A02 酒巻は空間分離の概念を電荷対相互作用だけでなく、分散相互作用の多点配置、特に共役電子系の直交配置という分子集積構造のこれまでの追及過程とは全く異なるアプローチで展開し、すでにクーロン相互作用を超える構造安定化を実現しつつある(*J. Phys. Chem. Lett.* 2021)。

4) については、高次共有結合ネットワークの例として、A03 関により二次元共有結合構造体の近接規則積層が従来の分子性物質凝縮相の電子輸送性を十分に卓越できることが示されてきた(*Nano Lett.* 2020)。特に、バンド伝導型電子輸送機構に迫る構造体の形成に結実し(*Chem. Mater.* 2022)、二次元シート状構造の柔軟性を生かした Topological Design による新しい空隙制御のための指針(*Nat. Mater.* 2023)など、最も強い相互作用による新しい空隙制御の“次の一手”について目途が立ちつつある。

指摘事項：「高密度共役を実際に達成するためのストラテジー」についての指摘に対して

- 1) π 電子系間の空間配置の詳細な検討による相互作用の最適化
- 2) 電荷対相互作用と電子スピン間相互作用の協奏
- 3) 不對電子間相互作用とハロゲン原子間相互作用の協奏
- 4) 新しい相互作用を生み出す官能基の開拓
- 5) 相互作用の場の空間配置
- 6) 強固に結合された安定低次元構造の空隙を生かした Topological Design

を本領域の中間評価時点までの解答としたい。

審査結果の所見における指摘は、中間評価時点までの本領域研究の戦略構想と推進に重要なインパクトを与えた。上記の取り組みは、A03 竹延による電場によってスイッチング可能な円偏光素子(*Adv. Mater.* 2021)、A04 松田による高密度共役状態の超高速緩和現象(*Nat. Commun.* 2022)、A04 福島による共役分子集合体の動的変形(*Sci. Adv.* 2023)、A04 渡邊による高密度共役分子状態の金属化(*Nat. Mater.* 2021)、A04 橋本による非従来型の強相関超伝導(*Sci. Adv.* 2021)、A04 須田による高偏極率電子スピントラッキング(*Adv. Sci.* 2022)などに結実している。

6 研究の進展状況及び主な成果

(1) 及び(2)について、計画研究及びそれと連携している公募研究ごとに、具体的かつ簡潔に記述すること。(一つの計画研究及び連携する公募研究で2頁以内)

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までには何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにはどこまで研究が進展しているのか

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果について、(計画研究・連携する公募研究の順で記載すること。なお、本研究領域内の共同研究等による成果の場合はその旨を明確にすること。)

A01-1 高密度共役を実現する近接積層 π 電子系の創出

研究代表者： 忍久保 洋 研究分担者： 畠山 琢次, 前田 大光

<研究の進展及び成果の概要> 本研究：「高密度共役を実現する近接積層 π 電子系の創出」では、「いかにして分子性物質の分子間に存在する空隙を最小化し、分子間電子共役(=高密度共役)を達成するのか?」を核心的な問いとして、反芳香族 π 電子系間に作用する引力相互作用やヘテロ原子導入によるC-H結合の置換・排除に加え、荷電 π 電子系間の静電相互作用を相乗的に活用することにより分子間空隙の最小化を実現し、分子間電子共役(=高密度共役)を達成することを目指している。そして、達成された超近接積層状態の物性・機能を調べ上げ、新しい分子間電子共役概念である“X”-conjugationを提唱することを目的としている。このような共通目標の下これまでに、忍久保は反芳香族化合物でノルコロールニッケル錯体を二量化させることによって、反芳香族分子間の相互作用を相補的に用いることにより0.30 nmに迫る近接積層状態を実現することに成功している。畠山は新規含ホウ素 π 電子系の創製の合成に向けて高効率・高選択的なホウ素化反応を開発した。これにより合成された新規化合物のうち、分子骨格中心にホウ素原子を有する分子においては0.32 nm程度の近接積層が確認されている。前田は荷電反芳香族性 π 電子系の骨格精査の過程で多様なイオンペアの創製を実施し、周辺修飾による電子状態の制御によって基底状態で電子移動を誘起し、スピン-スピン間相互作用に基づく近接配置(0.30 nm)を実現することを明らかにした。これらの成果は、2023年5月現在、50報を超える原著論文として結実している。

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までには何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにはどこまで研究が進展しているのか：

「新規 π 電子系の創製」を鍵に研究を展開するA01-1では、それぞれの研究代表者・研究分担者が得意とする分子モチーフや、特徴ある有機合成技術の提供を通して協業を進めてきた。中間評価時までには、忍久保は反芳香族 π 電子系、畠山はホウ素および窒素をもつ π 電子系、前田は電荷を有する π 電子系(π 電子系イオン)の創製に関して世界トップクラスの分子合成技術を通して特色ある高密度共役分子群を公募研究者を含む領域研究者に積極的に提供していくことを中間評価実施時までの目標として挙げている。そして、創製された新規 π 電子系の電子共役について領域内での有機的な連携を活用して明らかにし、新しい分子間共役である“X”-conjugationの実測・実証・概念確立を最終的に目指している。

中間評価実施時までには、A01-1内では忍久保・畠山による高温真空熱分解を用いた新規芳香族 π 電子系の合成、忍久保・前田による反芳香族 π 電子系の超分子集合体形成への展開、畠山・前田による π 電子系イオンの集積化などについて連携を進めており、独創性の高い π 電子系の創製が既に実現している。連携にあたっては、本領域独自の施策である**高密度共役大学院**の枠組みを活用し、大学院生を異なる研究機関に派遣して共同研究を進めた。共同研究の実質的な担い手である大学院生に対して研究者の指導の下で研究インターンシップを実施することで分子合成技術のノウハウを効果的に共有することができた。

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果：

1) 反芳香族化合物の高密度積層の実現(忍久保)： 本研究項目は、高密度共役を実現する分子創製に取り組み、得られた分子を共同研究に提供することで領域内連携を進めてきた。A01 畠山・前田・土戸(公募)、A02 清水・井口(公募)、A03 関・熊井・福井、A04 田中・岸(公募)との共同研究が進行中であり、すでに23報の原著論文として発表されている。特に反芳香性を示すノルコロールの対面積層状態において、積層の距離だけでなく π 電子系間相互の位置関係が三次元芳香族性の発現に本質的に重要で

あることを見出した(図4). さらに, 反芳香族分子間の引力的な相互作用を定量的に評価するなど, 分子間電子共役概念である“X”-conjugation 状態の実現に迫りつつある(*J. Am. Chem. Soc.* 2021).

A01 畠山との連携では, 瞬間真空熱分解法を活用した新規ポルフィリノイドの創製を進めた(*Chem. Lett.* 2022). 前田との連携では, カチオン性オキサポルフィリンと π 電子系アニオンの積層状態構造を明らかにした(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2022). A03 関・福井との連携では, ノルコロール超分子ポリマーの形成に成功し, 反芳香族超分子ポリマー中の電荷輸送特性が類似した構造の芳香族超分子ポリマーよりも優れることを見出した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021). A03 熊井・福井との連携では, 水中で形成されたミセル状芳香族ナノカプセル中に包接されたノルコロールニッケル錯体の近接積層状態について X 線吸収分析によりその構造解析を実施した(*J. Am. Chem. Soc.* 2023). A04 田中との連携では, 新規ポルフィリン類縁体の磁気物性を評価した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2023). 計画一公募研究間となる A04 岸との連携では, ノルコロールニッケル錯体の近接積層によって生成する超分子集合体の磁場応答について理論的な解析を行い, 積層芳香族性によって生じる環電流効果を可視化することに成功した.

2) 新規含ホウ素 π 電子系の創製(畠山): 本研究項目は, 高密度共役を実現するための新たな化合物群として, 含ホウ素 π 電子系の創製を進め, これまでに多様なホウ素化反応の開発に成功している. 特に, one-shot 三重ホウ素化(*J. Am. Chem. Soc.* 2022)や逐次的多重ホウ素化(*J. Am. Chem. Soc.* 2023)は, 従来手法では合成できなかった拡張 π 共役系を簡便に合成することができる優れた手法である(図5). また, 研究で得られた新規の含ホウ素化合物群を基盤に, A01 忍久保・前田・土戸(公募), A03 関・竹延・福井との共同研究が進行中である.

A01 前田との連携では, カチオン性をもつ含 BN トリアンギュレンと π 電子系アニオンの近接積層状態の構築に成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021). A03 竹延との連携では, 高分子半導体と電解質を用いた有機発光デバイスにおいて含 BN 発光材料の有用性を見出している.

なお, 畠山は本研究領域の独自制度である**高密度共役フェロー**制度を活用することで2名の博士研究員を雇用し, 領域内共同研究を推進した.

3) 荷電 π 電子系の近接積層化(前田): 本研究項目は, 荷電 π 電子系の近接化を目指し, 多様なイオンペアの創製に成功した. カチオンに電子求引性基, アニオンに電子供与性基を導入することで活性化されたイオンペアは, 基底状態で電子移動を誘起し, スピン-スピン間相互作用に基づく近接積層(0.30 nm)を実現することを見出し(*J. Am. Chem. Soc.* 2022), 荷電 π 電子系の高密度共役化に対する有効性を示した(図6). A01 忍久保・畠山, A02 久保・酒巻・秋根(公募)・田中(公募)・俣野(公募), A03 関・福原(公募), A04 渡邊・須田と共同研究を進めている.

A02 久保との連携では, π 電子系ジアニオンがジラジカル性を示し, 共存する対カチオンによってその特性が変調することを解明した(*J. Am. Chem. Soc.* 2023). また, A03 関, A04 須田との連携では, 荷電 π 電子系への分極構造の導入によって同種電荷種の積層が誘起されることを見出した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2023). さらに, A01 忍久保との連携では, 周辺修飾ノルコロールからなる液晶中間相が近接積層に基づく特異な配列形態を構築することを実験的・理論的に明らかにした. 計画一公募研究間となる A02 秋根との連携では, 荷電 π 電子系の積層挙動の定量化を行った.



図4 反芳香族ノルコロールの軌道相互作用の概念(*J. Am. Chem. Soc.* 2021)



図5 逐次的多重ホウ素化反応(*J. Am. Chem. Soc.* 2023)



図6 荷電 π 電子系の近接積層(*J. Am. Chem. Soc.* 2022)

A01-2 高密度共役の実現と電子局在性制御のための新奇 π 共役骨格の創出

研究代表者： 深澤 愛子

<研究の進展及び成果の概要> 本研究：「高密度共役の実現と電子局在性制御のための新奇 π 共役骨格の創出」では、新しい分子間電子共役(=高密度共役)の具現化をめざす上でも特に「分子間空隙を最小化しながら、非局在電子・局在電子を実現するために理想的な分子骨格とは何か？」を核心的な問いとして、新奇分子骨格の創出に取り組んでいる。具体的には、非ベンゼン系共役電子系や典型元素の特徴を生かした分子設計により、電子受容性骨格による電子反発の軽減や、拡張 π 共役骨格による分散力の増強、C-H結合の低減の相乗効果を実現することで、分子間空隙の最小化を目指している。また、中性状態と荷電状態双方の電子構造や構造特性を念頭においた分子設計により、非局在電子(軽い電子)・局在電子(重い電子)のそれぞれに適した分子骨格の創出に取り組んでいる。このような目標のもと深澤はこれまでに、かさ高い置換基を導入せずとも安定な反芳香族化合物の創製に成功し、これらの分子設計を基盤としながら窒素原子の活用により電子受容性をさらに高めることで、0.32 nm程度の近接積層をもつ分子系を実現している。また、C₆₀の部分構造を平坦化するという分子設計に基づき、多電子還元に対して突出した堅牢性をもつ π 共役炭化水素の創製を達成し、鎖内に高い電子移動度を示すことを領域内共同研究により解明した。これらの成果は、2023年5月現在、原著論文8報として結実している。

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までには何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにはどこまで研究が進展しているのか：

本計画研究の最終目的は、分子間空隙の極限的な縮小と電子局在性の制御を両立するために最適な新奇な π 電子系を創出し、新しい分子間共役である“X”-conjugationの実測・実証・概念の確立の礎とすることである。非ベンゼン系共役電子系や典型元素の特徴を生かした分子設計により、電子受容性骨格による電子反発の軽減や、拡張 π 共役骨格による分散力の増強、C-H結合の低減による積層構造の安定化という3つの相補的なアプローチの両立を図ることで、分子間空隙を最小化できる新奇分子骨格の創製を目指している。また、中性状態と荷電状態双方の電子構造や構造特性を念頭においた分子設計により、非局在電子(軽い電子)・局在電子(重い電子)のそれぞれに適した分子骨格の創出に取り組んでいる。申請当初の計画では、上述の分子設計戦略に基づき軽い電子・重い電子の極限を追求するための高密度共役系の基盤を創ることを中間評価実施時までの目標として掲げている。

中間評価実施時までには、既にかさ高い置換基を導入せずとも安定な反芳香族化合物や、多電子還元に対して堅牢性をもつ平坦な共役炭化水素など、高密度共役の実現に向けた π 電子系の基本骨格の開発が当初の目標に沿って着実に進展している。A01において当計画研究は、挑戦性の高い独創的な研究を展開する若手の独立研究グループとして位置付けられており、経験豊富な大型研究チーム(A01-1 忍久保・畠山・前田)の助言や支援を受けながら、領域の目標達成に向けて野心的な研究に取り組むことのできる体制が構築されている。また、標的化合物の合成の一部は、本領域独自の施策である**高密度共役大学院**の枠組みを活用して、研究協力者である大学院生を領域内外の共同研究先に派遣することで進めた。本計画研究の研究協力者である大学院生が、共同研究先に滞在して直接技術指導を受けることで、効果的な技術移転やノウハウの共有が可能となった。また、こうして得られた新奇 π 電子系の構造解析や物性解明において、領域内共同研究が進行中である。

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果：

交換反発力の軽減と、外周部のC-H結合の数の最小化を指向し、チオフェン縮環型1,4-ジアザペンタレン(TAP)の設計、合成を行った(図7)。本化合物は、反芳香族性をもつ非交互炭化水素ペンタレンのC=C結合の一部をC=N結合に置き換えた電子受容性骨格を有しており、剛直な四環式平面骨格の外周部にC-H結合を4つしかもたないため、高密度な積層に有利な特徴を備えている。実際に、結晶構造解析により、本化合物は一次元的な積層構造を形成しており、面間距離0.33 nmを下回る近接積層を実現できるこ

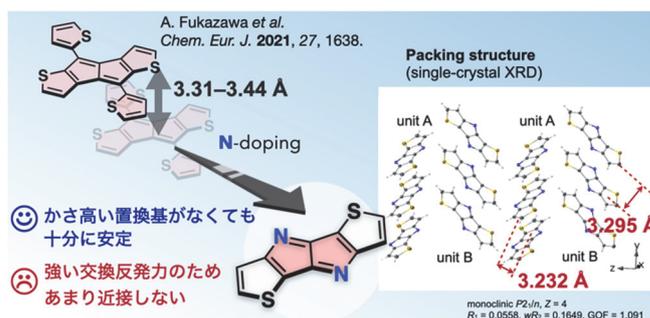


図7 交換反発の抑制による高密度化(Chem. Eur. J. 2021)

とを明らかにした。また、量子化学計算を用いて分子間相互作用エネルギーの内訳を検証した結果、近接した積層構造の形成には C=N 結合の導入による交換反発力の軽減が重要であることが確かめられた (Chem. Eur. J. 2021)。

フラーレンに比肩する電子受容性や多電子還元に対する安定性を、高密度集積に適した平坦な分子骨格で実現することを目指し、フラーレンの一次元部分構造に相当する π 共役オリゴマー「オリゴビンデニリデン」を設計した。逐次的なクロスカップリング反応を用いることで、ベンゼン縮環部位をもつペンタフルバレンの三量体までを効率よく合成することに成功した (図 8)。電気化学測定の結果、三量体は六段階の可逆な酸化還元過程を示し、少なくとも六電子還元体まで安定に存在し得ることが実験的に確認された。また、オリゴマーの結晶構造解析により、両末端に立体障害の小さなフェニル基をもつ誘導体は 0.34 nm を下回る近接積層構造を形成することを見出した。また、量子化学計算により、一電子還元体のラジカルアニオンにおいてはスピン・電子密度が主鎖方向にわたって非局在化し、結合交替も極めて小さくなることが示唆された。本研究では計画研究間となる A03 関との共同研究により、FP-TRMC 測定を用いてベンゼン縮環ペンタフルバレンオリゴマーの電荷輸送特性の評価を行った結果、これまでに得られたオリゴマーの中で最長の三量体が $0.06 \text{ cm}^2/\text{V s}$ という比較的大きな鎖内の電子移動度をもつことを明らかにした。また、一連のオリゴマーの過渡伝導度には明確な鎖長依存性が観測され、鎖長が短い単量体や二量体と比べて、三量体では一桁以上の過渡伝導度の向上が認められた。以上の結果から、長鎖のオリゴマーおよびポリマーは「軽い電子」を実現する上での優れた分子ワイヤであることが確かめられた (Nat. Commun. 2023)。

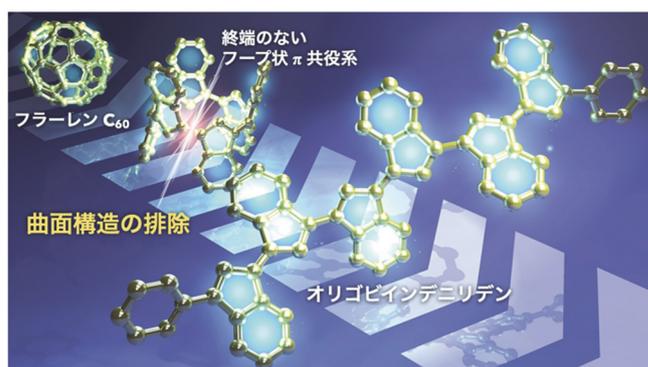


図 8 平坦な構造をもつフラーレン類似体の合成 (Nat. Commun. 2023)

上述のジベンゾペンタフルバレンは、 C_{60} よりも平面性が高い一方で、分子間の電子移動度が小さいことが問題であった。分子内の C-H 結合間の立体反発によりわずかにねじれた構造をもつことが原因と考えられ、より高密度に集積した構造を実現するためには、平面性の高い分子構造をもつ類似体の実現が望ましいと考えた。分子内立体反発の解消と分子間の交換反発の軽減が可能な新たな分子骨格として、インデノンアジンを基本骨格とする π 共役系を新たに設計し、その立体選択的合成に成功した (図 9)。結晶構造解析により、一連の化合物が平面性の高い構造をもつことに加え、置換基の立体障害の小さな誘導体では 0.34 nm を下回る近接積層構造を形成することを見出した (Chem. Eur. J. 2023)。また、これと相補的なアプローチにより、ビンデニリデンの環内の C=C 結合を C=N 結合に置き換えた化合物ジアザペンタフルバレンを新たに設計し、N-ヘテロ環状カルベンの二量化を鍵とした合成手法により得ることができた。

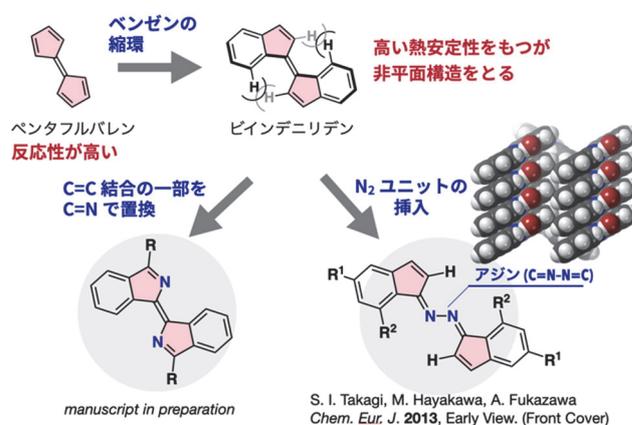


図 9 より平坦な構造に向けた分子骨格開発

また、計画研究—公募研究間では、A01 土戸 (公募)・茅原 (公募) との連携により、フープ状構造をもつ π 電子系の合成に取り組んでいる。また、A04 岸 (公募) とは、新奇 π 共役系の電子状態の解釈のための量子化学計算において強りに連携している。

なお、深澤は本領域の設立の約 1 年前に京都大学の教授に着任し、新たに研究室を主宰しはじめたばかりの若手 PI であるが、本研究領域の独自制度である**高密度共役フェロー**制度を活用することで博士研究員を雇用したほか、研究協力者の大学院生のうち 1 名を**高密度共役ジュニアフェロー**として領域研究に参画させ、共同研究との実質的な担い手として機能させることで、上記の研究を強りに遂行する体制をいち早く整えることが可能となった。

A02-1 高密度共役状態を生み出す分子間相互作用の最大化

研究代表者： 久保 孝史

研究分担者： 瀧宮 和男, 芥川 智行

<研究の進展及び成果の概要> 本研究：「高密度共役状態を生み出す分子間相互作用の最大化」では、不對電子間相互作用、静電相互作用、カルコゲン結合などの分子間相互作用を徹底的に活用することで、分子間空隙を極端に排除した高密度の分子集積状態を達成し、熱による分子の運動を極限まで抑制し制御することと、分子の波動関数を物質全体に広げることで、“分子”を超越した新しい電子状態“X-conjugation”を物質内に固定化することを目指した研究を展開している。久保は、不對電子間相互作用を用いた分子間空隙の極小化・固定化に取り組み、マルチラジカル性を有する新規分子の合成と物性評価、ならびに分子間相互作用を最大化する置換基を導入したラジカル種の合成を行ってきた。また芥川は、静電相互作用を用いた極小化・固定化に取り組み、 π 共役系分子にアニオン性のフェニルスルフォネート基を導入したジアニオン種を合成し、対カチオンの種類と原子半径をチューニングすることを行ってきた。さらに瀧宮は、カルコゲン結合によって分子同士を異常に接近させることに取り組み、カルコゲン原子を複数導入することによる積算的な分子間相互作用の確保を目指して、含カルコゲン π 共役系分子の合成を行ってきた。これらの研究展開を加速するため、計画・公募研究を含む A01・A02・A03・A04 との共同研究を実施し、分子間相互作用を最大化する手法の手がかりを得ている。これらの成果は、2023年5月現在、79報の原著論文として結実している。

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までには何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにはどこまで研究が進展しているのか：

「分子間相互作用の精密制御」を鍵に研究を展開する A02-1 では、分散力に始まり、静電力～共有結合力に至る、考えるすべての領域にわたるエネルギースケールの相互作用（＝破格に大きな相互作用のダイナミックレンジ）を自在に選択・配置・組み合わせることで分子間空隙を極小化させ、“X-conjugation”状態の創出と固定化の実現を目指している。

分子間空隙を極小化し、その状態を固定化するには、分子軌道の広がりや結晶中における分子同士の相対配置などが重要であることから、緻密な分子設計が要求される。領域研究開始以前の研究で、強い分子間相互作用に関する知見はある程度得られているものの、著しく接近した距離で π 平面同士を固定化するには不十分であることから、新たな分子設計指針に資する知見を得る必要があった。そこで、中間評価時までには、強い相互作用を生み出す基本分子骨格や、置換基の種類・位置・数などを多角的に検討し、有望な分子をいくつか選出することを目指した。

久保は、中性の π 共役系ラジカルであるフェナレニルラジカルに臭素原子を置換基として導入し、共有結合性相互作用とハロゲン結合の相乗効果で分子間に強い相互作用が生まれる可能性を検証した。また、ラジカルを分子内に2つ導入したビラジカロイド分子が、強い分子間相互作用による一次元積層体を形成する可能性も検証した。瀧宮は、分子内に位置選択的に導入したメチルカルコゲノ基がもたらす固体中における分子間相互作用の様式の変化により、結晶構造が劇的かつ系統的に変化することを見出した。この知見を種々の縮合多環芳香族化合物に適用するなかで、ピレンを母体としメチルチオ基を導入した場合に分子間での強い軌道相互作用を可能とする二次元 π 積層構造の結晶構造となり（図10）、その結果、 $30 \text{ cm}^2/\text{V s}$ を超える極めて高い電界効果移動度を実現した (*Adv. Mater.* 2021)。芥川は n 型有機半導体のアニオン部位を設計するとともに、対カチオンをアルカリ金属イオンおよび有機カチオンを用いて、そのサイズと形状を変化させることでキャリア輸送層の分子配列様式の制御を試みた。また、外部刺激によるキャリア輸送スイッチングを検証した。

このように A02-1 は、不對電子間相互作用、静電相互作用、カルコゲン結合、ハロゲン結合の活用が、高密度共役の形成に有効な手段であることを実験的に証明してきた。

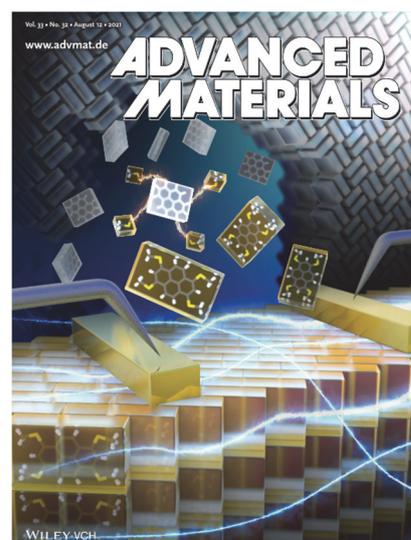


図10 理想的な二次元 π 積層構造の構築を可能とする置換基制御の概念 (*Adv. Mater.* 2021)

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果：

中間評価時までには A02-1 では、高密度共役状態を生み出す分子間相互作用の coarse チューニングを達成目標とした。

1) 不對電子間相互作用を用いた分子間空隙の極小化・固定化(久保)の研究項目では、マルチラジカル性が分子積層構造に与える影響を明らかにした(図 1 1) (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021). また、臭素原子を導入したフェナレニルラジカルを合成し、その積層構造とハロゲン結合の影響を明らかにした. これらの知見により、不對電子の分布様式とハロゲン原子の位置を制御することが、目標としている高密度共役状態を発現させるのに有効な手段であることが分かった. 公募研究との連携については、A02 齊藤(公募)との共同研究が実施され、大きな構造ひずみに誘発されるジラジカル性が、結晶の光学特性に与える影響を明らかにすることができた(*Chem. Eur. J.* 2021).

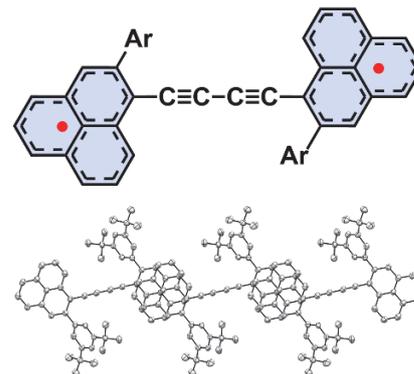


図 1 1 ジラジカル種が形成する一次元鎖(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)

2) カルコゲン結合を用いた分子間空隙の極小化・固定化(瀧宮)の研究項目では、メチルカルコゲノ基を有する一連の有機半導体を系統的に開発しており、カルコゲン原子を変化させてもその特徴的な結晶構造が維持されることを明らかにした(*Chem. Mater.* 2021). 一方、カルコゲン原子により、結晶中での分子の相対位置が僅かに異なるため、移動度が大きく変化することも分かった. この差異を電子構造の観点から明らかにするため、メトキシ基、メチルチオ基、及びメチルセレノ基を有する一連の化合物に関して、A03 関との共同研究が実施されており、移動度の異方性も含め評価し、さらに動的なディスオーダーの影響を明らかにする取り組みが進行している。

3) 静電相互作用を用いた分子間空隙の極小化・固定化(芥川)の研究項目では、アニオン性の n 型有機半導体材料 BSNDI および PCNDI をさまざまなカチオンと組み合わせた一連の塩を作成し(図 1 2), その結晶構造と物性の評価を行った(*J. Am. Chem. Soc.* 2021). 静電相互作用に起因する高い熱的安定性が確認され、その結晶構造は電子輸送を担う二次元的な NDI 層とカチオン-アニオンネットワーク層の交互配列様式から構築されていた. クーロン相互作用で作られた堅い結晶格子を反映し、高い結晶性を保持した状態で H₂O の可逆な吸脱着過程が観測され、それに対応した伝導層内の分子配列様式の変化とキャリア輸送特特性のスイッチングが実現できた。

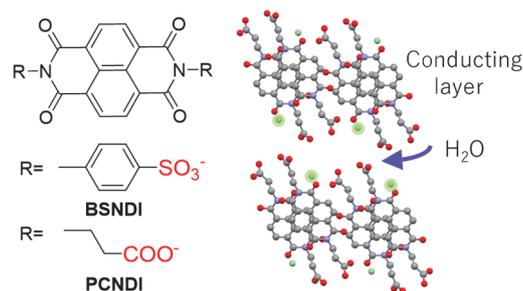


図 1 2 アニオン性有機半導体の H₂O 吸着と伝導層の変調(*J. Am. Chem. Soc.* 2021)

A02-2 直交型分散力を用いた分子間高密度共役の実現

研究代表者： 酒巻 大輔

研究分担者： 春田 直毅, 清水 大貴

<研究の進展及び成果の概要> 本研究：「直交型分散力を用いた分子間高密度共役の実現」では、分散力を駆動力として π 共役系分子を高密度集積する汎用的手法の開拓を目指している。「最も普遍的」であるが「最も弱い」相互作用である分散力を「最も効果的」に効かせるための分子設計指針を確立し、分散力によって共有結合に匹敵するエネルギー利得と熱揺らぎの抑制が可能であることを実証する研究を展開している。酒巻は含窒素平面 π 共役系を直交して連結した独自の分子構造を基盤として、これら的高密度集積化とその電子的性質について、計画・公募研究を含むA01・A02・A03・A04との共同研究を展開してきた。清水は独自の分子設計に基づいて新規非平面 π 共役系を構築し、その集積化に取り組んできた。また、分子間相互作用の精密計算や開殻電子系の計測・評価技術を生かしてA1・A02・A03・A04との共同研究を展開してきた。春田は理論化学的手法を用い、有機物及び無機物の高密度集積体の発光メカニズムの解明に取り組んだ。これらの成果は、2023年5月現在、13報の原著論文として公開するに至っている。

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までには何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにはどこまで研究が進展しているのか：

直交型分散力による分子間高密度共役を目指す本研究の重要なモチーフとして、フタロシアニン二量体の外周部に構築された環状 π スタックがある。領域設定期間内の目的として、X線単結晶構造解析による環状 π スタックの構造の可視化と構造情報の取得、および環状 π スタックにおける電荷・スピンの振る舞いの解明がある。現時点までに、フタロシアニン外周に置換した含窒素平面 π 共役系の側鎖をスクリーニングする事により、フタロシアニン二量体の良好な単結晶を作成し、単結晶X線解析による環状 π スタックの可視化に成功した(詳細は後述)。また、フタロシアニン単量体と二量体の過渡吸収分光測定により、励起状態において環状 π スタックが関与すると思われる興味深い物性が得られている。さらに本研究では、直交する π 平面を利用した分子間共役というコンセプトの一般化のために、フタロシアニン系以外での概念実証を目指している。その一例として、酒巻はアザアセン二分子が直交して連結した二量体を鍵骨格とした系についても研究を進めている。直交したアザアセン二量体は分子内縮環によって2つのらせん構造を有するダブルヘリセンへと容易に変換可能であることをすでに見出している。このダブルヘリセンは酸化によって安定なラジカルカチオンを与えるため、非常に稀なキラル電荷移動錯体としてその物性に興味を持たれる。すでに多様なダブルヘリセンのラジカルカチオン塩の単離に成功しており、その物性に関してA02・A03・A04との共同研究が進行中である。

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果：

酒巻らはこれまでに、外周部に平面 π 骨格であるジアザペンタセン8枚をピラー状に置換したフタロシアニンが、二分子間でピラーを相互に貫入させることで極めて強固な二量体を形成することを見出している。その後の検討により、側鎖のヘキシル基を変更することで二量体の良質な単結晶の作成に成功し、X線解析によってフタロシアニン外周部の環状 π スタックを可視化することができた(図13)。また、A01池田(公募)と協力し、単量体および二量体の溶液の過渡吸収測定を行った。単量体においては観測時間内で明確な過渡吸収信号が観測されなかった。これは単量体においては観測時間より早くに励起状態が失活していることを意味する。一方、二量体では450 nmに過渡吸収(半減期1.5 μ s)および650 nmに吸収のブリーチング(半減期1.2 μ s)が見られた。空気飽和した溶液も同様のスペクトルを与えたことから、二量体における過渡種は励起三重項状態ではなく電荷分離状態と考えられる。DFT計算より二量体のHOMOは外周部の環状 π スタックに非局在化し、LUMOが中央のフタロシアニン部位に存在するこ

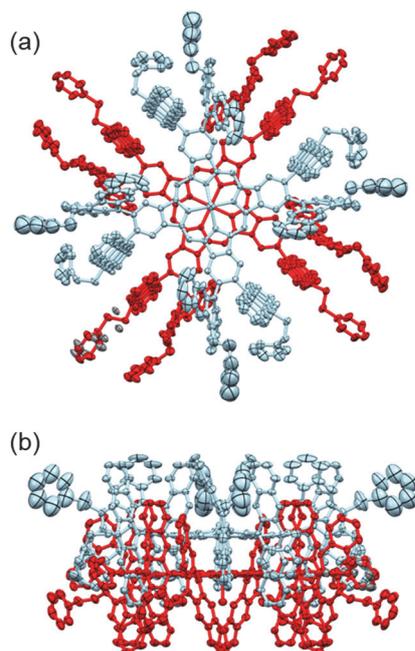


図13 外周部に環状 π スタックを有するフタロシアニン二量体の結晶構造

とから、二量体の励起状態では環状 π スタック内を正電荷が非局在化することで電荷分離状態が長寿命化していることが示唆された。

また、酒巻は直交した含窒素アセン二量体を前駆体として多様なダブルヘテロヘリセンを合成し、これら及びその電荷移動錯体の構造・物性解明に取り組んだ。これらの電荷移動錯体は電荷・磁性に加えキラリティを有するため、その物性には興味もたれる。そこで、ダブルヘテロヘリセンのラジカルカチオン塩に関して、構造および物性が光学分割の有無および対イオンの種類によってどのように影響されるかを検討した。二分子のベンゾフェノキサジンが縮環したダブルヘテロヘリセンのラセミ体およびキララル体について、様々なアニオンとの組み合わせのラジカルカチオン塩を作製した。X 線結晶構造解析の結果、カウンターアニオンとして SbF_6^- アニオンを用いた場合はラセミ体、キララル体ともに結晶中で π スタックカラムが見られなかったのに対し、 NTf_2^- アニオンを用いた場合はラセミ体、キララル体ともに一次元カラム状 π スタックが形成された (図 1 4)。また、このラジカルカチオン塩は昇温すると分解することなく融解することを見出し、A02 鈴木 (公募) との協力により融解状態における電子吸収スペクトルおよび電子スピン共鳴測定をおこなった (*J. Phys. Chem. Lett.* 2021)。

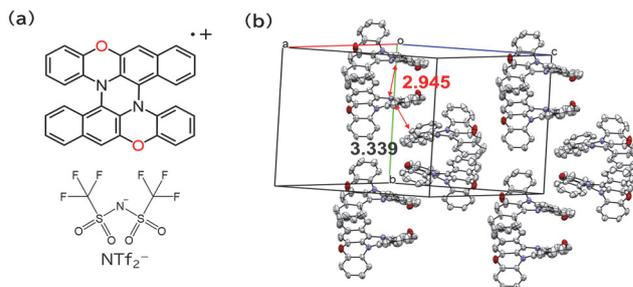


図 1 4 (a) ベンゾフェノキサジン 2 分子からなるダブルヘテロヘリセンラジカルカチオン塩および (b) そのキララル体の結晶構造 (*J. Phys. Chem. Lett.* 2021)

春田は、水素結合部位として尿素を導入したナフタレン誘導体が形成する超分子錯体の発光メカニズムの解明に理論化学の観点から取り組んだ。尿素置換ナフタレン誘導体に酢酸イオンを加えると、固相中においてアニオン性錯体を形成し、大きく分子構造が変化する。これにより、スタッキング時に遷移双極子モーメントが増大し、強い凝集誘起発光を示すことを理論的に明らかにした (図 1 5 左)。また、無機ガラス中に銀イオンをドーピングした際、3 価の銀イオンが生成し、周囲のリソ酸イオンとクラスターを形成することで、 $d-d$ 遷移に由来する発光を示すことが分かった。さらに、外力条件下での高密度集積体の化学反応を指すメカノケミカル反応の理論の構築にも取り組んだ。ボールミリングにより、ジフェニルフルベンとマレイミドの Diels-Alder 反応を進行させると、通常の溶媒中での熱的条件下よりも立体選択性が向上する。外力により、反応分子が反応モードと直交する方向に変形することで、反応経路ごとに活性化障壁が変化することが原因であると分かった (図 1 5 右) (*Commun. Chem.* 2021)。他にも、化学反応の同位体効果は分子のどの領域を同位体置換するかによって異なるが、最も効果的な置換部位を予測するための理論を構築した。また、酒巻が合成したヘテロヘリセンの強い室温リン光の原因について、スピン軌道相互作用の大きさから説明した。

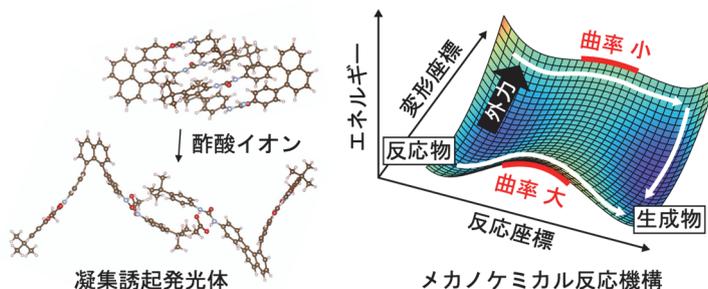


図 1 5 凝集誘起発光とメカノケミカル反応 (*Commun. Chem.* 2021)

清水は、平面芳香族化合物の二箇所のペリ位に七員環構造を縮環する独自の分子設計に基づいた新規含ヘテロ原子導入多環芳香族化合物群を合成した。単結晶 X 線結晶解析により、これらが有機化合物中で最大級にねじれた構造を有することを明らかにした。また、チエノピリダジンに七員環を縮環した分子は一次元的なカラムナースタッキング構造を形成し、スタック方向に極性を持つことが明らかになった。一方、ピロロピリダジンに七員環を縮環した分子は二次元的な brick-work パッキング構造を形成した (図 1 6)。理論計算により、この化合物が分散力に加えて特異な lone-pair/ π 相互作用によって集合した超分子構造体を形成することを見出した (*J. Org. Chem.* 2022)。

清水は、平面芳香族化合物の二箇所のペリ位に七員環構造を縮環する独自の分子設計に基づいた新規含ヘテロ原子導入多環芳香族化合物群を合成した。単結晶 X 線結晶解析により、これらが有機化合物中で最大級にねじれた構造を有することを明らかにした。また、チエノピリダジンに七員環を縮環した分子は一次元的なカラムナースタッキング構造を形成し、スタック方向に極性を持つことが明らかになった。一方、ピロロピリダジンに七員環を縮環した分子は二次元的な brick-work パッキング構造を形成した (図 1 6)。理論計算により、この化合物が分散力に加えて特異な lone-pair/ π 相互作用によって集合した超分子構造体を形成することを見出した (*J. Org. Chem.* 2022)。

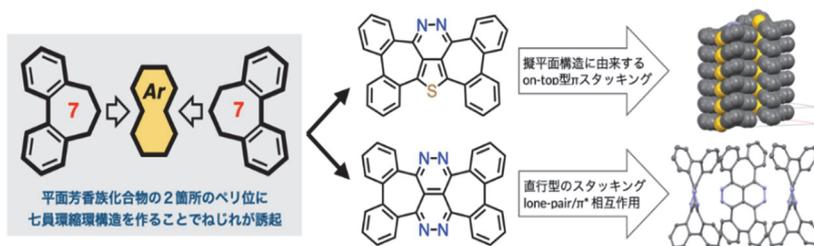


図 1 6 2 つの七員環を縮環したヘテロ原子導入多環芳香族化合物の分子構造とスタッキング構造 (*J. Org. Chem.* 2022)

A03-1 先端計測技術を用いた高密度共役分子集積体の物性解明

研究代表者： 竹延大志

研究分担者： 熊井 玲児, 関 修平, 福井 識人

<研究の進展及び成果の概要> 本研究：「先端計測技術を用いた高密度共役分子集積体の物性解明」では、「測定」が科学の基礎であることに立ち返り、「X-conjugation は、いかにして検証・確立されるか？」を核心的な問いとし、最先端の機能物性科学的評価手法と平衡・非平衡を問わない圧力を用いた構造制御技術により「X-conjugation」の学理の確立と普遍化をめざした研究を展開している。竹延は、独自技術である電解質を用いた超高密度キャリアドーピング ($> 10^{14}/\text{cm}^2$) を様々な物性測定・圧力印加手法と組み合わせ、計画・公募研究を含む A01・A02・A03・A04 との共同研究を展開してきた。加えて、領域内共同研究の柱となるカンタムデザイン社製・物理特性測定システム (PPMS) の立ち上げ・高度化に取り組んできた。熊井は、放射光あるいは電子線を用いた精密構造解析および分子間の電子密度分布を含む超精密構造解析技術を用いて、A01・A02・A03・A04 との共同研究を展開してきた。関は、独自技術である非接触時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定法を用いて、計画・公募研究を含む A01・A02・A03・A04 との共同研究を展開し、高密度共役状態と熱・圧力を含む示強因子による構造揺らぎの相関に関する研究を展開してきた。福井は、合成化学者の立場から領域内の共同研究を加速させるという立場のもと、放射光 X 線回折による積層反芳香族分子間の電子密度解析の実現をはじめとして、A01・A02・A04 と幅広く共同研究を実施した。これらの成果は、2023 年 5 月現在、80 報を超える原著論文として結実している。

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までに何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにどこまで研究が進展しているのか：

「先端計測技術」を鍵に研究を展開する A03 では、それぞれの得意とする計測技術を核にした Pier-to-Pier 型の連携のみでなく、計測・素子形成技術の組み合わせによる複合型分析技術の深化においても協業を進めてきた。中間評価時までに、竹延・熊井による可撓性基板を用いた構造変調・伝導相関評価技術、竹延・関による規則性集積構造内迅速異方伝導計測、熊井・関による超高压力下集積構造変調・伝導相関評価技術など、世界的にも唯一無二である解析法をキラー計測技術として構築することを目標として挙げている。これをもとに、領域設定期間中に、光電子素子形成・評価 (竹延・福井)、環境制御下超微細構造評価 (熊井)、超高スループット電子伝導・スピン輸送複合評価 (関) を核に、全ての Only One 計測評価技術と構造制御技術を組み合わせ「高次複合解析法」の最適展開を行い、新しい分子間共役である「X-conjugation」の実測・実証・概念確立を目指している。

中間評価実施時までに、名古屋大学・京都大学・高エネルギー加速器研究機構を高密度共役物性評価拠点として整備し、名古屋大学ではカンタムデザイン社製・物理特性測定システム (PPMS) を核とした共同研究体制を、京都大学では独自開発の円偏光励起時間分解マイクロ波分光システムをはじめとした共同研究体制を、高エネルギー加速器研究機構では放射光 X 線を用いた超精密構造解析のための測定系および解析系の高度化を順次実施し、これらを用いた高密度共役の可視化システムを構築済みである。

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果：

1) 光電子素子形成・評価 (竹延・福井)：本研究項目では(1) キャリア伝導・光・熱・磁気物性の解明：完全嫌気下における伝導・光・熱・磁気物性の評価に加えて、低温プローバーや領域内共通装置として導入する物理特性測定システムにより、伝導・熱特性の温度・磁場・歪みに対する依存性の解明と、(2) 電気化学・電気二重層トランジスタを用いた超高密度キャリア蓄積：電解質の凝固点近傍における精密な温度制御により、酸化還元反応を限界まで抑えたゲート電圧印加による超高密度キャリア蓄積を実現し、蓄積されたキャリア密度を分光学的手法・静電容量測定・ホール効果測定による解明に関する、二項目の研究を進めてきた。A01 忍久保・畠山・深澤, A02 瀧宮, A03 関・熊井・福井・吉田 (公募), A04 福島・須田・庄子・田中との共同研究を推進中であり、共同研究を含めた竹延・福井らの成果はすでに 36 報の原著論文として発表され、特に電気化学・電

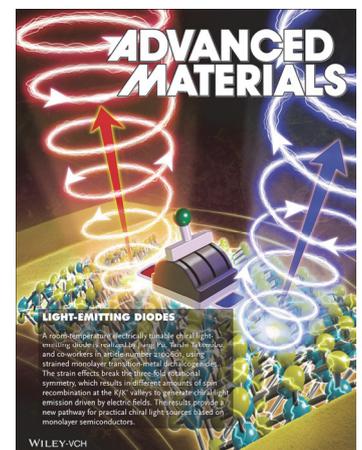


図 17 電場によるスイッチングが可能な円偏光発光素子の概念(Adv. Mater. 2021)

気二重層トランジスタを用いたキャリア蓄積の超高密度化や歪導入との複合化などにおいて測定技術の高度化に成功している。この結果，“X”-conjugation 状態へのアプローチである「限界まで電子を詰め込む」「限界まで分子を近接させる」への手法を構築しつつある。限界まで電子を詰め込んだ pn 接合を実現した素子では、室温において電場によりスイッチングが可能な円偏光発光素子を実現している（図 17）（*Adv. Mater.* 2021）。計画研究間となる A01 畠山と竹延の連携では、畠山らが開発した分子を電解質ドーピングにより pn 接合を形成させた電気化学発光セルに適用し、極めて色純度に優れた青色発光素子の作製に成功した。A04 田中と福井の連携では ESR を用いた新規有機磁性体の電子構造の評価を行なった。計画一公募研究間となる A03 吉田との連携では、一軸配向させた高分子薄膜と電解質を用いたドーピング技術を組み合わせ、限界まで電子を詰め込んだ高分子薄膜の光電子分光による物性解明に取り組中である。

2) 環境制御下超微細構造評価 (熊井) : 本研究項目では、高密度共役の可視化および、内部構造の微細な変調から物性発現の起源を明らかにするために、放射光あるいは電子線を用いた構造解析、回折実験を遂行し、有機半導体の内部構造と材料特性の関係に関する成果を中心に 3 報の原著論文を発表した。“X”-conjugation 状態の解明に不可欠な分子間電子密度の可視化には、A01 忍久保、A03 福井との共同研究によって取り組んでおり、得られた回折データから十分な精度での測定が可能であると考えられ、より詳細な解析を進めている。また、A01 忍久保、A03 福井との連携では、X 線吸収分光による局所構造の解明(*J. Am. Chem. Soc.* 2023)も行なった。放射光マイクロビームや電子線回折を用いることで、微小な結晶を用いた構造解析の体制を構築し、A01 久保、A04 福島・庄子らによって新規に合成された試料の分子構造および分子配列を明らかにした。また、極低温における有機導体の電子状態を解明するため、A04 佐々木 (公募) との共同研究に取り組み中である。

3) 超高スループット電子伝導・スピン輸送複合評価 (関) : 本研究項目は、2020 年度の研究開始時から“X”-conjugation を志向した物質評価における鍵技術として領域内計画研究との連携が進められてきた。A01 忍久保・前田・深澤、田中 (公募)、A02 久保・瀧宮・芥川、灰野 (公募)、久木 (公募)、A03 竹延・熊井・福井・木保 (公募)、A04 福島・竹内・須田・北尾 (公募) との共同研究は、すでに 21 報の原著論文として発表され、特にファンデルワールスコンタクトを十分に短縮する電子共役系の接近：“X”-conjugation 状態での分子間電子共役に伴う電子輸送現象の定量評価をもとに、温度に代表される熱力学支配因子による構造揺らぎと分子間相互作用～電子輸送能の相関解析が進められている。計画研究間となる A01 忍久保との連携では、反芳香族性ノルコロール分子間の一次元超分子構造の形成とその熱力学的崩壊過程を、直接分子間電子共役構造中の電子非局在性・輸送性の定量評価により観測することに成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)。A02 芥川との連携では、二次元稠密構造を形成する NDI 分子の面内構造を、空間的に層状に分離した水素結合多点ネットワークにより安定化することによって、面内の電子輸送性のゆらぎに対する冗長性が担保できること、またキャリアに対する静電相互作用の最小化・ゆらぎの抑制に対する層間分離ユニットによるエントロピー制御の可能性を同時に見出すことに成功した (*J. Am. Chem. Soc.* 2021)。A04 須田との連携では、層間にキラル分子を挿入した MoS₂ によるスピン偏極電流を用いて、水の電気分解反応を制御できることを明らかにした (*Adv. Sci.* 2022)。計画一公募研究間となる A02 田中との連携では、新規開発した窒素ドーピングピラシレンが 0.33 nm を切る面間距離を達成し、100 meV 程度の高い重なり積分値により優れた正孔移動度を示すことを明らかにした (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2022)。

この結果，“X”-conjugation 状態への接近において、電子状態密度の特異点を見出しつつある。冒頭の図 3 に示したように、本領域の目標でもある 0.30 nm 以下の共役系近接による構造特異点の実験的検証に加え、この構造揺らぎ—電子輸送性の相関の一般性から外れる物質群を見出しつつある。1) 反転対称性の破れた分子凝集構造 (図 18) (*Nat. Commun.* 2021)、2) 規則性構造体の空間制御(*Nat. Commun.* 2022, *Nat. Mater.* 2023)がその一例でもあり、例えば後者を利用した空間内の共役分子稠密充填として、A04 北尾 (公募) との連携により最長共役アセン構造の具現化(*Nat. Synth.* 2023)などを報告している。

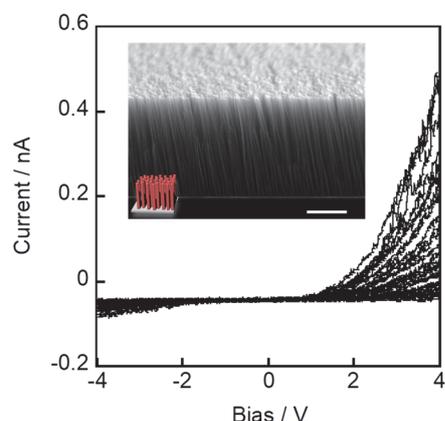


図 18 超微細空間内反応制御により形成された稠密 C₆₀ ナノ構造とそのヘテロ接合による整流特性(*Nat. Commun.* 2021)

A04-1 高度に組織化された高密度共役分子集積体の光・電子機能

研究代表者： 松田 建児

研究分担者： 福島 孝典, 渡邊 峻一郎, 竹内 正之

<研究の進展及び成果の概要> 本研究：「高度に組織化された高密度共役分子集積体の光・電子機能」では、「空間を電子で埋める(=“X”-conjugation 状態)” ことによるエネルギー利得はどこまでいくか？」を核心的な問いとして、このエネルギー利得を戦略的に電子状態設計にどう生かすかを意識しつつ、①分子性物質の表面・界面における電子・光機能はどこまで到達可能か？、②平衡・非平衡を問わず“X”-conjugation 状態を固定化するための方法は？、③“X”-conjugation 状態の潜在機能を“見る”ための方法は？について追及する。松田は、高密度共役分子集積体の光・電子・スピン機能、福島は、高密度共役分子二次元集積体の構築と機能探索、渡邊は、自発形成される高密度共役分子集積体における電子機能、竹内は、高密度共役分子集積体の協同的組織化について、公募班とも連携しつつ研究を展開した。

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までには何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにはどこまで研究が進展しているのか：

本研究計画の目的は、二次元高密度共役状態を創り出すための分子集積化法を開発し、分子集合体形成に適用し、新しい機能を具現化することである。協同的二次元組織化、二次元大面積稠密集積化、リビング超分子重合など研究代表者・研究分担者の持つ最先端の表面・界面における二次元集合体形成技術を用いて、分子を稠密に配列し、空隙を最小化し、電子を高密度に詰め込み、新しい機能の発現を目指すのが本研究課題のミッションである。具体的には、1) 核形成プロセスと伸長プロセスを制御することによる表面・界面での協同的高密度組織化、二次元大面積稠密集積化、2) 疎水効果による水を媒体とした分子凝集におけるソフトな高密度共役分子集積体の光・電子機能、3) 表面・界面における高密度集積体と電子機能をターゲットとする。

中間評価実施時までには、それぞれの項目について研究が進展した。具体的には、開殻分子ワイヤの二次元配列のSTM測定によるコンダクタンス評価、ずり変形による積み重ねたお椀型分子の集団的屈曲運動、高密度のキャリア注入による有機半導体の絶縁体-金属転移の観測、分子内で π スタックにより積層したマルチデッカー型NDIオリゴマーの合成と評価、などの成果を得た。今後は公募研究との連携も視野に入れて研究を展開する予定である。

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果：

1) 高密度共役分子集積体の光・電子・スピン機能(松田)：開殻性が分子コンダクタンスに与える影響を調べるために、イミノニトロキンドおよびメチル基を持つ4-(biphenyl-4-yl)pyridineを、異なる鎖長の側鎖をもつポルフィリンテンプレートにそれぞれ配位させた分子C30-Rh-IN, C22-Rh-Meを合成し(図19)、固液界面で定電流モードSTM測定を行い、分子コンダクタンスの評価を行った結果、開殻性は分子コンダクタンスを増加させることが分かった(*Chem. Eur. J.* 2022)。

また、優れたキラル光学特性を示すヘリセン誘導体を目指し、磁気遷移が大きくかつ部分的に電気許容となるような遷移を示す[7]ヘリセン誘導体**1**を合成し、高い蛍光量子収率と高い円偏光発光非対称因子の両立を達成した(*J. Phys. Chem. Lett.* 2021)。

π 拡張ヘリセン**2**を合成し、その光化学挙動について調べた。 π 拡張ヘリセンは、フェナントレンサブユニット間の大きな軌道相互作用に由来して長い有効共役長を持つこと、低い円錐交差を持つことに由来して励起状態が超高速に失活することが明らかとなり、これは π 拡張ヘリセンのinner rimがオレフィン構造を取っていることと密接に関連していることが示唆された(*Nat. Commun.* 2022)。

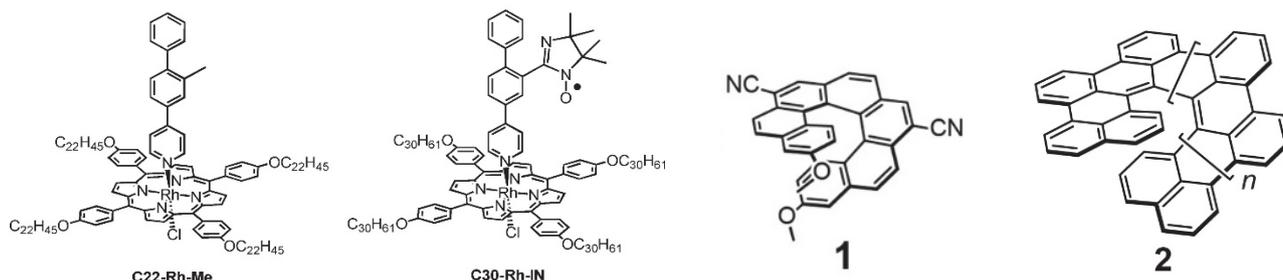


図19 閉・開殻分子ワイヤ(*Chem. Eur. J.* 2022), 発光性・ π 拡張ヘリセン(*J. Phys. Chem. Lett.* 2021, *Nat. Commun.* 2022)

2) 高密度共役分子二次元集積体の構築と機能探索 (福島): 固体基板に、構成分子同士が強く相関する高密度集積化を実現し、力学などの外部刺激印加時の非平衡状態での分子の集団運動特性を探索した。側鎖にセミフルオロアルキルを導入したトリフェニレン誘導体を合成し、基板上での集合化挙動を調べた。この分子は中間相としてヘキサゴナルカラムナー相を発見し、大面積でホメオトロピック配向性を示すことが分かった。液晶相で一軸方向の力学刺激(ずり変形)を印加すると、ホメオトロピックからホモジニアス配向(カラム軸が基板表面に平行に並んだ状態)へと二次元の構造相関を保ちつつ集団的に配向変化し、この状態は加熱溶融しない限りメモリされることを見出した(*Chem. Sci.* 2022)。

さらに、お椀型 π 共役分子であるスマネンをコアとし、アルキルエステル鎖を置換した誘導体を設計した。お椀型分子では、積み重ねたティーカップを上から動かしたときに見られる屈曲運動が可能であることが理論的に予測され、実際このような屈曲が集団的に起こることが見出され(図20)、上下左右に強く構造相関したお椀型 π 共役分子系に独特の運動性を明らかにした(*Sci. Adv.* 2023)。この運動では、トリフェニレン系のように集合体全体の配向変化が一気に起こるのではなく、一軸方向へのずり変形の大きさに連動して連続的に起こる。いわば、前者をデジタル的とするなら後者はアナログ的であり、お椀型 π 共役骨格の構造特性に応じた振る舞いを明確に示している。

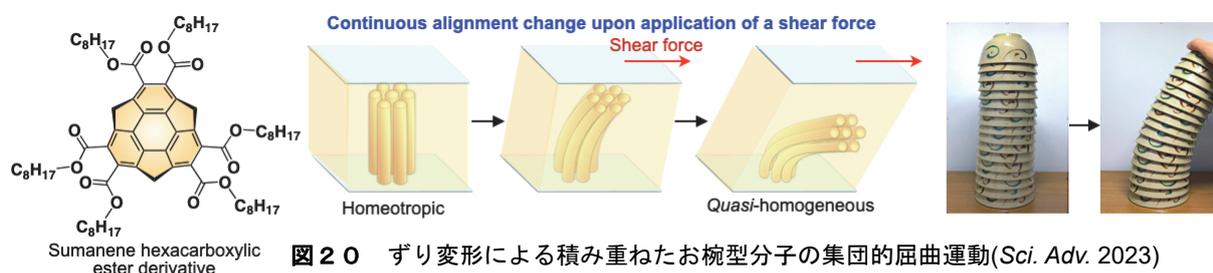


図20 ずり変形による積み重ねたお椀型分子の集団的屈曲運動(*Sci. Adv.* 2023)

3) 自発形成される高密度共役分子集積体における電子機能(渡邊): 不純物のない絶縁性の固体物質に電子や正孔を高密度に注入することで、電気を流さない絶縁体から電気を流す金属へと変化する。この絶縁体-金属転移(Insulator-Metal Transition; IMT)は固体物質における電子相転移であり、電子相関を無視した場合のバンド伝導電子系において当然の帰結であるといえる。本研究で、わずかな欠陥もなく、薄膜中の分子層数までも精密に制御されている高品質なヘテロアセン有機半導体単結晶薄膜表面を用いて、四分子あたり一電荷に相当する高密度のキャリアを注入することにより、抵抗率が温度降下に伴い減少する金属的な伝導が観測され、有機半導体の IMT を初めて実験的に観測することに成功した(図21)。このとき、電子は層状分子の一分子層厚みのみに電荷が閉じ込められており、結果として二次元ホールガスが形成されていることも明らかとなった(*Nat. Mater.* 2021)。

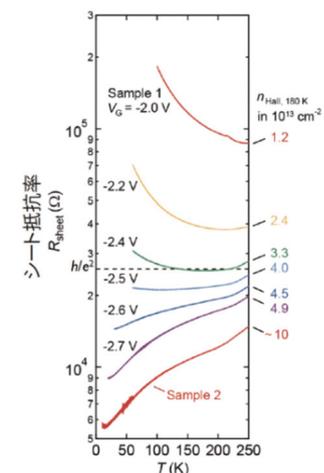


図21 シート抵抗率の温度依存性(*Nat. Mater.* 2021)

4) 高密度共役分子集積体の協同的組織化(竹内): ナフタレンジイミド(NDI)ユニットが分子内で π スタックを駆動力として積層したコンフォメーション的に柔軟なマルチデッカー型 NDI, 二量体から五量体(2NDI-5NDI)を合成した。X線結晶構造解析の結果、二量体では NDI が互いに重なり合う all-syn, 五量体では all-anti の NDI 配向が存在し、スリップした NDI 配列全体に短~長距離の π - π 相互作用があることが示唆された。さらに、長距離 π スタック構造の酸化還元特性を明らかにするために、系統的な電気化学的測定を行ったところ、5NDI では、比較的小さな電位窓(約 0.8 V) で十電子の可逆的な還元過程を示す有機分子系では珍しい例であることを明らかにした(図22)。特定の電子的性質を持つ構造制御が可能なマルチデッカー π スタックの設計として、本分子設計が有効であることを示している(*J. Am. Chem. Soc.* 2021)。

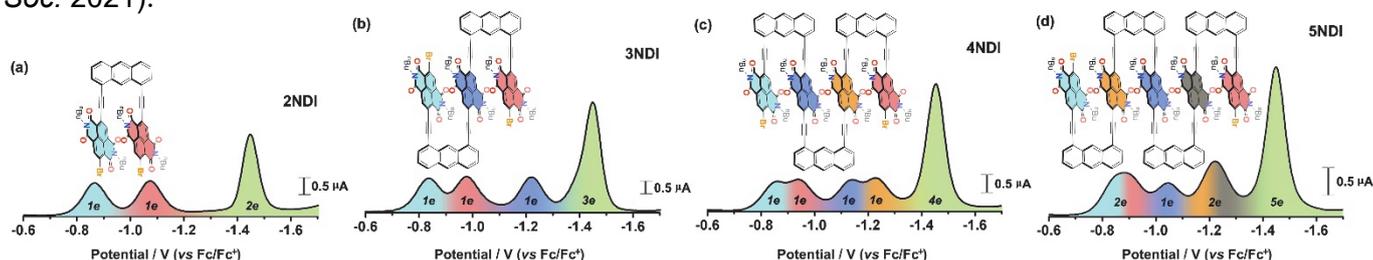


図22 2NDI-5NDI の微分パルスボルタモグラム(*J. Am. Chem. Soc.* 2021)

A04-2 高密度共役分子集積体における多重極限環境下電子物性の開拓

研究代表者： 橋本 顕一郎

研究分担者： 庄子 良晃, 水上 雄太

<研究の進展及び成果の概要> 本研究:「高密度共役分子集積体における多重極限環境下電子物性の開拓」では、「空間を電子で埋める(=“X”-conjugation 状態)”ことによるエネルギー利得はどこまでいくか？」を核心的な問いとして、自発的に最も安定な状態を見つけ出そうとする電子集団がエネルギー的に拮抗・競合したフラストレート状態に置かれたとき、果たしてどのような応答を示すのかという問題を追求し、その先にある電子系の創発現象を探索している。橋本は、極低温・超高圧・強磁場環境下における電子物性測定を通じて、フラストレーションを内包した高密度共役物質を対象に、量子多体効果がもたらす様々な電子凝縮相(超伝導・磁性・誘電性)の探索とその素励起の検出を試みた。庄子は、空軌道を電子収容空間として捉え、これを高密度に集積化するアプローチに基づき、新たな高密度共役システムの開拓に取り組むとともに、高密度共役電子系の物性変調および高機能化に関する研究を行った。水上は、フラストレーション下に置かれた電子集団が示す熱力学応答を探るため、超精密比熱測定系を極低温・高磁場環境下で実現し、サブナノジュールの極限分解能を持つ熱力学量測定システムを構築した。

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までには何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにはどこまで研究が進展しているのか：

「フラストレーション」を鍵に研究を展開する A04-2 では、極限環境下物性測定を得意とする橋本が、有機合成化学を専門とする庄子と熱力学量測定を専門とする水上と密接な連携をはかり、電子の高密度集積化とフラストレーションに起因した電子多体効果がもたらす未踏電子機能の探索・実現を目指した研究を進めている。本研究計画では、領域設定期間内に、高密度共役電子の遍歴化(超伝導)と局在化(磁性・誘電性)の実現、フラストレート相競合による巨大物性応答の探索、人工フラストレート高密度集積体の機能創出などを目指した研究を行い、従来の共役電子系の学術を変革することを研究目標として掲げている。本研究計画では、中間評価実施時までには、極限環境下物性測定技術の高度化と独自の物質設計コンセプトを軸に、フラストレートスピン・電荷系の徹底的理解、空軌道を活用した新たな高密度共役システムの創製、サブナノジュール極限分解能を持つ超高感度熱力学量測定システムの構築を研究目標としている。

本研究計画では、中間評価実施時までには、高密度金属有機構造体物質における強相関超伝導発現機構の解明、幾何学的フラストレーションをもつ三角格子高密度分子性物質における電荷ガラス機構の解明、様々なモードでホウ素空軌道が集積化した新規分子モチーフの開発を通じた新機能創出、超高感度比熱測定によるキタエフスピン液体物質におけるマヨラナギャップの観測などの成果を上げている。

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果：

1) フラストレートスピン・電荷系の徹底的理解 (橋本) : (i) スピンフラストレーションを内包した高密度共役物質として、二次元完全カゴメ格子をもつ金属有機構造体 $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{S}_6)]_n$ (Cu-BHT)において (図 23), 非従来型の強相関超伝導が実現していることを明らかにした(*Sci. Adv.* 2021). これは、Cu-BHT の銅イオンがもつ $S = 1/2$ スピンがカゴメ格子の幾何学的フラストレーション効果により秩序化せずに融解し、その結果、非従来型超伝導が実現している可能性を示している。Cu-BHT は通常の MOF 物質に比べ

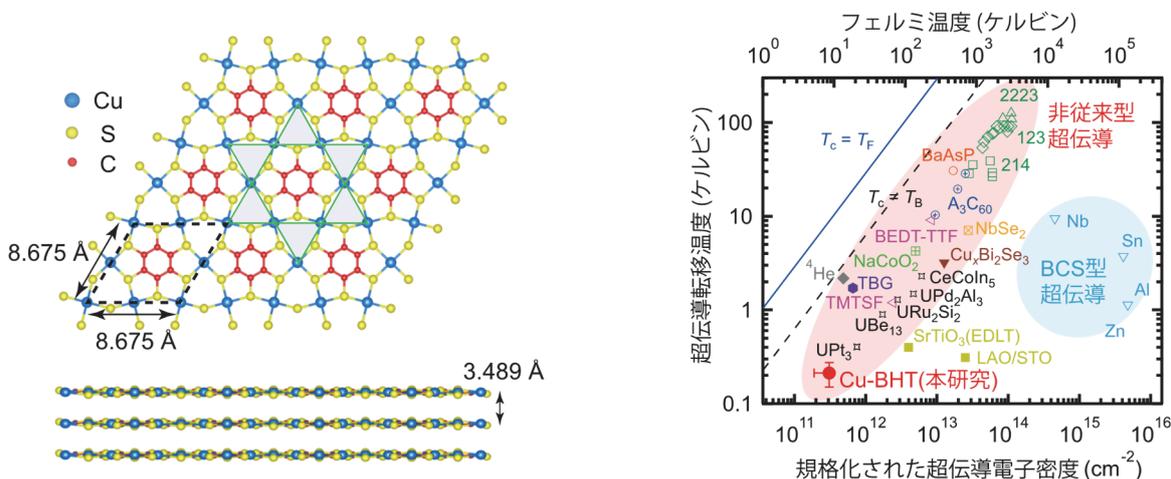


図 23 Cu-BHT の結晶構造 (左) と超伝導転移温度とフェルミ温度の関係 (右) (*Sci. Adv.* 2021).

て空隙が小さく、まさに「空隙を電子で埋める」物質設計戦略により、局在電子（磁気秩序）が遍歴電子（超伝導）へと変貌できる可能性を示している。(ii) 電荷フラストレーション系の研究では、A04 須田や A04 佐々木（公募）との協働により、三角格子フラストレーションをもつ BEDT-TTF 系の電荷ガラス物質において、BEDT-TTF 分子の末端エチレン基が示す構造ガラスがこの系の電荷ガラス形成に密接に関係していること(*Phys. Rev. B* 2022), 正三角格子だけでなく、二等辺三角格子のフラストレーションによっても電荷ガラスが実現すること(*Crystals* 2022)を明らかにした。

2) 空軌道を活用した新たな高密度共役システムの創製(庄子): 中性3配位のホウ素がもつ空軌道を様々な相対配置で高密度集積化した化合物を創製し、分子分散状態および凝集状態における構造と性質を探索した(図24)。また独自のホールドーパントを用い、他の領域内研究者が開発した高密度共役電子系の物性変調および高機能化に関する研究を実施した。具体的成果として、(i) ホウ素空軌道を隣接させることで、電子受容性が顕著に増大するとともに、空軌道間の相対角変化に起因する二重蛍光特性および環境応答機能が発現することを見出した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2022)。(ii) 含ホウ素 π 共役マクロサイクルにおいて、ファンデルワールス力を超える強いボラン-オレフィン相互作用が働くことを実験的に実証した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)。(iii) 高密度ホウ素含有マテリアルの開発に向けた新規ビルディングブロックを提案し、これを用いた OLED 素子を開発した(*Chem. Commun.* 2022)。(iv) 反芳香族炭化水素であるシクロブタジエンの C=C 二重結合を等電子的かつ分極した B-N 結合に元素置換した誘導体が、室温・溶液状態で効率的な燐光発光を示すことを見出した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)。(v) 反芳香族炭化水素であるペンタレンを BN 元素置換した誘導体を開発し、OLED 素子のホスト材料として有用であることを示した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021; *Chem. Eur. J.* 2023)。得られた研究成果を取りまとめた Account Article は、Feature Article としてハイライトされた(*Chem. Commun.* 2022)。A03 竹延との協働により、開発した空軌道集積体のキャリア輸送特性に関する検討を実施している。また A04 渡邊と協働し、独自に開発したホウ素化合物を用いた π 電子系材料の高密度ホールドーピングに関する研究を推進している。

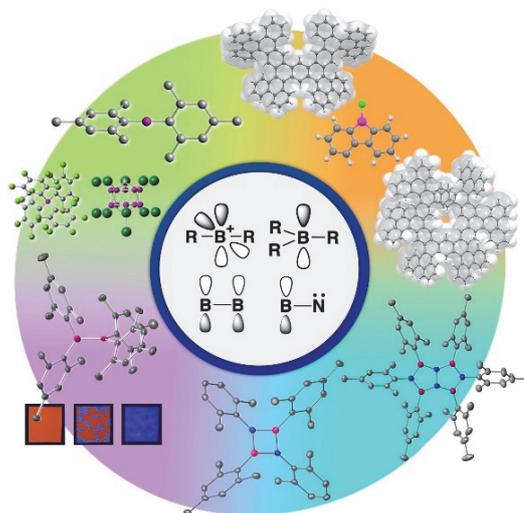


図24 空軌道を活用した高密度共役システムの基盤となる分子モチーフ(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2022)

3) サブナノジュール極限分解能を持つ超高感度熱力学量測定システムの構築(水上): 無冷媒の超伝導マグネット付き希釈冷凍機システムにピエゾ駆動三次元回転ステージを搭載し、そのステージ上に半導体薄膜抵抗素子を基盤とした超高分解能な熱量計を構築した(図25)。これにより、最高磁場14テスラ、最低温度200ミリケルビンの極限環境下で機能するサブナノジュール分解能を持つ熱量計を実現した。この測定系を用いた具体的な研究成果として、(i) 相互作用フラストレーション系であるキタエフ量子スピン液体候補物質 α - RuCl_3 において、マヨラナギャップの観測に成功し、マヨラナ粒子のバルク・エッジ対応を実証した(*Nat. Phys.* 2022)。また、(ii) A02 上田（公募）との連携により、三角格子による幾何学的フラストレーション効果に加え、水素原子の自由度の重要性が指摘されている水素結合型有機モット絶縁体 κ - $\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ およびその重水素置換体 κ - $\text{H}_3(\text{Cat-EDT-d}_4\text{-TTF})_2$ において、ギャップレスなスピン励起を観測し、一連の水素結合型有機モット絶縁体において量子スピン液体状態が実現している熱力学的証拠を得た。

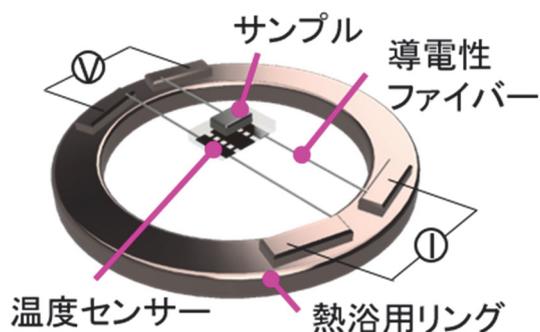


図25 ピエゾ駆動三次元回転ステージに搭載した超高感度な熱量計の模式図(*Nat. Phys.* 2022)

A04-3 高密度共役キラル分子集積体における高効率電流-スピン流変換

研究代表者： 須田 理行

研究分担者： 田中 久暁

<研究の進展及び成果の概要> 本研究：「高密度共役キラル分子集積体における高効率電流-スピン流変換」では、「空間を電子で埋める(=“X”-conjugation 状態)” ことによるエネルギー利得はどこまでいくか？」を核心的な問いとして、空間反転対称性の破れた分子空間を電子で埋めた“高密度共役キラル分子集積体”，すなわち空間反転対称性の破れた“X”-conjugation 状態において一方のスピン角運動量を有するスピン流のエネルギー利得を実証し、これによって、従来の電流/スピン流変換の学理を変革し、既存の材料を遥かに凌駕する超効率的電流/スピン流変換性能を創出することを目指している。須田は、二次元層状物質のファンデルワールス層間を電子を埋め込むための空隙と捉え、層間にキラル分子を挿入したキラルファンデルワールス超格子を高効率な電流/スピン流変換を実現する新たなプラットフォームとして構築し、既存の無機材料を凌駕する電流/スピン流変換効率を実現した。田中は、高分子の側鎖領域を空隙と捉え、ドーパントイオンの侵入による高分子への高密度キャリアドーピングが可能であることを明らかにするとともに、ESR 法を基盤とした電子・スピンの動的物性計測技術を構築しつつある。

(1) 領域設定期間内及び中間評価実施時までには何をどこまで明らかにしようとし、中間評価実施時までにはどこまで研究が進展しているのか：

「空間反転対称性の破れ」を鍵に研究を展開する A04-3 では、キラル分子の集積化および材料設計を専門とする須田が、ESR 法を基盤とした電子・スピン物性計測を専門とする田中と密接な連携をはかり、キラル分子集積体における高効率な電流/スピン流変換を実現することを目指した研究を進めている。本研究計画では領域設定期間内に、従来の電流/スピン流変換の学理を変革し、既存の材料を遥かに凌駕する超効率的電流/スピン流変換性能を創出することを目指している。本研究計画では、高密度共役キラル分子群を設計・合成する A01, A02 との連携に備え、中間評価実施時までにはキラル分子集積化技術の確立と電流/スピン流変換効率の計測プラットフォームを確立することを目指して掲げた。

中間評価実施時までには、高密度共役キラル分子集積材料の設計、電流/スピン流変換効率の計測プラットフォームの確立、分子集積体の電子・スピン物性計測、などに関する成果を挙げている。

(2) 各計画研究で得られた成果、及びそれぞれの計画研究と連携している公募研究で得られた成果：

1) 高密度共役キラル分子集積材料の設計 (須田)：本研究項目では(1) 二次元層状物質のファンデルワールス層間へのキラル分子挿入による高効率電流/スピン流変換の実現と、(2) 生成されたスピン流を利用したスピン依存電気化学反応の開拓、を対象に研究を展開してきた (図 2 6)。これまでに A03 関や A02 加藤 (公募) らとの協働により、遷移金属ダイカルコゲナイド MoS_2 の層間にキラル分子を挿入したキラル MoS_2 の多層構造を創製し、本物質内で、既存の強磁性材料を凌駕する 75% を超える高スピン偏極率が実現していることを明らかとした (*Adv. Sci.* 2022)。これは、キラル分子が二次元層状物質内に階層的に集積化されたことにより、電子が多段階のキラル分子トンネル伝導過程、すなわち多段階のスピン選択伝導過程を経ることによってスピン偏極率が増幅された可能性を示している。さらに、本物質によって生成された高スピン偏極率のスピン流を用いた電気化学反応、スピン依存電気化学の開拓を進めた。

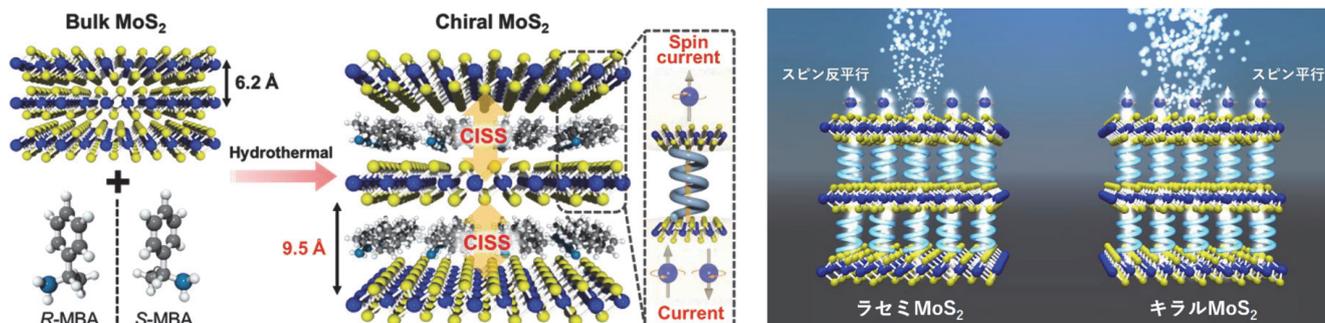


図 2 6 (左) 二次元層状化合物へのキラル分子挿入によるキラルファンデルワールス超格子の模式図。キラル分子の多層構造に由来する多段階のスピン選択伝導によって高効率な電流/スピン流変換が実現する。(右) キラル MoS_2 を電極として用いたスピン流による効率的な水電解の模式図。スピン流によってスピン三重項酸素が選択的に生成し、水電解を効率化する (*Adv. Sci.* 2022)

スピン流中のスピン角運動量を利用したスピン多重度選択的電気化学反応によって、スピン三重項酸素の選択的発生による効率的な水電解が可能であることに加え、A01 田中（公募）、A03 関との協働によりスピン流中のキラリティを利用したエナンチオ選択的電気化学反応が可能であることを見出している。また、A03 木俣（公募）、A04 橋本らとの協働により本手法を TiS_2 、 MoTe_2 、 VSe_2 、 FeSe などの各種二次元層状物質へと展開し、キララな超伝導体やキララな磁性体の創製が可能であることを明らかにした。本手法を電流/スピン流変換材料のみならず空間反転対称性の破れた凝縮系物質を創製するための普遍的な手法とすべく研究に取り組んでいる。

2) 電流/スピン流変換効率の計測プラットフォームの確立（須田・田中）：本研究項目では領域内で合成される孤立分子から固体結晶まで、様々なキララ物質に対し、迅速に電流/スピン流変換効率の計測プラットフォームを提供することを目的とし、(1)スピン偏極コンダクティブ AFM (c-AFM) 法、(2)トンネル磁気抵抗測定法、(3)inverse-CISS 測定法、(4)電流検知型磁気共鳴法、(5) スピン分解光電子分光法、などの各種測定手法の確立を行っている（図 27）。一例として、単分子から数百分子程度までのミクロスコピックな領域での電流/スピン流変換効率を計測するスピン偏極 c-AFM 法では、既存の c-AFM 装置に外部磁場制御機構を組み込むことで、外部磁場を in-situ で動的に反転させながら、スピン偏極率を評価する新たな機構を構築した (Small 2023)。これにより、従来の手法に比べてより迅速かつ正確に電流/スピン流変換効率を評価することが可能となった。

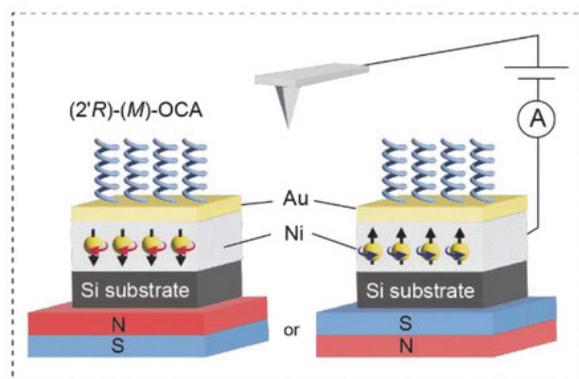


図 27 スピン偏極コンダクティブ AFM 法の模式図。基板またはカンチレバーとして強磁性体を利用し、外部磁場制御機構によって磁化を反転させながら I-V 測定を行うことで、キララ分子によるスピン選択性を従来により迅速かつ正確に評価することが可能となった (Small 2023)

3) 分子集積体の電子・スピン物性計測（田中）：本研究項目では(1) ESR 法を基盤技術とした動的な物性計測と、(2) 電解質を用いた導電性高分子薄膜への高密度ドーピング、の二項目を対象に研究を展開してきた。これまでに A01 忍久保、A03 福井・竹延、A04 福島・庄子らとの共同研究を推進しており、5 報の原著論文を公表している。A03 竹延との共同研究では、高密度にドーピングされた導電性高分子薄膜において、近接した π スタックと高い周期性を示す結晶領域では金属的なキャリア非局在化が実現するが、結晶領域間では構造秩序の低下によりキャリア局在化が起こることを明らかにした (Commun. Phys. 2021)。さらに、高分子のアルキル側鎖密度を低減させることで、側鎖領域の空隙へのイオン侵入を伴うドーピングが促進されるとともに、ホスト高分子の構造秩序がドーパントイオンとの相互作用により顕著に向上することを見出し、高分子の結晶領域において空間を電子で満たし“X”-conjugation 状態を実現するための分子設計指針を示すことに成功した (図 28, Appl. Phys. Lett. 2021)。このアプローチにより高分子主鎖近傍にキララ分子をドーパントとして高密度に集積することは、高分子骨格上で高いスピン偏極電流密度を実現する鍵となりうる。現在、A04 須田らの開発したキラライオン液体を電解質に用い、導電性高分子へのキャリアドーピングと ESR 法を用いたドーパント-キャリア間相互作用の高感度検出に取り組んでいる。

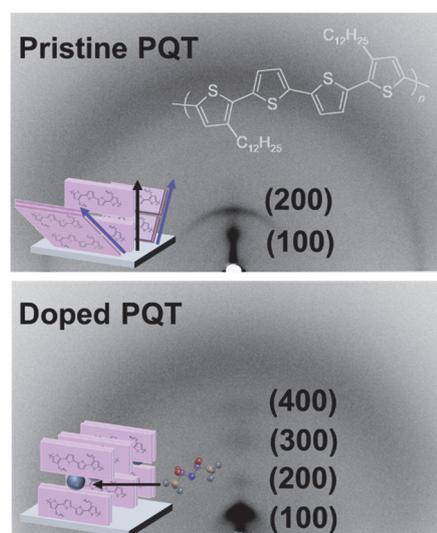


図 28 低アルキル側鎖密度のポリチオフェン (PQT) 薄膜のドーピング前後における斜入射 X 線回折パターンと分子配列の模式図。ドーパント分子の導入により構造秩序が構築する (Appl. Phys. Lett. 2021)

7 研究発表の状況

研究項目ごとに計画研究・公募研究の順で、本研究領域により得られた研究成果の発表の状況（主な雑誌論文、学会発表、書籍、産業財産権、主催シンポジウム等の状況。令和5年6月末までに掲載等が確定しているものに限る。）について、具体的かつ簡潔に5頁以内で記述すること。なお、雑誌論文の記述に当たっては、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究代表者（発表当時、以下同様。）には二重下線、研究分担者には一重下線、corresponding author には左に*印を付すこと。

【研究成果発表(A01 計画研究)】

論文発表

- (1) Flattened 1D fragments of fullerene C₆₀ that exhibit robustness toward multi-electron reduction, M. Hayakawa, N. Sunayama, S. Takagi, Y. Matsuo, A. Tamaki, S. Yamaguchi, S. Seki, *A. Fukazawa, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2741, doi: 10.1038/s41467-023-38300-3.
- (2) One-Shot Construction of BN-Embedded Heptadecacene Framework Exhibiting Ultra-narrowband Green Thermally Activated Delayed Fluorescence, Y. Sano, T. Shintani, M. Hayakawa, S. Oda, M. Kondo, T. Matsushita, *T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11504–11511, doi: 10.1021/jacs.3c02873.
- (3) Deprotonation-Induced and Ion-Pairing-Modulated Diradical Properties of Partially Conjugated Pyrrole-Quinone Conjunction, S. Sugiura, T. Kubo, Y. Haketa, Y. Hori, Y. Shigeta, H. Sakai, T. Hasobe, *H. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8122–8129, doi: 10.1021/jacs.3c01025.
- (4) Spiroborate-Based Host Materials with High Triplet Energies and Ambipolar Charge-Transport Properties, M. Hayakawa, M. Kameda, R. Kawasumi, S. Nakatsuka, N. Yasuda, *T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217512, doi: 10.1002/anie.202217512.
- (5) Easily Switchable 18 π -, 19 π -, and 20 π -Conjugation of Diazaporphyrin Double-Pincer Bispalladium Complexes, T. Sakurai, Y. Hiraoka, H. Tanaka, Y. Miyake, N. Fukui, *H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300437, doi: 10.1002/anie.202300437.
- (6) Charge-Segregated Stacking Structure with Anisotropic Electric Conductivity in NIR-Absorbing and Emitting Positively Charged π -Electronic Systems, K. Yamasumi, K. Ueda, Y. Haketa, Y. Hattori, M. Suda, *S. Seki, H. Sakai, T. Hasobe, R. Ikemura, Y. Imai, Y. Ishibashi, T. Asahi, K. Nakamura, *H. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216013, doi: 10.1002/anie.202216013.
- (7) Sequential Multiple Borylation Toward an Ultrapure Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Material, S. Uemura, S. Oda, M. Hayakawa, R. Kawasumi, N. Ikeda, Y.-T. Lee, C.-Y. Chan, Y. Tsuchiya, C. Adachi, *T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1505–1511, doi: 10.1021/jacs.2c10946.
- (8) π -Stacked Ion Pairs: Tightly Associated Charged Porphyrins in Ordered Arrangement Enabling Radical-Pair Formation, H. Tanaka, Y. Kobayashi, K. Furukawa, Y. Okayasu, S. Akine, N. Yasuda, *H. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21710–21718, doi: 10.1021/jacs.2c09589.
- (9) Realization of Stacked-Ring Aromaticity in a Water-Soluble Micellar Capsule, S.-Y. Liu, N. Kishida, J. Kim, N. Fukui, R. Haruki, Y. Niwa, R. Kumai, *D. Kim, *M. Yoshizawa, *H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2135–2141, doi: 10.1021/jacs.2c08795.
- (10) Development of Pure Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Material by Cyano Substitution, S. Oda, T. Sugitani, H. Tanaka, K. Tabata, R. Kawasumi, *T. Hatakeyama, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2201778, doi: 10.1002/adma.202201778.
- (11) One-Shot Synthesis of Expanded Heterohelicene Exhibiting Narrowband Thermally Activated Delayed Fluorescence, S. Oda, B. Kawakami, Y. Yamasaki, R. Matsumoto, M. Yoshioka, D. Fukushima, S. Nakatsuka, *T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 106–112, doi: 10.1021/jacs.1c11659.
- (12) A Supramolecular Polymer Constituted of Antiaromatic Ni(II) Norcorroles, S. Ukai, A. Takamatsu, M. Nobuoka, Y. Tsutsui, N. Fukui, *S. Ogi, *S. Seki, *S. Yamaguchi, *H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *61*, e202114230, doi: 10.1002/anie.202114230.
- (13) Construction of Tricyclic Nitrogen Heterocycles by a Gold(I)-Catalyzed Cascade Cyclization of Allenynes and Application to Polycyclic π -Electron Systems, H. Komatsu, T. Ikeuchi, H. Tsuno, N. Arichi, K. Yasui, S. Oishi, S. Inuki, *A. Fukazawa, *H. Ohno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 27019–27025, doi: 10.1002/anie.202111267.
- (14) Determinant Factors of Three-Dimensional Aromaticity in Antiaromatic Cyclophanes, H. Kawashima, S. Ukai, R. Nozawa, N. Fukui, G. Fitzsimmons, *T. Kowalczyk, *H. Fliegl, *H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10575–10685, doi: 10.1021/jacs.1c11659.

10.1021/jacs.1c04348.

学会発表 (基調・招待講演)

- (1) Close stacking of antiaromatic norcorrole complexes, H. Shinokubo, 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-19), Warsaw, 2022/7/8.
- (2) Thiophene-fused Pentalene: Highly Antiaromatic Yet Stable π -Electron Systems without Bulky Substituents, A. Fukazawa, The 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-19), Warsaw, 2022/7/7.
- (3) π -Electronic Ion Pairs: Ordered Arrangement and Radical-Pair Formation, H. Maeda, 11th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11), Singapore, 2022/12/14.
- (4) Materials Chemistry Powered by Tandem Bora-Friedel-Crafts Reaction, T. Hatakeyama, "Self-assembled organic materials" Summer School in Vienna, Wien, 2022/7/7.

【研究成果発表(A01 公募研究)】

論文発表

- (1) Dibenzotropylium-Capped Orthogonal Geometry Enabling Isolation and Examination of a Series of Hydrocarbons with Multiple 14π -Aromatic Units, Y. Hayashi, S. Suzuki, T. Suzuki, *Y. Ishigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2596–2608, doi: 10.1021/jacs.2c12574.
- (2) Synthesis of Twisted [n]Cycloparaphenylene by Alkene Insertion, T. Terabayashi, *E. Kayahara, Y. Zhang, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, T. Nishinaga, T. Kato, *S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e2022149, doi: 10.1002/anie.202214960.
- (3) Partially Oxidized Purely Organic Zwitterionic Neutral Radical Conductor: Multi-step Phase Transitions and Crossover Caused by Intra- and Intermolecular Electronic Interactions, T. Suemune, K. Sonoda, S. Suzuki, H. Sato, T. Kusamoto, *A. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21980–21991, doi: 10.1021/jacs.2c08813.
- (4) Dynamic Au-C σ -Bonds Leading to an Efficient Synthesis of [n]Cycloparaphenylenes (n = 9-15) by a Self-Assembly, *Y. Yoshigoe, Y. Tanji, Y. Hata, K. Osakada, S. Saito, E. Kayahara, S. Yamago, *Y. Tsuchido, *H. Kawai, *JACS Au* **2022**, *2*, 1857–1868, doi: 10.1021/jacsau.2c00194.

【研究成果発表(A02 計画研究)】

論文発表

- (1) A Dicyanomethyl Radical Conjugated with a Pyridylamino Group: Combining Radical-based Dynamic Covalent Chemistry and Coordination Chemistry, H. Hasegawa, *D. Sakamaki, *H. Fujiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302498, DOI 10.1002/anie.202302498.
- (2) Endocytosis-Like Vesicle Fission Mediated by a Membrane-Expanding Molecular Machine Enables Virus Encapsulation for In Vivo Delivery, *N. Uchida, Y. Ryu, Y. Takagi, K. Suzuki, Y. Higuchi, N. Hoshino, T. Akutagawa, T. Matsubara, T. Sato, Y. Anraku, N. Shimokawa, H. Ito, M. Takagi, M. Morita, *T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 6210–6220, doi: 10.1021/jacs.2c12348.
- (3) Unveiling a new aspect of oxocarbons: open-shell character of 4- and 5-membered oxocarbon derivatives showing near-infrared absorption, *T. Maeda, T. Oka, D. Sakamaki, *H. Fujiwara, N. Suzuki, S. Yagi, T. Konishi, *K. Kamada, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 1978–1985, doi: 10.1039/D2SC06612B.
- (4) Synthesis of π -Extended Thiele's and Chichibabin's Hydrocarbons and Effect of the π -Congestion on Conformations and Electronic States, *T. Nishiuchi, S. Aibara, H. Sato, *T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7479–7488, doi: 10.1021/jacs.2c02318.
- (5) Heterospin Frustration in a Metal–Fullerene–Bonded Semiconductive Antiferromagnet, *Y. Shen, M. Cui, S. Takaishi, A. Otsuka, E. Kwon, T. Yoshida, N. Hoshino, T. Tsumuraya, K. Kawachi, Y. Kasama, T. Akutagawa, *M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 495, doi: 10.1038/s41467-022-28134-w.
- (6) 1,3,6,8-Tetrakis(methylchalcogeno)pyrenes: Effects of Chalcogen Atoms on Crystal Structure and Transport Properties, K. Bulgarevich, S. Horiuchi, T. Ogaki, *K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 6606–6616, doi: 10.1021/acs.chemmater.2c01544.
- (7) Uncovered effects of thieno[2,3-*b*]thiophene substructure in a tetrathienoacene backbone: reorganization energy and intermolecular interaction, K. Kanazawa, K. Bulgarevich, K. Kawabata, *K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2022**, *35*, 280–288, doi: DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c03160.
- (8) Packing structures of (trialkylsilyl)ethynyl-substituted dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophenes (DNNTs): effects of substituents on crystal structures and transport properties, *K. Takimiya, S. Usui, A. Sato, K. Kanazawa, K. Kawabata, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2775–2782, doi: 10.1039/D1TC04312A.
- (9) Ion Polarization-Assisted Hydrogen-Bonded Ferroelectrics in Liquid Crystalline Domain, G. Yuan, Y. Kimura, T.

- Kobayashi, T. Takeda, N. Hoshino, *T. Akutagawa, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13520–13529, doi: 10.1039/D1SC03301H.
- (10) Long Carbon–Carbon Bonding beyond 2 Å in Tris(9-fluorenylidene)methane, *T. Kubo, Y. Suga, *D. Hashizume, H. Suzuki, T. Miyamoto, H. Okamoto, R. Kishi, M. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14360–14366, doi: 10.1021/jacs.1c07431.
- (11) Ferroelectric Crystalline Columnar Assemblies from the Bowl-to-Bowl Inversion of Aromatic Cores, *S. Furukawa, J. Wu, M. Koyama, K. Hayashi, N. Hoshino, *M. Saito, *T. Akutagawa, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 768, doi: 10.1038/s41467-021-21019-4.
- (12) Environment-sensitive emission of anionic hydrogen-bonded urea-derivative–acetate-ion complexes and their aggregation-induced emission enhancement, *M. Takahashi, N. Ito, N. Haruta, H. Ninagawa, K. Yazaki, Y. Sei, T. Sato, M. Obata, *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 168, doi.org/10.1038/s42004-021-00601-3.
- (13) Packing structures of (trialkylsilyl)ethynyl-substituted dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophenes (DNTTs): effects of substituents on crystal structures and transport properties, *K. Takimiya, S. Usui, A. Sato, K. Kanazawa, K. Kawabata, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2775–2782, doi: 10.1039/D1TC04312A.
- (14) “Manipulation” of crystal structure by methylthiolation enabling ultrahigh mobility in a pyrene-based molecular semiconductor, *K. Takimiya, K. Bulgarevich, M. Abbas, S. Horiuchi, T. Ogaki, K. Kawabata, A. Ablat, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2102914, doi: 10.1002/adma.202102914.

学会発表（基調・招待講演）

- (1) Long carbon–carbon bonding beyond 2 Å in tris(9-fluorenylidene)methane, T. Kubo, The 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-19), Warsaw, 2022/7/4.
- (2) “Design and Synthesis” of organic semiconductor crystals: towards the rational design of crystal structures for efficient carrier transport, K. Takimiya, UHMob International Conference - Organic Semiconductors: From Principles to Applications, Mainz, 2022/9/8.

【研究成果発表(A02 公募研究)】

論文発表

- (1) Speed Tuning of the Formation/Dissociation of a Metallorotaxane, *Y. Sakata, R. Nakamura, T. Hibi, *S. Akine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217048, doi: 10.1002/anie.202217048.
- (2) A Proton Conductive Porous Framework of an 18-Crown-6-Ether Derivative Networked by Rigid Hydrogen Bonding Modules, X. Chen, R.-K. Huang, K. Takahashi, S. Noro, *T. Nakamura, *I. Hisaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202211686, doi: 10.1002/anie.202211686.
- (3) Single Crystalline, Non-stoichiometric Cocrystals of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks, T. Hashimoto, R. Oketani, M. Nobuoka, S. Seki, *I. Hisaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215836, doi: 10.1002/anie.202215836.
- (4) Electrochromism of Nanographenes in the Near-Infrared Region, I. Matsumoto, *R. Sekiya, H. Fukui, R.-D. Sun, *T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200291, doi: 10.1002/anie.202200291.
- (5) Bridging pico-to-nanonewtons with a ratiometric force probe for monitoring nanoscale polymer physics before damage, R. Kotani, S. Yokoyama, S. Nobusue, S. Yamaguchi, A. Osuka, *H. Yabu, *S. Saito, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 303, doi: 10.1038/s41467-022-27972-y.

【研究成果発表(A03 計画研究)】

論文発表

- (1) Electrons Lighter than Ever, *S. Seki, Z. Li, *Nat. Mater.* **2023**, doi: 10.1038/s41563-023-01563-8.
- (2) Two-Step Synthesis of B₂N₂-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Containing Pentagonal and Heptagonal Rings with Long-Lived Delayed Fluorescence, H. Luo, Q. Wan, W. Choi, Y. Tsutsui, E. Dmitrieva, L. Du, D. L. Phillips, *S. Seki, J. Liu, *Small* **2023**, *19*, 2301769, doi: 10.1002/sml.202301769.
- (3) Vapor-Phase Indium Intercalation in van der Waals Nanofibers of Atomically Thin W₆Te₆ Wires, R. Natsui, H. Shimizu, *Y. Nakanishi, Z. Liu, A. Shimamura, N. T. Hung, Y.-C. Lin, T. Endo, J. Pu, I. Kikuchi, T. Takenobu, S. Okada, K. Suenaga, *R. Saito, *Y. Miyata, *ACS Nano* **2023**, *17*, 5561–5569, doi: 10.1021/acsnano.2c10997.
- (4) Diazazethrene Bisimide: A Strongly Electron-Accepting π -System Synthesized via the Incorporation of both Imide Substituents and Imine-type Nitrogen Atoms into Zethrene, K. Tajima, K. Matsuo, *H. Yamada, *N. Fukui, *H. Shinokubo, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 635–642, doi: 10.1039/D2SC05992D.
- (5) Constitutional isomerism of the linkages in donor-acceptor covalent organic frameworks and its impact on photocatalysis, J. Yang, S. Ghosh, J. Roeser, A. Acharjya, C. Penschke, Y. Tsutsui, J. Rabeah, T. Wang, S. Y. D. Tameu, M.-Y. Ye, J. Grüneberg, S. Li, C. Li, R. Schomäcker, R. V. D. Krol, S. Seki, P. Saalfrank, *A. Thomas, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6317,

doi: 10.1038/s41467-022-33875-9.

- (6) Continuous color-tunable light-emitting devices based on compositionally graded monolayer transition metal dichalcogenide alloys, *J. Pu, H. Ou, T. Yamada, N. Wada, H. Naito, H. Ogura, T. Endo, Z. Liu, T. Irisawa, K. Yanagi, Y. Nakanishi, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, K. Shinokita, K. Matsuda, *Y. Miyata, *T. Takenobu, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2203250, doi: 10.1002/adma.202203250.
- (7) Facile synthesis of an ambient stable pyreno[4,5-*b*]pyrrole monoanion and pyreno[4,5-*b*:9,10-*b'*]dipyrrole dianion: from serendipity to design, *S. Kumar, K. Yoshida, Y. Hattori, T. Higashino, H. Imahori, *S. Seki, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1594–1599, doi: 10.1039/D1SC06070H.
- (8) Room-Temperature Chiral Light-Emitting Diode Based on Strained Monolayer Semiconductors, *J. Pu, W. Zhang, H. Matsuoka, Y. Kobayashi, Y. Takaguchi, Y. Miyata, K. Matsuda, Y. Miyauchi, *T. Takenobu, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2100601, doi: 10.1002/adma.202100601.
- (9) Ultra-fast single-crystal polymerization of large-sized covalent organic frameworks, L. Peng, Q. Guo, C. Song, S. Ghosh, H. Xu, L. Wang, D. Hu, L. Shi, L. Zhao, Q. Li, T. Sakurai, H. Yan, S. Seki, Y. Liu, *D. Wei, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5077, doi: 10.1038/s41467-021-24842-x.
- (10) Spatial Control of Dynamic p–i–n Junctions in Transition Metal Dichalcogenide Light-Emitting Devices, H. Ou, H. Matsuoka, J. Tempia, T. Yamada, T. Takahashi, K. Oi, Y. Takaguchi, T. Endo, Y. Miyata, C.-H. Chen, L.-J. Li, *J. Pu, *T. Takenobu, *ACS Nano* **2021**, *12*, 12911–12921, doi: 10.1021/acsnano.1c01242.
- (11) Towards Macroscopically Anisotropic Functionality: Oriented Metallo-supramolecular Polymeric Materials Induced by Magnetic Fields, T.-H. Tu, T. Sakurai, S. Seki, *Y. Ishida, *Y.-T. Chan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1923–1928, doi: 10.1002/anie.202012284.
- (12) Acridino[2,1,9,8-*klmna*]acridine Bisimides: An Electron-Deficient π -System for Robust Radical Anions and n-Type Organic Semiconductors, K. Tajima, K. Matsuo, *H. Yamada, *S. Seki, *N. Fukui, *H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14060–14067, doi: 10.1002/anie.202102708.
- (13) Identification of prime factors to maximize the photocatalytic hydrogen evolution of covalent organic frameworks, S. Ghosh, A. Nakada, M. A. Springer, T. Kawaguchi, K. Suzuki, H. Kaji, I. Baburin, A. Kuc, T. Heine, H. Suzuki, *R. Abe, *S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9752–9762, doi: 10.1021/jacs.0c02633.

学会発表（基調・招待講演）

- (1) Electronic Properties of Molecular Systems in Condensed Phases: Interplays of Interaction Fields and Charge/Spin Transport, S. Seki, UHMob International Conference - Organic Semiconductors: From Principles to Applications, Mainz, 2022/9/7.
- (2) Charge transport and thermoelectric conversion in electrochemically doped polymer films, T. Takenobu, UHMob International Conference - Organic Semiconductors: From Principles to Applications, Mainz, 2022/9/7.
- (3) From NIR-responsive porphyrin arch-tapes to non-planar PBI derivatives and a NIR-responsive C₇₀-fragment, N. Fukui, Twelfth international conference on porphyrins and phthalocyanines (ICPP-12), Madrid, 2022/7/11.

【研究成果発表(A03 公募研究)】

論文発表

- (1) Tripodal Triazatruxene Derivative as a Face-On Oriented Hole-Collecting Monolayer for Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells, *M. A. Truong, T. Funasaki, L. Uebericke, W. Nojo, R. Murdey, T. Yamada, S. Hu, A. Akatsuka, N. Sekiguchi, S. Hira, L. Xie, T. Nakamura, N. Shioya, D. Kan, Y. Tsuji, S. Iikubo, H. Yoshida, Y. Shimakawa, T. Hasegawa, Y. Kanemitsu, T. Suzuki, *A. Wakamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7528–7539, doi: 10.1021/jacs.3c00805.
- (2) Conduction band structure of high-mobility organic semiconductors and partially dressed polaron formation, H. Sato, S. A. Abd. Rahman, Y. Yamada, *H. Ishii, *H. Yoshida, *Nat. Mater.* **2022**, *21*, 910–916, doi: 10.1038/s41563-022-01308-z.
- (3) Ion-modulated radical doping of Spiro-OMeTAD for more efficient and stable perovskite solar cells, T. Zhang, *F. Wang, H.-B. Kim, I.-W. Choi, C. Wang, E. Cho, R. Konefal, Y. Puttisong, K. Terado, L. Kobera, M. Chen, M. Yang, S. Bai, B. Yang, J. Suo, S.-C. Yang, X. Liu, F. Fu, H. Yoshida, W. M. Chen, J. Brus, V. Coropceanu, A. Hagfeldt, J.-L. Brédas, M. Fahlman, D. S. Kim, Z. Hu, *F. Gao, *Science* **2022**, *377*, 495–501, 10.1126/science.abo2757.

【研究成果発表(A04 計画研究)】

論文発表

- (1) Chiral superconductivity in UTe₂ probed by anisotropic low-energy excitations, *K. Ishihara, M. Roppongi, M. Kobayashi, Y. Mizukami, H. Sakai, Y. Haga, *K. Hashimoto, T. Shibauchi, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2966, doi: 10.1038/s41467-023-38688-y.

- (2) Bulk evidence of anisotropic *s*-wave pairing with no sign change in the kagome superconductor CsV₃Sb₅, M. Roppongi, K. Ishihara, Y. Tanaka, K. Ogawa, K. Okada, S. Liu, K. Mukasa, Y. Mizukami, Y. Uwatoko, R. Grasset, M. Konczykowski, B. R. Ortiz, S. D. Wilson, *K. Hashimoto, *T. Shibauchi, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 667, doi: 10.1038/s41467-023-36273-x.
- (3) Collective bending motion of a two-dimensionally correlated bowl-stacked columnar liquid crystalline assembly under a shear force, Y. Shoji, R. Komiyama, M. Kobayashi, A. Kosaka, T. Kajitani, R. Haruki, R. Kumai, S. Adachi, T. Tada, N. Karasawa, *H. Nakamura, H. Sakurai, *T. Fukushima, *Sci. Adv.* **2023**, *9*, eadg8202, doi: 10.1126/sciadv.adg8202.
- (4) Overcoming the entropy of polymer chains by making a plane with terminal groups: a thermoplastic PDMS with a long-range 1D structural order, Y. Chen, *F. Ishiwari, T. Fukui, T. Kajitani, H. Liu, X. Liang, K. Nakajima, M. Tokita, *T. Fukushima, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 2431–2440, doi: 10.1039/D2SC05491D.
- (5) Design of discotic liquid crystal enabling complete switching along with memory of homeotropic and homogeneous alignment over a large area, Y. Shoji, M. Kobayashi, A. Kosaka, R. Haruki, R. Kumai, S. Adachi, *T. Kajitani, *T. Fukushima, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9891–9901, doi: 10.1039/D2SC03677K.
- (6) Hybrid Chiral MoS₂ Layers for Spin-polarized Charge Transport and Spin-dependent Electrocatalytic Applications, Z. Bian, K. Kato, T. Ogoshi, Z. Cui, B. Sa, Y. Tsutsui, S. Seki, *M. Suda, *Adv. Sci.* **2022**, 2201063, doi: 10.1002/advs.202201063.
- (7) Doubly linked chiral phenanthrene oligomers for homogeneously π -extended helicenes with large effective conjugation length, Y. Nakakuki, *T. Hirose, H. Sotome, M. Gao, D. Shimizu, R. Li, J. Hasegawa, H. Miyasaka, *K. Matsuda, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1475, doi: 10.1038/s41467-022-29108-8.
- (8) Spatiotemporal dynamics of supramolecular polymers by in situ quantitative catalyst-free hydroamination, M. Tan, *M. Takeuchi, *A. Takai, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 4413–4423, doi: 10.1039/D2SC00035K.
- (9) Thermodynamic evidence for a field-angle-dependent Majorana gap in a Kitaev spin liquid, O. Tanaka, *Y. Mizukami, R. Harasawa, K. Hashimoto, K. Hwang, N. Kurita, H. Tanaka, S. Fujimoto, Y. Matsuda, E.-G. Moon, *T. Shibauchi, *Nat. Phys.* **2022**, *18*, 429–435, doi: 10.1038/s41567-021-01488-6.
- (10) Tetraaryldiborane(4) Can Emit Dual Fluorescence Responding to the Structural Change around the B–B Bond, *Y. Shoji, N. Tanaka, *Y. Ikabata, H. Sakai, T. Hasobe, N. Koch, H. Nakai, T. Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *61*, e202113549, doi: 10.1002/anie.202113549.
- (11) An Air- and Water-Stable B₄N₄-Heteropentalene Serving as a Host Material for a Phosphorescent OLED, J. Kashida, *Y. Shoji, *Y. Ikabata, H. Taka, H. Sakai, T. Hasobe, *H. Nakai, *T. Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23812–23818, doi: 10.1002/anie.202110050.
- (12) Long-Range Order in Supramolecular π Assemblies in Discrete Multidecker Naphthalenediimides, S. K. Keshri, T. Ishizuka, T. Kojima, Y. Matsushita, *M. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3238–3244, doi: 10.1021/jacs.0c13389.
- (13) Strongly correlated superconductivity in a copper-based metal-organic framework with a perfect kagome lattice, T. Takenaka, K. Ishihara, M. Roppongi, Y. Miao, Y. Mizukami, T. Makita, J. Tsurumi, S. Watanabe, J. Takeya, M. Yamashita, K. Torizuka, Y. Uwatoko, T. Sasaki, X. Huang, W. Xu, D. Zhu, N. Su, J.-G. Cheng, *T. Shibauchi, *K. Hashimoto, *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabf3996, doi: 10.1126/sciadv.abf3996.
- (14) Two-dimensional hole gas in organic semiconductors, N. Kasuya, J. Tsurumi, T. Okamoto, *S. Watanabe, *J. Takeya, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1401–1406, doi: 10.1038/s41563-021-01074-4.

学会発表（基調・招待講演）

- (1) Enhancement of the Single-Molecular Conductance of Molecular Wire by Introducing a Radical Substituent, K. Matsuda, 7th IRP NanoSynergetics2 Workshop, FIAP, Paris, France, 2022/11/29.
- (2) Randomness effect on charge glass formation in θ -type BEDT-TTF compounds, K. Hashimoto, SPICE Workshop, Mainz, Germany, 2022/5/24-26.
- (3) Novel Hybrid Chiral Materials for Spin-polarized Charge Transport and Spin-dependent Electrocatalytic Applications, M. Suda, CEMS Topical Meeting Online: Interplay between Chirality and Magnetism, Online, 2022/3/10.

【研究成果発表(A04 公募研究)】

論文発表

- (1) Synthesis of polyacene by using a metal-organic framework, T. Kitao, T. Miura, R. Nakayama, Y. Tsutsui, Y. S. Chan, H. Hayashi, H. Yamada, S. Seki, T. Hitosugi, *T. Uemura, *Nat. Synth.* **2023**, doi: 10.1038/s44160-023-00310-w.
- (2) Bis-periazulene (Cyclohepta[*def*]fluorene) as a Nonalternant Isomer of Pyrene: Synthesis and Characterization of Its Triaryl Derivatives, K. Horii, *R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *A. Konishi, *M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3370–3375, doi: 10.1021/jacs.2c00476.

8 研究組織の連携体制

研究領域全体を通じ、本研究領域内の研究項目間、計画研究及び公募研究間の連携体制について、図表などを用いて具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。

【研究項目間の連携体制】

本研究領域には固有の役割を担った A01, A02, A03, A04 の4つの研究項目が設置され、あわせて8つの計画研究が配置されている(図29)。研究開始直後からこれまでに緊密な連携が既に確立され、活発な共同研究が進行中である。これまで本領域から発表された総数378報(2023年5月末時点)の論文のうち、82報の論文が公募研究を含む各研究項目間の共著論文として発表されており、研究項目の枠を超えた分野横断型の研究が実施されている。その詳細について以下に述べる。



図29 計画研究の配置

【計画研究間の連携体制】

各計画研究が研究項目内および項目外で相互に連携しており、多くの共同研究が進行中である。図30に示すように、有機化学と計測化学・物性物理学との間の分野を超えた Translational Research が共同研究としてバランスよく展開していることが特筆される。計画研究どうしの連携から得られた成果として、54報の論文が既に公表されている。この中には、3グループ以上の連携による成果が13件含まれる。それぞれの具体的な研究成果については、「6. 研究の進展状況及び主な成果」の項で述べるが、単一のグループのみではなし得なかったような研究成果が得られている。

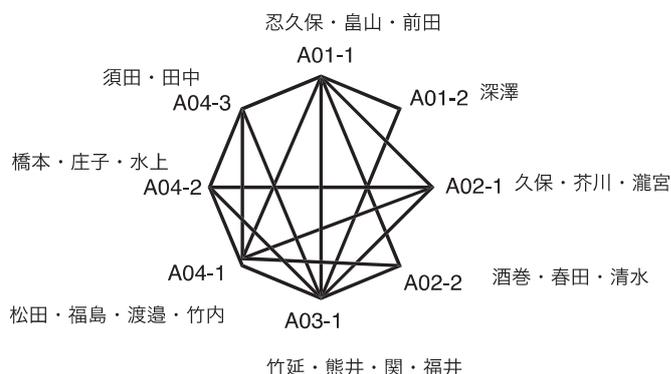


図30 計画研究間の連携

【公募研究を含む連携体制】

計画研究どうしの密接な連携は、本研究領域を構想した時点である程度想定されたものであった。研究領域の予想を超える発展は公募研究者をいかに巻き込んだ連携体制を構築できるかにかかっている。そこで、公募研究を含めた領域全体の連携体制を図るため、オンライン会議ツールである Zoom を用いた非公開オンライン領域会議を5月末までに23回実施し、各研究代表者の研究計画および研究上の強みを全体で共有するべく、ディスカッションを活発に進めた。また、コミュニケーションツールである Slack を活用し、研究者どうしが研究打ち合わせを容易に行える環境づくりを進めた。その結果、40件以上の公募研究を含む共同研究体制を構築することができた。図31に示すように、A01~A04のそれぞれの研究項目に対して、バランスよく連携する公募研究が配置されていることが見て取れる。公募研究を含む共同研究も着実な展開を見せており、18報の論文が既に公表されている。2023年4月から新たに参加した公募研究についても、既に非公開オンライン領域会議による研究ディスカッションを行っている。すでにいくつかの共同研究がスタートしており、本領域に参画した研究者のアクティビティの高さを物語っている。

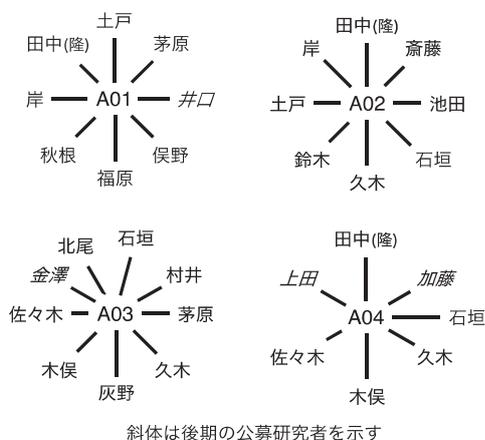


図31 計画研究—公募研究間の連携

【連携のための人的交流】

詳細については次項で述べるが、本研究領域では研究の最前線に立っている大学院生を研究項目間の共同研究の実質的な担い手と捉えている。異分野間の相互理解や知識・技術共有を深め、分野横断型の連携型研究を加速するため、本領域独自の施策である**高密度共役大学院**の枠組みを活用して大学院生を派遣して、派遣先の研究者の下での研究インターンシップを実施した。これまでにのべ22名の大学院生が本制度のもとで共同研究に参画している。

9 若手研究者の育成に係る取組状況

研究領域全体を通じ、本研究領域の研究遂行に携わった若手研究者（研究協力者やポスドク、途中で追加・削除した者を含む。）の育成に係る取組状況について、具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。なお、本研究領域が育成に取り組んだ「若手研究者」の定義を始めに示すこと。

本研究領域では、大学院博士課程を研究者としての First Career と定義し、それぞれの計画・公募研究に参画する「若手研究者」（＝博士課程学生と博士研究員）の育成に重点を置いた取り組みを行った。以下に具体的な育成プログラムの取組状況を示す。

【高密度共役若手会：領域内の若手研究者どうしの交流と育成の場】

本領域における若手研究者の育成を担う場として「高密度共役若手会」（以下、若手会）を組織した。本会は、計画研究・公募研究の別は問わず、領域研究者のグループに所属するすべての博士課程学生に加え、その予備軍である学部生・修士課程学生、そしてそのメンターとしてポスドクや若手教員に門戸を開き、専門分野の垣根を超えて相互に交流し学べる機会を提供している。初年度は127名で活動を開始し、公募研究の参画後は毎年度約250名が本会に参加している。若手会の活動は、総括班若手育成支援グループ（橋本、酒巻、須田）を中心とする30代の領域研究者10名に加え、経験豊富な40代の研究者2名（深澤、庄子）がアドバイザーとして参加し、領域全体の企画運営とは独立する形で企画運営を行っている。コロナ禍による制約のため合宿形式のセミナーが開催できなかった反面、オンラインツールを活用した若手の柔軟な発想を刺激するためのさまざまな試みが行われた。

第一に、専門分野の垣根を超えた相互理解の形成と、学生のアカデミックキャリア志向の向上を主目的とする**オンラインセミナー**が開催された。領域内外の講師を招き、最先端の研究成果や研究秘話、キャリア形成に関する話題、プレゼン力向上のための講座など多彩な内容を取り上げ、これまでに全16回が実施された。また、年2回の**オンライン交流企画**では、ポスター発表会兼懇親会を行い、メンバーが一堂に会して交流する格好の機会となった。いずれの企画においても、有機化学と物性物理の分野の若手研究者の相互交流を重視したことで、後述の**高密度共役大学院**の実施と相まって、若手研究者同士の有機的なネットワーク形成の一助となっている。研究期間の後半では、オンラインセミナーの利点を引き続き活用しつつ、対面形式での交流の機会により重点を置いて活動する予定である。

【高密度共役大学院】

領域内の大学院生等が、他の領域を含む研究者のもとに中長期間滞在し、密接な共同研究を実施する**高密度共役大学院**を開設した。滞在費等の費用は総括班経費により支援されている。コロナ禍の影響により、滞在先は国内研究室に限定される中、これまでのべ22名の大学院生が本制度を利用し他研究室に滞在して研究を実施しており、領域内での **Translational Research** を大いに加速するのみならず、複数学理にまたがる専門性をもつ人材の育成に結びつきつつある。

【高密度共役フェロー・ジュニアフェロー制度：Translational Research の担い手育成】

複数学理にまたがる専門性をもつ人材の育成を目的に、優秀なポスドクを**高密度共役フェロー**として雇用し、複数グループ間の共同研究の担い手として従事する機会を設けている。これまでにポスドク7名を高密度共役フェローとして選出している。また、アカデミックキャリア志向の大学院生を**高密度共役ジュニアフェロー**として採用した。本領域の研究協力者のうち博士後期課程への進学予定の M2 及び博士後期課程の在籍者から申請を募り、書類・面接選考により選抜した結果、2021年度に1名、2022年度に8名、2022年度に7名に対してジュニアフェローの称号を付与した。高密度共役フェローおよびジュニアフェローには、様々な分野の研究者が集う本領域のメリットを最大限に享受してもらえよう、研究代表者・分担者のみを対象とする Closed の領域会議への参加機会の提供や、競争的研究資金への申請アドバイスの提供、公開シンポジウムの参加にかかる旅費のサポートなど、給与以外の面でも領域ぐるみで手厚いサポート体制を敷いている。

10 アウトリーチ活動に係る取組状況

研究領域全体を通じ、一般向けのアウトリーチ活動に係る取組状況について、具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。

広く情報発信を行うことを考慮して、領域ウェブサイト（日・英）、ソーシャルメディア（SNS）の利用、公開シンポジウム等、数多くのアウトリーチ活動を展開している。以下に記述する。

【領域公式ウェブサイト、Twitter、ニュースレターの発行】

和文、英文両方でウェブサイト (<https://x-con.jp>) を作成し、「本領域について」として代表挨拶、研究概要（概要と運営ビジョン）、「組織」として研究組織と高密度共役若手会、「領域の活動」としてイベント案内、トピックス、ニュースレター、国内外留学訪問記、「研究業績」として研究業績とカバーギャラリー、「募集」として公募についてと高密度共役フェロー募集を公開している。研究業績は、オンラインフォームを用いて領域研究者から最新情報を即時に集約し、旬な情報を発信できる体制を構築している。特に Twitter (<https://twitter.com/CConjugation> : 2023年5月31日時点でフォロワー数423, 総ツイート数275, エンゲージメント率5.6%) を用いた領域の最新論文, メンバーの受賞, 公開シンポジウム告知などの最新成果や活動の即時周知を積極的に行い, ウェブサイトでも最新情報を常時公開している。右に Twitter での周知例を示した (図3 2)。また, サイエンスライター佐藤健太郎氏を本領域で雇用し, 毎月「現代化学」に掲載している領域紹介は, 一般の方, 次世代を担う研究者も含めて読めるように本ウェブサイトのニュースレターサイト (<https://x-con.jp/activity/newsletter>) にて公開している。

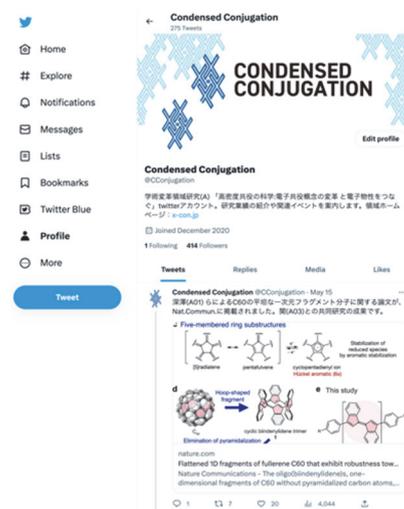


図3 2 領域 Twitter

【公開シンポジウム】

最新の研究成果を発表する場として, 一般参加可能な公開シンポジウムを設定し, 常に研究の進展状況を公開している: 第1回公開シンポジウム (2021年1月23日: オンライン), 第2回公開シンポジウム (2022年1月28-29日: ハイブリッド), 第3回公開シンポジウム (2023年5月19-20日: 対面)。

【関連国際会議との連携, 国際シンポジウムの海外開催】

関連国際会議の利用あるいは遠征型の国際シンポジウムの開催を通して, 本領域の核となる高密度共役の理念やその成果を国際的に周知しアピールを行っている。海外渡航への壁が低くなった2022年秋, UHMob (Ultra-high Charge Carrier Mobility to Elucidate Transport Mechanism in Molecular Semiconductors) 国際会議「有機半導体: 原理から応用まで」(2022年9月6-9日) に関代表も含めた領域研究者が参加し, 領域研究者から本領域のコンセプトの紹介ならびに最新の成果の発表が行われた。本国際会議との連携に引き続き, 高密度共役第1回国際シンポジウムとして, ストラスブール大学高等研究所 (USIAS) と Strasbourg-Japan USIAS Symposium on Condensed Conjugation と銘打ったシンポジウムをフランス ストラスブールにて開催した。領域から11名, フランスから USIAS の研究者を中心に10名の研究者が参加し, 発表や本領域のコンセプトの共有だけではなくラボツアーも含めた密な研究者交流が行われた。引き続き国際シンポジウムを利用したアウトリーチ活動を継続する。

【その他のアウトリーチ活動】

本領域では, 上記の専門性あるいは学際性の近い研究者, 次世代の研究者にむけての情報発信の1つとして, YouTube チャンネル「Chemistry Wednesday」での詳細な論文紹介も行った (図3 3)。右にその案内を示す。一般向けの取組は, 本領域の立ち上がり時には既にコロナ禍であったため機会や方法は限定されたものの, オンラインツールを最大限に活用し, 出前講義・公開講座で計19件の中高生や一般向け講演を実施した。今後も一般向けのアウトリーチ活動も積極的に行う予定である。加えて, 特にインパクトの高い研究成果は積極的にプレスリリース (21件) を行い, 新聞報道 (2件) や化学系最大のポータルサイト Chem-Station (<https://www.chem-station.com>) (5件) など, 様々なメディアで領域の研究成果を取り上げられている。



図3 3 Youtube での論文解説

11 研究費の使用状況・計画

研究領域全体を通じ、研究費の使用状況や今後の使用計画、研究費の効果的使用の工夫、設備等（本研究領域内で共用する設備・装置の購入・開発・運用、実験資料・資材の提供など）の活用状況について、総括班研究課題の活動状況と併せて具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。

【研究費の使用状況や今後の使用計画・効果的使用の工夫】

特に2020・2021年度においてCOVID-19の影響を大きく受け、繰り越し・使用内訳変更を余儀なくされたが、2022年度以降は計画通りに推進している。

2020年度予算は、領域内共通設備として導入予定であったカンタムデザイン社製・物理特性測定システム（PPMS）の製造遅延のため、年度内の導入が不可能となった。加えて、国際共同研究・招聘旅費が、同じく出入国規制のため不可能となり、旅費に関連する計画事項を次年度以降に繰り越した。更に、URAに雇用予定の研究者が韓国より入国できず、雇用を次年度に延期した。ただし、これからは順調に解消され、現状ではカンタムデザイン社製PPMSの導入・国際共同研究の推進・外国人URAの雇用を予定通り推進できた。2021年度予算にも、同様の影響が出た。2020年度と同様の理由により、領域内における共同研究実施・物性解析拠点における共同研究実施のための消耗品・シンポジウム旅費・若手コアラボに参画する海外招聘研究者・海外動向調査のための旅費・高密度共役海外スクールに参画する海外招聘謝金などに相当する予算を繰り越した。

加えて、2021年度は使用内訳変更も行った。本研究領域では、高密度共役研究を実施する若手研究者（**高密度共役フェロー**）として、海外在住者・外国人研究員の雇用を予定していたが、COVID-19の影響に伴う入国管理規制・研究協力機関の制限により、雇用が困難となった。そこで、若手研究者の範囲を拡大して大学院生まで含めることとし、**高密度共役ジュニアフェロー**として共同研究に従事する大学院生を研究補佐員として雇用することとした。これは共同研究の促進に加え、若手研究者の育成を狙った施策である。加えて、国内の研究グループ間における**高密度共役大学院**（若手研究者・大学院生の共同研究支援）もCOVID-19による活動時間の制限に対応できる日程的な余裕を持たせる必要が生じたため、同様に人件費・謝金を旅費へと流用した。更に、領域内共用設備に相当する高密度物性評価拠点の整備を先行して実施し、付帯設備工事・物性評価装置の設置を行った。このため、同様に人件費・謝金をその他経費に使用した。結果、2021年度は使用内訳変更を行っていたが、COVID-19の影響低下とともに、これらの準備が大きな効力を発揮し始め、前半の影響を受けることなく2022年度以降は極めて計画通りに推進している。今後は、申請時の計画に沿って研究費を使用する。

国際的なネットワークの構築の取組については、若手教員ならびに大学院生に研究留学の機会を設ける計画であったが、2020年度～2022年度はCOVID-19の影響により全く実施できなかった。そのため、国際交流経費を翌年度に繰り越したほか、本領域から発信される研究成果のビジビリティを向上させるため、重要論文をオープンアクセス化する費用として使用した。国際シンポジウムも2020年度、2021年度に開催することはできなかったが、COVID-19の影響が低下した2022年度にドイツおよびフランスで開催することができた。今後は、申請時の計画に沿う形で国際交流活動を一層活発化させる。

【設備等の活用状況・活動状況】

研究費の効果的使用の工夫として、領域内共用設備に相当する高密度共役物性評価拠点（名古屋大学・京都大学・高エネルギー加速器研究機構）を総括班経費およびA03の予算により整備した。名古屋大学の拠点には、カンタムデザイン社製PPMSを総括班経費により購入し、A03竹延が整備した。具体的には、2021年度に導入・立ち上げ作業を行い、2022年度は汎用的な測定を可能とした。既に、領域内の一部の研究者から依頼された試料の測定を開始している（A01忍久保、畠山、A02芥川、上田（公募）、A03関、福井、吉田（公募）、A04福島、庄子、須田、田中）。京都大学の拠点は、A03関が総括班経費およびA03の予算により整備し、既に、A01忍久保、前田、深澤、田中（公募）、A02久保、瀧宮、芥川、灰野（公募）、久木（公募）、A03竹延、熊井、福井、木俣（公募）、A04福島、竹内、須田、北尾（公募）の試料を測定し、すでに21報の原著論文として発表されている。高エネルギー加速器研究機構の拠点では、A03熊井が領域内で合成された物質に対して、放射光X線回折による高密度共役の可視化を実現する電子密度分布解析拠点をA03の予算により整備した。現在は、A01忍久保、A03福井との共同で、モデルケースを構築すべく、電子求引性置換基を有するノルコロールの積層二量体中における π 電子の可視化を行っており、今後領域内での公開を目指している。

12 今後の研究領域の推進方策

研究領域全体を通じ、今後の本研究領域の推進方策について、「これまでの学術の体系や方向を大きく変革・転換させることを先導する」観点から、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。なお、記述に当たっては、今後実施する公募研究の役割を明確にすること。また、研究推進上の問題点がある場合や、国際的なネットワークの構築等の取組を行う場合は、その対応策や計画についても記述すること。

「高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ」領域では、基盤学問分野の中でもとりわけ多くの学問分野と境界領域を有する化学を中心とし、有機化学・機能物質化学・物性物理学間の Translational Research により従来の電子共役の概念を昇華させ、新たな共役概念である“X”-conjugation の学理構築を目指してさまざまな活動を展開している。有機化学と物性物理学間の「共同研究の推進」および学際領域プラットフォームでの「若手研究者の育成」を通じて、有機化学での π 共役に代表される電子共役の概念を、「電子非局在化によるエネルギー利得」に立ち戻り変革し、「これまでの学術の体系や方向を大きく変革・転換させることを先導する」ことを目指している。以下項目別に本研究領域の現況と今後の推進方策を述べる。

1) 共同研究の推進

現況：従来の学問分野の枠組みを超えた共同研究の推進のためには、領域内各研究者の強みを共有し、現有課題の認識を共有することが必要である。そのためには、お互いを良く知ることが第一歩となる。本領域では、**中間評価実施時まで、公開シンポジウム(3回)、オンライン領域会議(23回)、対面領域会議(2回)**を実施し、公開シンポジウムは領域外との、領域会議は領域内での Translational Research 推進のための徹底討論の場としてきた。

本領域は2020年11月に採択され、発足時から今に至るまで COVID-19 の影響を強く受けてきた。当時対面での会議が制限されていたこともあり、発足当初から積極的にオンライン会議を用いて領域運営を行ってきた。発足当初は計画研究の研究代表者および研究分担者、公募研究が採用されるようになると公募研究の研究代表者の研究発表および十分な時間を取った討議を行う**オンライン領域会議**を、隔週月曜日の昼に、これまで23回実施してきた。その結果、これまでに40件以上の共同研究が実施され進行中である。

また、共同研究を積極的に推進するために、領域内の**高密度共役物性評価拠点**として名古屋大学・京都大学・高エネルギー加速器研究機構を位置づけ、物性評価装置を集中的に設置し、A01, A02 で合成された新規化合物の物性評価をすすめてきた。これは、A03 を中心とした40報を超える共同研究原著論文として結実している。特に名古屋大学に整備された共用装置：カンタムデザイン社製 PPMS は共用装置として領域内共同研究の推進に大きな寄与を果たしている。

領域外への活動の展開として、日本化学会 CSJ 化学フェスタ、日本化学会春季年中長期テーマシンポジウム、日本化学会アジア国際シンポジウム、物性科学領域横断研究会などの機会を通じて境界領域への発信を行っている。また、一般向けアウトリーチとして、「現代化学」誌において過去3年にわたり、「高密度共役の科学」の特集ページを毎月継続して連載している。連載当初は計画研究の研究紹介を、その後は公募研究の研究紹介、続けてジュニアフェローの研究紹介をサイエンスライターインタビュー形式で掲載している。

今後の推進方策：これまでは、COVID-19 の影響を強く受け、共同研究のきっかけとなることが期待される領域会議や公開シンポジウムの対面開催が非常に難しかった。今後は、対面開催にシフトし、これまで以上に積極的に有機化学と物性物理学の間の領域内の交流を密にし、共同研究推進に取り組む。一方で、オンライン領域会議は頻繁に開催可能であり、効果も高いことが証明されているのでこれは今後も継続的に開催する。今後は、これまで開催不可能だった、海外の研究者を招いた国際シンポジウムを積極的に開催するのみならず、学生の相互派遣を軸とする国際共同研究の推進にも取り組む。

2) 若手研究者の育成

現況：本領域では、育成すべき「若手」の概念を若年側に大きくシフトさせ、大学院博士課程を研究者としての First Career = 「若手」と考え、計画・公募研究に参画する博士号取得直後の研究者・大学院博士課程学生の育成に最重点を置いた活動として、**高密度共役フェロー・高密度共役ジュニアフェロー**の取

り組みを進めてきた。当初から予定していた博士研究員である高密度共役フェローに加えて、アカデミアを希望する博士後期課程進学者および進学予定者を研究アシスタントとして雇用する高密度共役ジュニアフェロー制度を設計し運用した。これまで、7名のフェロー、16名のジュニアフェローが在籍しており、領域会議の際に発表の機会を設けるなどして、領域全体で多方面からの研究フィードバックを行うことで若手の成長を促す取り組みを行ってきた。

若手育成の活動の中核に**高密度共役若手会**がある。これは、「高密度共役の科学」の若手研究者（大学院生、ポスドク、若手研究者）の交流と人材育成を目的とした組織であり、若手研究者がそれぞれの専門分野の垣根を越えて領域内で相互に交流し、情報交換や共同研究が活性化されることで、本領域研究がボトムアップ的に進展していくことを期待している。これまで継続して領域内外の講師を招いて行う年5回程度の若手会オンラインセミナー、学生がポスター発表する年2回程度の若手会オンラインポスター発表会&懇親会を行ってきた。

これらの活発な活動の結果として、領域発足以降、本領域の多数の研究者が異動または栄転しており、（橋本：東大准教授；須田：京大准教授；畠山：京大教授；酒巻：大阪公大准教授；渡邊：東大准教授；福井：名大講師；田中：京大准教授；水上：東北大准教授；庄子：東工大准教授）、また、日本学士院学術奨励賞・日本学術振興会賞1件（畠山）、若手科学者賞3件（橋本、田中、小西）、日本化学会進歩賞2件（石垣、田中）などの受賞に結び付いている。

今後の推進方策：これまでではすべての活動がオンラインであったが、今後は対面での若手会セミナーや若手会ポスター発表会&懇親会を開催するに加えて、若手合宿等も行っていく予定である。若手研究者は良きメンターと良きライバルがいる環境で成長する。また、特に、本領域の**高密度共役若手会**は、有機化学と物性物理学の間の垣根のない学際領域プラットフォームであり国際的に見ても非常にユニークな取り組みである。ここで育った若手研究者は、将来も学際領域で指導的立場として活躍することが期待されるため、今後も積極的な支援を継続して実施する。

3) 公募研究の役割

公募研究では、計画研究がカバーしていないユニークな物性測定技術や分子合成技術を持っている研究者を積極的に採用し、計画研究と相補的に機能させることを念頭に置いて運営を行っている。前述のすべての活動において、計画研究の研究代表者、研究分担者、公募研究の研究代表者の区別をすることなく活動を行ってきた。後半2年間の公募研究では、逆光電子分光（吉田）や静水圧下スペクトル測定（福原）などユニークな物性測定技術や、環状 π 共役（土戸）や中性ラジカル（村田、上田）などユニークな分子合成技術を持っている公募研究者が採用され、本領域の学際領域プラットフォームで活躍する環境が整っており、共同研究を通じて相乗的な研究展開が期待される。

4) 国際的なネットワークの構築等の取組について

長引く COVID-19 の影響により、2020-2021 年度にはその活動に大きな制限を受けつつも、2022 年度以降に積極的な国際共同研究活動の支援を展開し、Solvay Workshop “Ultra-High Mobility (UHMob, 2022 年度共催)”, University of Strasbourg 共同 Seminar “Condensed Conjugation (2022 年度主催)”, 環太平洋国際会議 PACIFICHEM2020 (2021) “2D-3D Stacking of π -Conjugated Molecular Systems”などとして結実させた。これらの国際的なネットワークの中心には本領域があり、新たな国際ネットワークが構築されつつある。今後は、これまで開催不可能だった海外の研究者を招いた国際シンポジウムを積極的に開催するのみならず、大学院生の相互派遣を軸とする国際共同研究の推進にも取り組む。

5) 「これまでの学術の体系や方向を大きく変革・転換させることを先導する」ことに結び付ける方策

冒頭でも述べたように、本領域の活動の軸は、有機化学・機能物質化学・物性物理学間の Translational Research により従来の電子共役の概念を昇華させ、新たな共役概念である“X”-conjugation の学理構築を目指すことである。有機化学と物性物理学間の「共同研究の推進」および学際領域プラットフォームでの「若手研究者の育成」を通じて、有機化学や物性物理学といった従来の学問の枠組みを超えて、「**これまでの学術の体系や方向を大きく変革・転換させることを先導する**」ことを達成しようとしている。本領域の学際領域プラットフォームで育った若手研究者が指導的立場に立つ頃には、あたかも分子内共役と分子間共役の区別なく電子が非局在化しエネルギー利得を受けるように、彼らは有機化学と物性物理学の区別なく自由に研究活動を行い次々と新しい概念を構築していくようになること信じている。

13 総括班評価者による評価

研究領域全体を通じ、総括班評価者による評価体制（総括班評価者の氏名や所属等）や本研究領域に対する評価コメントについて、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。

【名古屋大学教授 阿波賀 邦夫】

本領域は、分子性物質の設計、分子間空隙の制御、そして凝縮相における熱ゆらぎ抑制によって高密度共役を達成し、そこから生まれる新奇物性を明らかにすることを目的として発足した。領域代表の優れた先導と総括班メンバーを中心とする結束によって、数値目標として具体的に掲げた分子間距離 0.3 nm 未満にあと一步まで迫るとともに、個々の分子合成、結晶化などの分子集積、そして物性開拓において卓越した成果を挙げている。これらの成果を高密度共役を切り口として論文公表へと結びつける意欲も高く、IF 値の高い科学雑誌に多くの成果が報告されている。さらに領域活動においては、高密度共役フェローやジュニアフェローといった若手支援策が功を奏し、領域研究全体を活性化している様子が伺われる。今後は、対面の機会を利用した研究活動の活性化とともに、成果の国際的な発信にもさらに努力していただきたい。研究内容に関しては、基底状態や平衡状態などにおける静的な高密度共役から、高密度共役の概念を遷移状態や励起状態、あるいは局所構造にまで拡大し、いわば動的な高密度共役から発現する新規物性の開拓に期待したい。本領域の優れた研究成果を集約し、最終目標として掲げた "X"-conjugation の学理の確立と普遍化をぜひ実現していただきたい。

【東京大学教授 岩佐 義宏】

日本物理学会を主な活動の場としている評価者は、有機物質、分子性物質の物性物理研究が発表の場としている「領域7」の発表件数が近年減少していることを知っている。有機伝導体、超伝導体、有機デバイスなどの基礎研究分野がピークを過ぎたのが理由だと思われるが、評価者の個人的な意見として、各分野が非常に専門化した結果化学者と物理学者の協力関係が縮小していることに懸念を持っていた。本領域は、高密度共役、"X"-conjugation を中心概念として、無機物に勝る有機物を創成する」という非常に挑戦的なゴールを据えている。そのためには、化学者と物理学者の協力関係が不可欠で、本領域は境界領域にいる我が国の主要な研究者を結集しており、評価者としては大いに期待している。中間報告書から、非常に多くの成果が上がっていることが読み取れるうえ、先日出席した対面の公開シンポジウムでは、それぞれの研究が順調に進捗していることがわかり、大変うれしく感じている。今後は、0.3 nm の特異点をさらに追及するとともに、化学・物理の共同研究によってはじめて実現する革新的成果の創出を強く期待している。

国際化、若手の育成についても積極的に取り組んでおられ、これらを高く評価したいと思う。個人的には本領域主催の国際会議を主催し、領域及び我が国の当該分野の存在感をアピールしていただきたいと感じた。

【京都大学名誉教授・湖南師範大学特別教授 大須賀 篤弘】

学術変革領域研究 A「高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ」は大変意欲的な研究である。日本における化学研究の国際的地位が低下傾向を見せる中、本研究グループは非常に健闘していると高く評価できる。参加研究者はバランスよく選抜され、ほとんどの研究者が高密度共役の実現に向け新しい有機分子を開発し、興味深い成果を得ている。積層有機分子の面間距離を一つの指標として、より近接した積層体を創成しようとする試みや一定の空間内にできるだけ多くの電子を滞在させようとする試みは有意義である。中でもノルコロールなどの安定な反芳香族分子の分子間相互作用には、これまでに知られていない新しい相互作用が含まれている可能性があり有望に思える。しかし、本評価者には "X"-conjugation なる概念がまだはっきりとしない。高密度共役有機分子が新しい電子物性を持つ可能性があることには同意する。しかし、従来の電子共役概念を打ち破る新しい考え方が出現するのかどうかは不明に思える。「電子共役概念の変革」という非常に重要な課題が、5年間程度の期間で達成されるとは思えず、息の長い腰を据えた取り組みを求める。批判しているのではなく、挑戦的な課題を目指す本領域の姿勢を評価しているのである。故にこそ、新しい電子共役概念の確立を大いに期待したい。

【京都大学名誉教授 田中 一義】

研究期間前半における本研究領域の進展は顕著である。新規の合成開発や開発物質の物性測定に関するコラボは円滑に進展している。合成開発はそれぞれの当該メンバーが活発に行っており、 π 電子共役系のユニークな特性を見せると期待できる種々の物質合成に成功を取めている。物性測定に関する機器 (PPMS) 導入が当初遅れたのは残念であったが、ここにきて必要な物性測定についても円滑に機能しており、合成メンバーと測定メンバーのコラボがとれているように見受けられる。若手 (PD・大学院生) の育成は名実ともにしっかり進んでおり、若年研究者層の promotion も順調に進んでいる。今後、外国研究機関や外国研究者とのコラボを充実させて貰えればと願う。また、アウトリーチ活動は積極的に行われており、これらは化学研究者の間に「X 共役」の概念を広くアピール・浸透させることに有益であろう。特に「現代化学」誌のように学部生層も読むメディアにおける広宣活動が当初か

ら継続的に行われていることは注目に値する。以下は研究後半における目標達成に関わる評価者の希望である。

(1) 交換反発相互作用に打ち勝つ「0.3 nm 未満」の目標達成に対する明確な実験的・理論的指針も出して行ってほしい。

(2) 動的な「0.3 nm 未満」達成も考慮に入れてほしい。例えば、分子振動あるいは双極子モーメントの利用など素励起を取り込んだ形での考慮もあってよいと思える。

(3) 「分子間共役」の具体化、学理化に向けて注力してほしい。とくに旧来開発されていた有機 CT 錯体では、ある種の分子間共役がポイントとなって電子輸送特性に寄与していたと思えるが、こういう概念との差別化・新規性を明確に打ち出してもらえれば有難い。

【九州大学名誉教授 筒井 哲夫】

目的である「分子性物質の設計・分子間空隙の制御・凝縮相における熱ゆらぎ抑制により、分子間電子共役 (= 高密度共役) を達成し、最先端の機能物性科学的評価手法により得られた高密度共役物質の各種物性を明らかにする」に向けて、着実な進展が遂げており極めて高く評価する。有機化学 (物質基盤) から物性化学と物性物理の分野 (実体論構築)、そして実験と理論の統合を図る物理 (本質論の展開) までのこれまで交流が極めて少なかった学問分野が、計画班と公募研究者の組み合わせで相互交流が可能な機能集団にくみ上げられている。本領域が掲げる新しい学理の構築はわずか 5 年で完結するものでは決してなく、10 年 20 年に及ぶ歴史的評価に耐え抜いて初めて完成の域に到達するものと考えられる。従って、本研究期間で残すべき最も重要なものは、広い学問分野で読まれ高い評価を受ける質の高い原著論文の集積である。この視点でもこの 3 年間の成果は極めて高く評価できる。この 3 年間は COVID-19 による厳しい行動制限下にあったが、様々な工夫により国内外の研究者間の密接な交流がなされている。その成果は計画班と公募研究者との多くの共同研究成果として現れ、若手育成のための施策も若手研究者の成長に貢献しつつある。今後は本領域の画期的な成果の国際的認知を獲得し、広く世界的に通用する新しい学問分野の確立に至ることを期待する。

【Oxford 大学教授 Harry L. Anderson】

The central theme of this project is to explore “X”-conjugation: electronic delocalization over several molecules, rather than confined to a single π -system. Stacked norcorrole complexes provide an excellent illustration of this concept. Electronic delocalization over the two norcorrole molecules in the stack results in an aromatic electronic configuration, whereas a single norcorrole is anti-aromatic. It will be interesting to discover whether this type of behavior is fairly unique to norcorroles, or whether it can be generalized to a broad class of organic materials. Normally, π -stacked molecules have a layer separation of about 3.5 Å, but the norcorrole stacks have a remarkable small layer spacing (3.05 Å) resulting in stronger electronic interactions. Recent research as part of this project has revealed other types of molecular stacks with very short layer spacings, such as porphyrin ion pairs. Another approach being explored as part of this project is to bringing molecules exceptionally close together through chalcogen bonding. An excellent aspect of this project is that it is built on close collaboration between organic chemists, condensed matter physicists and theoreticians. Since its launch two and a half years ago, the project has already been extremely fruitful, generating more than 150 articles in high-ranking international journals. The quality and breadth of the achievements are extremely impressive.

【Wuerzburg 大学教授 Frank Würthner】

X-conjugation is an intriguing concept going beyond conventional concepts of conjugation as established in σ - or π -conjugation. As described by Seki and colleagues, it is based on enhancing the conventional π - π -stacking interaction by decreasing the distance between the molecular building blocks. The ambitious goal is to establishing molecules densely stacked in space. Remarkably, within the short period of less than three years, several synthetic groups were able to synthesize molecular systems of such kind. For instance, the Shinokubo group has accomplished the close distance of 3.05 Å within a dimer of antiaromatic norcorroles and proven their three-dimensional aromaticity. The utilization of charged π -systems as pursued by Maeda has worked out successfully with establishing π - π -contacts of only 3.02 Å. The A02 team aims for the optimization of strong intermolecular interactions and their application over larger distances for the respective supramolecular elements. Several team members, e.g. Kubo with spin-spin interactions in π -stacks or Takimiya with chalcogen bonding made significant progress. As an example, Takimiya established densely packed layers of thiolated π -scaffolds to afford organic transistors with very high mobility. In summary, the team made significant progress in the design of new molecular systems for X-conjugation. They proved the viability of the concept and opened up several highly promising avenues for the fundamental understanding of conjugation in general and applications in the field of organic electronics.