
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

領域番号： 20A204

令和2年度～令和6年度
科学研究費助成事業（科学研究費補助金）
（学術変革領域研究(A)）
研究成果報告書

令和7年5月

領域代表者 関 修平
京都大学・工学研究科・教授

はしがき

本学術変革領域研究「高密度共役の科学」では、分子に拡がる電子共役系の近接に伴って形成される新しい電子共役の概念形成を目指して研究を進めた。電子共役の変革を導く新概念として、1) 0.3 nm 以下の電子共役系の接近による分子間電子共役の発達と定常・平衡状態としての単離、2) 電子非局在に伴う3次元芳香族性の観測、3) 共役分子近接における特異点の発見、4) 低次元電子共役の発達に伴う電子状態密度の制御と反転対称性の破れによる特異輸送現象の発見、が挙げられる。共役分子性材料の機能制御における重要な設計指針が本研究で明らかとなると同時に、次元制御された分子間電子共役概念の国内外への展開を進めた。

本学術変革領域研究の学術的意義は、1) 新しい電子共役概念の存在を明示し、2) それがどのような電子共役近接によって導かれるかを定量的に明らかにし、3) これを実際の分子性物質として具現化できること、を明確にしたことにある。加えて、電荷や角運動量などの輸送現象における新しい分子間共役の果たす役割と特異点、並びに分子対称性の影響など、物性の制御における鍵を明らかとした。これらの発見は、20報を超える Top1%論文を含むおよそ650篇の論文として発表され、これらの成果をもとにした次の研究を支える博士号の授与も50名超を数えるなど、研究・教育両面で重要な役割を果たしている。

目 次

研究組織

- 1 総括班・総括班以外の計画研究
- 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 公募研究

研究領域全体に係る事項

- 4 交付決定額
- 5 研究領域の目的及び概要
- 6 研究組織の連携体制
- 7 研究目的の達成度及び主な成果
- 8 当該学問分野及び関連学問分野への貢献の状況
- 9 研究発表の状況
- 10 審査結果の所見及び中間評価結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況
- 11 若手研究者の育成に関する取組実績
- 12 アウトリーチ活動に係る取組実績
- 13 研究費の使用状況
- 14 総括班評価者による評価

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]	交付決定額
					課題状況
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	317,070 (千円)
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	172,380 (千円)
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	48,100 (千円)
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・大学院理学研究科・教授	3	176,670 (千円)
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・大学院理学研究科・准教授	3	49,920 (千円)
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	160,680 (千円)
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	189,020 (千円)
総括班及び総括班以外の計画研究 合計					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。）

1 総括班及び総括班以外の計画研究 (つづき)

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]	交付決定額
					課題状況
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・大学院新領域創成科学研究科・准教授	3	59,850 (千円)
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	54,730 (千円)
総括班及び総括班以外の計画研究 合計 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	研究総括・高密度共役フェロー
分担	忍久保 洋	名古屋大学・工学研究科・教授	事務総括・高密度共役フェロー
分担	久保 孝史	大阪大学・大学院理学研究科・教授	国際研究活動支援
分担	竹内 正之	国立研究開発法人物質・材料研究機構・高分子・バイオ材料研究センター・センター長	広報・連携支援
分担	竹延 大志	名古屋大学・工学研究科・教授	領域運営方針の策定・企画
分担	芥川 智行	東北大学・多元物質科学研究所・教授	若手海外連携コアラボ
分担	松田 建児	京都大学・工学研究科・教授	領域運営方針の策定・企画
	合計	名	

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（つづき）

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
分担	畠山 琢次	京都大学・理学研究科・教授	領域運営方針の策定・企画
分担	前田 大光	立命館大学・生命科学部・教授	領域運営方針の策定・企画
分担	瀧宮 和男	東北大学・理学研究科・教授	領域運営方針の策定・企画
分担	深澤 愛子	京都大学・高等研究院・教授	広報・Diversity推進
分担	熊井 玲児	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授	領域内連携支援
分担	福島 孝典	東京工業大学・科学技術創成研究院・教授	領域外連携支援
分担	橋本 顕一郎	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授	若手育成支援
	合計		名

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（つづき）

代表／ 分担	研究者氏名	所属研究機関・部局・職	役割分担
分担	酒巻 大輔	大阪公立大学・大学院理学研究科・准教授	若手育成支援
分担	須田 理行	京都大学・工学研究科・准教授	若手育成支援
	合計	16 名	

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： 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	反芳香族化合物の高密度積層の実現
分担	前田 大光	立命館大学・生命科学部・教授	電荷相互作用と分散力の協奏的利用
分担	畠山 琢次	京都大学・理学研究科・教授	新規含ホウ素 π 電子化合物の創製
	合計	3 名	

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： 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・大学院理学研究科・教授	研究統括ならびに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	分子集積体の構築と物性評価
分担	芥川 智行	東北大学・多元物質科学研究所・教授	分子の配列制御と物性評価
	合計	3 名	

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： 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・大学院理学研究科・准教授	研究総括・研究全般を遂行
分担	清水 大貴	京都大学・工学研究科・助教	分子構造解析・理論計算
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
	合計	3 名	

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： 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	統括・物性測定
分担	熊井 玲児	大学共同利用機関法人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	

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： 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・大学院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	国立研究開発法人物質・材料研究機構・高分子・バイオ材料研究センター・センター長	高密度共役分子集積体の協同的組織化
	合計	4 名	

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： 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・大学院新領域創成科学研究科・准教授	研究の統括と極低温・超高压実験
分担	庄子 良晃	東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授	物質の設計と合成
分担	水上 雄太	東北大学・理学研究科・准教授	強磁場実験
	合計	3 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]	交付決定額
					課題状況
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	7,800 (千円)
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	7,800 (千円)
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	7,670 (千円)
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・大学院工学研究科・教授	1	7,800 (千円)
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・理学部第一部化学科・助教	1	7,800 (千円)
A01 公	21H05498 高反応性分子を活用した高密度アレー ノファンの合成 令和3年度～令和4年度	羽村 季之	関西学院大学・生命環境学部・教授	1	7,800 (千円)
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	7,800 (千円)
公募研究 合計 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

3 公募研究（つづき）

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]	交付決定額
					課題状況
A01 公	23H04022 新奇B2N6骨格を基礎とした高密度N6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	東京科学大学・理学院・教授	1	7,800 (千円)
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	7,670 (千円)
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・大学院工学研究科・助教	1	7,800 (千円)
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・理学部第一部化学科・講師	1	7,800 (千円)
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	7,800 (千円)
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	7,800 (千円)
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	7,800 (千円)
公募研究 合計					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

3 公募研究（つづき）

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]	交付決定額
					課題状況
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	7,800 (千円)
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・大学院基礎工学研究科・教授	1	7,800 (千円)
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・大学院基礎工学研究科・准教授	1	7,800 (千円)
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・先進理工系科学研究科（理）・ 教授	1	7,800 (千円)
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（系）研究科（研究 院）・講師	1	7,800 (千円)
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	7,800 (千円)
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	7,800 (千円)
公募研究 合計 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

3 公募研究（つづき）

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]	交付決定額
					課題状況
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	7,800 (千円)
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 一郎	大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授	1	7,800 (千円)
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・先進理工系科学研究科（理）・ 教授	1	7,800 (千円)
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・大学院先端科学研究部（理）・ 准教授	1	7,800 (千円)
A03 公	21H05470 光誘起強相関FETにおけるスピン偏極フ エ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	12,350 (千円)
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・大学院工学研究院・教授	1	15,600 (千円)
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	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 ・原子力科学研究所 先端基礎研究センタ ー・研究副主幹	1	7,800 (千円)
公募研究 合計 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

3 公募研究（つづき）

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]	交付決定額
					課題状況
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・大学院工学研究院・教授	1	7,800 (千円)
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ークラウド 令和5年度～令和6年度	福原 学	東京科学大学・理学院・准教授	1	7,800 (千円)
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	静岡大学・理学部・教授	1	7,800 (千円)
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	7,800 (千円)
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・大学院工学系研究科（工学部） ・助教	1	7,670 (千円)
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・大学院基礎工学研究科・准教授	1	3,900 (千円)
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	国立研究開発法人物質・材料研究機構・高分子・バイオ材料研究センター・グループリーダー	1	7,800 (千円)
公募研究 合計 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

3 公募研究（つづき）

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]	交付決定額
					課題状況
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	7,800 (千円)
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・生産技術研究所・准教授	1	7,800 (千円)
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	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・専任研究員	1	5,590 (千円)
公募研究 合計 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. 交付決定額

年度	合計	直接経費	間接経費
令和2年度	333,320,000 円	256,400,000 円	76,920,000 円
令和3年度	297,596,000 円	228,920,000 円	68,676,000 円
令和4年度	293,670,000 円	225,900,000 円	67,770,000 円
令和5年度	311,220,000 円	239,400,000 円	71,820,000 円
令和6年度	297,570,000 円	228,900,000 円	68,670,000 円
合計	1,533,376,000 円	1,179,520,000 円	353,856,000 円

5 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、具体的かつ簡潔に記述すること（2頁以内）。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（例えば、「新しい原理や学理の発見・追究をするもの」、「学術の概念や体系の見直しを迫るもの」、「大きな発想の転換や斬新な方法論によりブレークスルーをもたらすもの」。）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。

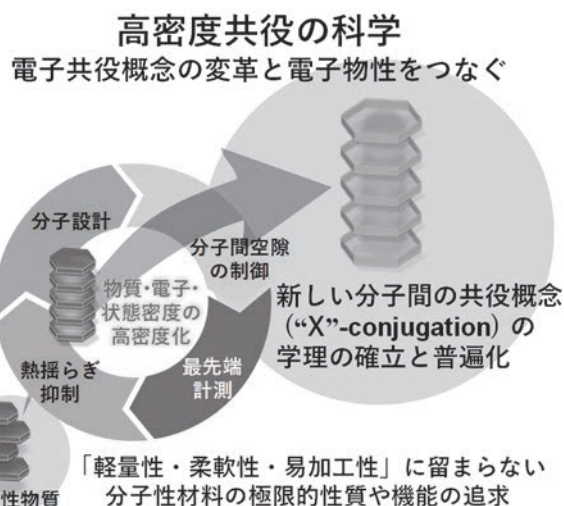


図1 「高密度共役の科学」概要

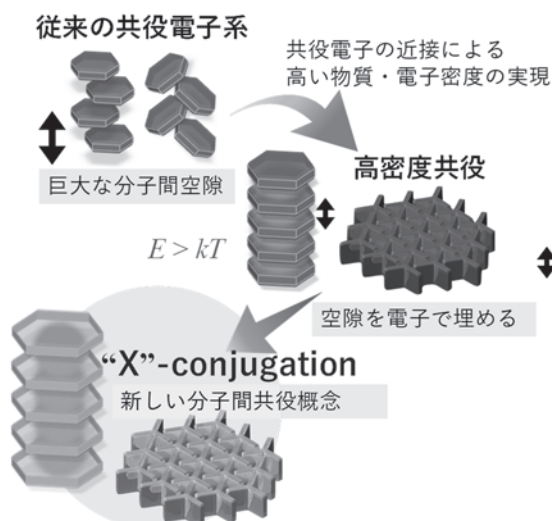


図2 既存の枠組みを超越する高密度共役と、それを明確に定義する概念：“X”-conjugation

(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。この事実は、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へ本研究領域研究において到達することができた。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、その電子輸送特性の定量的な評価から明瞭に特異点が存在することを指摘することができた。新しい電子共役のカタチ：分子間共役としての“X”-conjugationはここに存在し、明確な分子凝集系設計のための指針に加えて、後述するこの共役電子系の接近における新しい共役電子系を有する分子構造の異常性：共役電子系の空間反転対称性の重要性を示唆している。

達成目標：

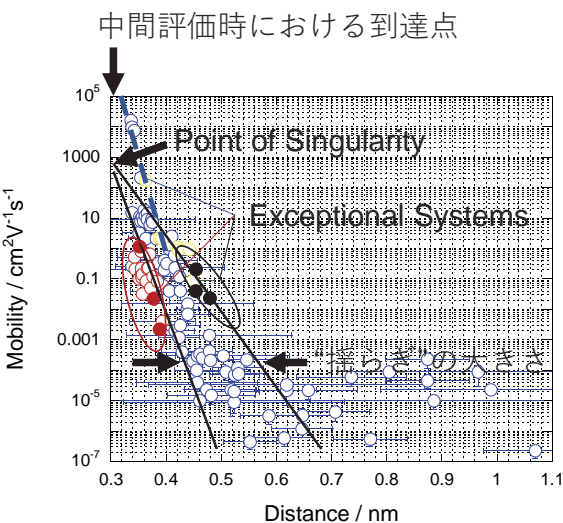
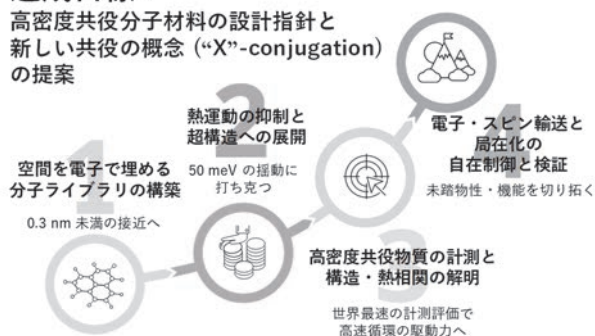


図3 本領域を設定した時点での研究目標と中間評価時点での到達点

6 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記述すること（1頁以内）。

【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た(図4)。研究開始直後から緊密な連携が確立され、活発な共同研究が実施された。これまで本領域から総数 672 報(2025年5月末時点)の論文が発表されてきた。このうち、およそ1/4に当たる166報の論文が公募研究を含む領域内研究者間の共著論文として発表されている。なかでも116報の論文がそれぞれの研究項目の枠を超えた分野横断型研究によって得られた成果である。とりわけ、A03が関与する項目間の共著論文は82報発表されており、当初の領域の設計どおり計測化学・物性物理学に強みをもつA03の物性評価技術が学術変革エンジンとして実際に機能したことが伺える。



図4 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外で相互に連携し、多くの共同研究が遂行された。図5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されたことが特筆される。計画研究どうしの連携から得られた成果として、124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30件含まれる。プレスリリースに至った大きなインパクトをもつ研究成果の多くも、このような共同研究から生み出された。それぞれの具体的な研究成果については、「7. 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分野融合による研究成果が得られており、本学術変換領域研究の成果の1つの形と言える。

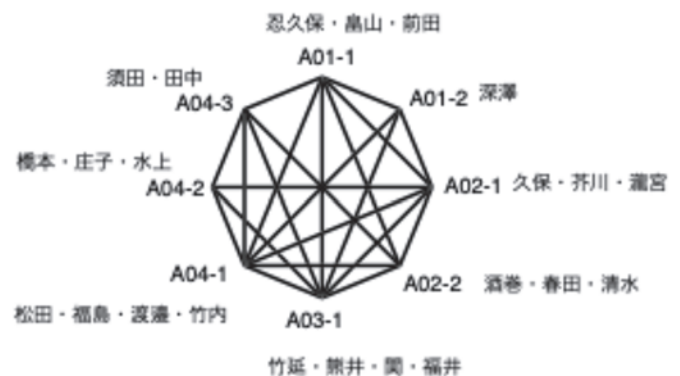


図5 計画研究間の共同研究の実施状況

【公募研究を含む連携体制】

公募研究を含めた領域全体の連携体制の緊密化を図るため、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24回、合宿形式の対面領域会議を2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べく、ディスカッションを進めた。また、コミュニケーションツールである Slack を活用し、研究者どうしが常時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、100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6に示すように、A01～A04のそれぞれの研究項目に対して、バランスよく公募研究が連携し、共同研究が展開されたことが見て取れる。公募研究を含む共同研究も着実に進展し、52報の論文が既に公表されている。



図6 計画研究一公募研究間の連携

【連携のための人的交流】

詳細については「11. 若手研究者の育成に関する取組実績」の項で述べるが、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研究の推進と若手育成に取り組んだ。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**の枠組みを活用した。総括班により旅費の支援のもと大学院生を共同研究先に派遣して、派遣先の研究者の綿密な指導の下での研究インターンシップを実施した。のべ34名の大学院生が本制度のもとで共同研究に参画した。

7 研究目的の達成度及び主な成果

本研究領域の研究目的の達成度及び主な成果について、以下のとおり記述すること。

1. 研究領域全体の達成度及び成果の概要

以下の点について具体的かつ簡潔に記述すること（2頁以内）。

- (1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか
- (2) 研究を推進するに当たって特に留意した点、生じた問題又は課題への対応状況等

※研究推進の過程において当初に想定・予見していなかった新たな展開（計画、研究手法、アプローチ方法の見直し又はセレンディピティ等）によって得られた研究成果がある場合には、その成果の内容とともに、当該成果が得られた経緯を当初計画との関係性を含めて説明すること

2. 計画研究及び公募研究の達成度及び成果

研究項目（計画研究及びそれと連携している公募研究）ごとに、以下の点について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）。記述に当たっては、「9 研究発表の状況」に記載の研究成果との対応関係がわかるように記載すること。

- (1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか
- (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（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。）

※研究推進の過程において当初に想定・予見していなかった新たな展開（計画、研究手法、アプローチ方法の見直し又はセレンディピティ等）によって得られた研究成果がある場合には、その成果の内容とともに、当該成果が得られた経緯を当初計画との関係性を含めて説明すること

（1. 研究領域全体の達成度及び成果の概要）

1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか

本学術変革領域の最終目的は、分子間空隙の極限的な縮小と電子局在性の制御を両立し、新しい分子間共役である“X”-conjugation の実測・実証・概念の確立を行うこと、またこの新しい電子共役系を安定に具現化し、その特異な機能を明らかにすることにある。設定された具体的な目標は、[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] 50 meV の熱揺動に打ち克ち、その抑制・制御のための相互作用の物質への組み込み・超構造への展開、[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-構造相関評価の確立、[目標 4] 電子・スピン輸送/局在化の自在制御と検証、他を寄せ付けけない状態・機能の提案、である。これらの設定目標について本領域での達成状況を具体的に記述する。

[目標 1] 空間充填のための分子ライブラリの構築と 0.3 nm 未満の接近：

図 7 に、本研究領域において解析がすべて完了した共役分子性物質の極限的な接近と、その状態における電子輸送特性の相関を示した。完全に解析が終了した分子系の構造点のみであっても、前頁に示した中間評価時の分子系を表す点の 2 倍超に達し、明瞭に 0.3 nm に至る電子共役系の接近において電子状態密度を反映する電荷輸送特性の特異点がみられる。目標値として設定した 0.3 nm をその境界として示したが、構造揺らぎ内でこの値に至る分子系は 8 例超を見出した。これらはすべて一次元を中心とする低次元分子近接において安定に単離され、この目標は完全に達成された。

[目標 2] 50 meV の熱揺動の克服と相互作用組み込み・超構造への展開：

本領域で実現された電子共役系の稠密集積における構造の揺らぎと、新しい分子間電子共役系上で観測される電子状態密度の関数としての電荷移動度の相関について図 8 に占めた。電荷移動度のレンジとしては、前述の特異点以下となる領域： $\mu = 10^1 \sim 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ において、構造の熱揺らぎを反映する分散： σ は 0.03 nm 程度まで低下し、熱活性過程およびバンド型電子輸送の境界となる $\mu_{\text{ave}} = 1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を記録している。これは、この領域において分子間に組み込まれた相互作用が明らかに熱揺らぎを抑制できることを明確に示しており、分子間共役を構成する分子ユニット一つあたり、静電相

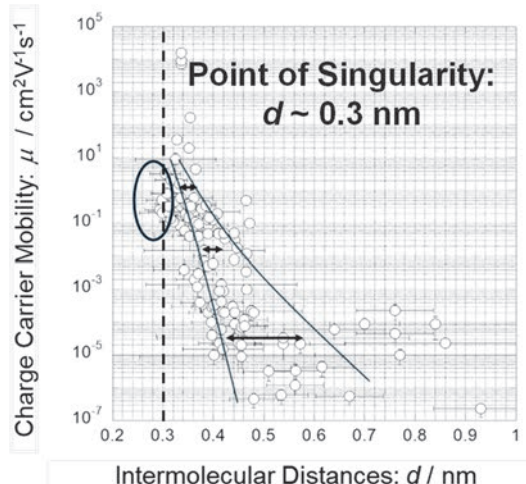


図 7 本領域の最終年度においてすべて解析が完了した分子性物質の凝縮相における接近 (d) と電子輸送特性の相関。0.3 nm に至る電子共役系の接近によって明らかな特異点に至ること、それ以上の接近を引き起こす分子系の存在（円形でハイライト）が確認できる。

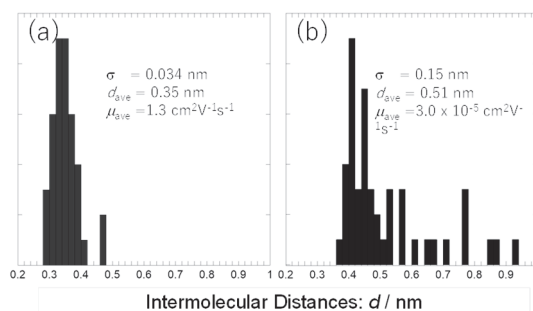


図 8 分子集積構造の熱揺らぎを反映する電子共役系の相関距離の分布。共役系上に付与された電荷の有効質量・移動度の区間 (a): $\mu = 10^1 \sim 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (b) $\mu = 10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ において解析

相互作用点1～2，強固な水素結合2個以上の組み込みによってこの領域に達することが明らかとなった。

【目標3】 高密度共役物質の物性計測と構造-熱相関： 目標1・2における特異点の指摘と相互作用の定量的評価は，本目標3における超高密度電荷注入下での伝導特性評価・超迅速X線構造解析・複合電磁波分光法による300種を超える共役分子性物質の系統的な解析により明らかとなった。実験的には世界最速となるこの評価法によってもたらされたこの結果は，構造と熱揺らぎの相関にとどまらず，新しい共役分子集積における従来の常識を打ち破る低次元共役分子集積の可能性を見出した。図9には，空間反転対称性が破れた分子：キラル共役分子の二次元集積における異常性を特に強調して示している。キラル共役分子群はその集積における次元性によって明確に2群に分類され，一方では明らかに高い電子状態密度を反映する高い電荷移動度が観測されている。19世紀から現代まで続くWallachの法則に一石を投じるAnti-Wallach則と考えられるこの物質群の発見は，今後の高密度共役物質の設計とそこから導かれる電子機能の新しい局面を拓くものと考えている。

【目標4】 電子・スピンの自在制御と新しい状態・機能の提案：

光学機能と電子の並進・角運動量を自在に制御するための高密度共役状態の展開は，光を用いた電子共役状態の自在かつ協同的なスイッチング・分子集積における相互作用の強弱を用いた協同的な構造変換・超高密度電荷注入による分子性物質の絶縁体-金属転移の観測・電子スピンフラストレート系におけるキタエフスピングラス状態の機構解明とマヨナラ励起の実験的な検証・空間反転対称性が破れた高密度共役 van der Waals 超格子構造下における>95%となる電子スピン偏極率の達成などの成果として結実した。これらはすべて従来にはその代替が存在しなかった状態と物質群の提案であり，前述の電荷の輸送における特異点の指摘と～100%となる偏極率の達成は十二分に“自在制御”であるだけでなく，電子相そのものの制御を達成できたと考えている。加えて，目標3で指摘したAnti-Wallachに基づく高密度共役状態の提案は，これらにおける共役分子性物質設計の自由度を破格に拡張するものである。

(2) 研究を推進するに当たって特に留意した点、生じた問題又は課題への対応状況等

本学術変革領域“高密度共役の科学”は2020年度に発足した。この年度のすべての研究が，COVID-19の影響を受けたため本項ではあえてこれに言及しない。研究の推進にあたって特に留意した点は，1) 単なる“次世代”というだけではない，10～20年後の我が国の研究を支える研究者の育成，ならびに，2) 高密度共役概念の形成における国際的なプレゼンスの確立と国際共同研究の推進であった。1) については領域構想時に提案した博士研究員を対象とする“高密度共役フェロー”の考え方を，“高密度共役ジュニアフェロー”として博士課程学生および進学を決意した修士課程学生にまで拡張し，徹底的な若年層研究者支援を行った。その結果，博士課程学生・日本学術振興会特別研究員・博士号取得者・博士研究員任用者・アカデミア研究者任用のいずれのカテゴリにおいても，本領域発足前の4～5年間と比較してすべて倍以上とすることができた。「高密度共役大学院」を活用した領域内共同研究支援や「高密度共役若手会」をはじめとする総括班活動が果たした役割は極めて大きい。2) については，領域シンポジウムをMax Planck Institute (2022), Univ. Strasbourg (2022), Univ. Milano (2024), Univ. Torino (2024)にて Condensed Conjugation を冠して行い，研究成果を積極的に発信してきた。これらを端緒とした領域内共同研究・国際共同研究が300報を超える論文として2025年5月現在ですでに刊行されている。さらに，領域からは20報のTop1%論文と58報のTop10%論文が出版され(領域開始後～2024年)，国際的に認知されていることが見て取れる。ただし，国際共同研究の実施における問題点は，COVID-19よりはむしろ，経済安全保障に基づく要請による研究試料・人的交流の制限にあった。この影響は，特に2023年度以降顕在化し，領域研究の加速の障害となったケースが多数存在した。海外からの博士研究員の採用・派遣や留学生の受け入れの障害となるのみでなく，海外研究機関との研究推進のための試料の提供や討議に，安全保障の観点に影響するのは遺憾以外の何物でもなく，学術変革領域研究としての対応では如何ともしがたい。

(2. 計画研究及び公募研究の達成度及び成果)

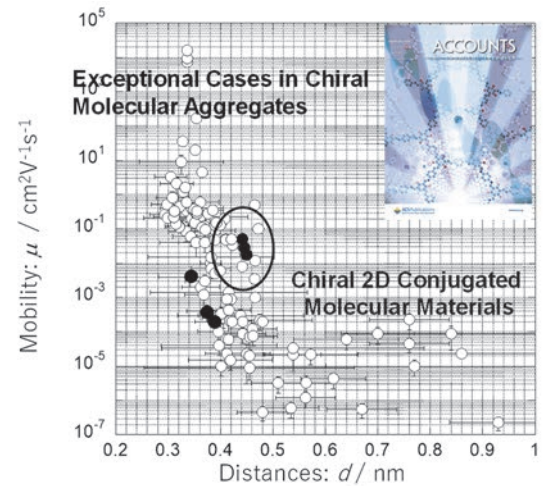


図9 分子の近接における特異点の指摘にとどまらない新しい共役分子凝縮構造設計の指摘。高密度共役構造の追及の過程で見出された，単にキラル分子集積における問題点(Wallach Rule)を越える，新たな対称性が破れた稠密分子集積構造の可能性を示唆する，Anti-Wallach系の提案(二次元キラル分子集積において高い状態密度が形成できる可能性：円形ハイライト部分)

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

＜研究の達成度及び成果の概要＞ 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た。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た。このような共通目標の下、

忍久保は反芳香族化合物であるペンタフルオフェニルノルコロールニッケル錯体（図 1 0）が極めて近接した距離（0.297 nm）で積層することを見出した。これにより、本領域開始当初に目指していた分子の近接距離 0.30 nm を達成した。さらに、この系において 2 つの分子間に 4 電子が関与する結合性相互作用が存在することを示し、分子間電子共役を実証した。畠山は新規含ホウ素 π 電子系の創製に向けて高効率・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、反芳香族性を有した拡張 π 共役 9b-ボラフェナレンは、その電気化学測定において、可逆な 2 段階の還元波を示し、フラレンに匹敵する高い電子受容性を有していることを明らかにした。また、理論計算により、この特性が 2 電子還元による Hückel 芳香族性の獲得に由来すること解明した（図 1 1）。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。さらに、相反する荷電 π 電子系間での相互作用を利用した両親媒性集合体の創製や、拡張 π 電子系における分散力の増大に起因する同種電荷種間での積層化を実現した。これらの成果は、2025 年 5 月現在 106 報の原著論文として結実している。

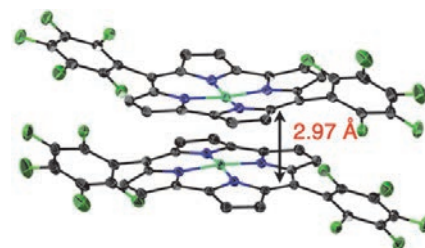


図 1 0 反芳香族ノルコロールの超近接積層構造(J. Am. Chem. Soc. 2024).

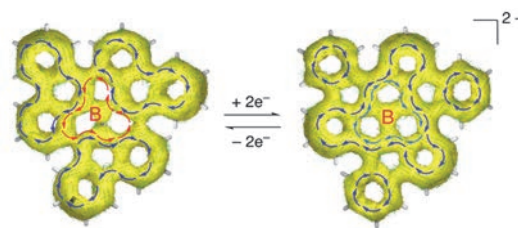


図 1 1 反芳香族ボラフェナレンの芳香族性の変換(J. Am. Chem. Soc. 2024).

（1）領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか：

「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た。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領域研究者に積極的に提供し、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 を実測・実証・概念確立することを目指した。

特筆すべき成果として、忍久保によって創製された近接積層反芳香族分子に対して、A03 熊井による放射光を用いた電子密度解析を行うことにより、分子間に電子共役が存在することを実験的に観測したことが挙げられる（図 1 2）。これにより、“X”-conjugation 状態において二分子に渡って電子が非局在化することで三次元的な芳香族性が発現していることが明らかになった。また、忍久保・前田によって液晶中での反芳香族 π 電子系の近接積層が実現され、その高い電荷輸送特性が A03 関との連携によって明らかにされた。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。

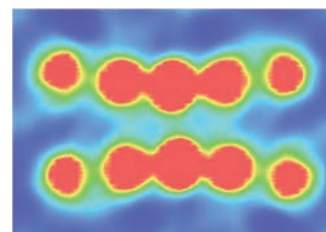


図 1 2 分子間に存在する電子の可視化(J. Am. Chem. Soc. 2024).

（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た。A01 畠山・前田・土戸（公募）田中（公募）、A02 清水・井口（公募）、A03 関・熊井・福井、A04 田中・岸（公募）との共同研究を

実施し、すでに 52 報の原著論文として発表されている。特に反芳香分子の近接積層状態において、分子間の距離だけでなく π 電子系間相互の位置関係が高密度共役の実現に本質的に重要であり、分子間における電子非局在化のエネルギー利得の大きさを決定していることを明らかにするなど、分子間電子共役の概念を確立する上で重要な成果が得られた(*J. Am. Chem. Soc.* 2024, *J. Am. Chem. Soc.* 2021)。

計画研究間の連携として、A03 関・福井との協働では、ノルコロール超分子ポリマーの形成に成功し

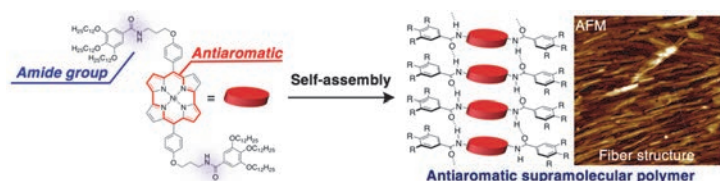


図 1.3 反芳香族超分子ポリマーの形成(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021).

(図 1.3), 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明らかにした(*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.* 2024)。A02 清水, A04 田中との連携では、新規ノルコロールの磁気物性を評価した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2023)。一方, A04 岸 (公募) との協働では、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(*Chem. Eur. J.* 2024)。さらに, A02 井口 (公募) との協働により反芳香族分子の積層構造からなる水素結合性有機構造体の構築に成功し、その電荷輸送特性を A03 関による TRMC 測定によって解明した(*Chem. Sci.* 2024)。

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 多重ホウ素化(*J. Am. Chem. Soc.* 2022, *J. Am. Chem. Soc.* 2023)や逐次的多重ホウ素化(*J. Am. Chem. Soc.* 2023)は、従来合成できなかった拡張 π 共役系を簡便に合成できる優れた手法である。A01 前田との連携では、カチオン性をもつ含 BN トリアングレンと 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)。

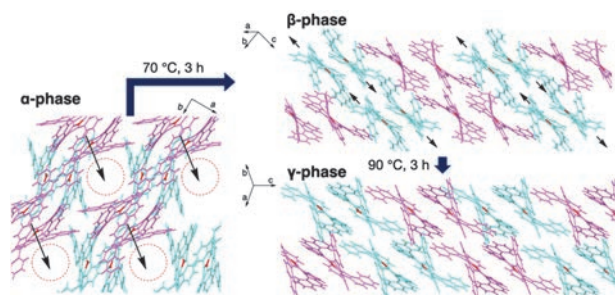


図 1.4 ボラフェナレンの単結晶-単結晶相転移(*J. Am. Chem. Soc.* 2024)。

また, 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た(*Adv. Opt. Mater.* 2023)。さらに, A03 関との連携により、拡張 π 共役 9b-ボラフェナレンが単結晶-単結晶相転移に伴って高密度化し (図 1.4), 各相において優れた電荷輸送特性を示すことを TRMC 測定により明らかにした(*J. Am. Chem. Soc.* 2024)。

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。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)。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)。また, 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(*Chem. Sci.* 2024)。A04 瀧宮, A03 関との連携では、 π 拡張した荷電 π 電子系における同種電荷種積層構造 (結晶・低結晶状態) の形成と積層カラム方向での電気伝導性の発現を見出した(*Chem. Sci.* 2025)。計画-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。さらに, A02 酒巻・田中 (公募)・俣野 (公募), A03 熊井・福原 (公募), A04 渡邊と共同研究を実施した。

公募研究の特筆すべき成果としては石垣による一電子炭素-炭素結合の実現が挙げられる(*Nature* 2023)。炭素ラジカルと炭素カチオンの分子間結合と見做すことができるこの極限的な結合は、分子間の電子共役を議論する上で大きな示唆を与えるものである。

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

<研究の達成度及び成果の概要> 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、この問いに分子設計と合成化学で答えを出すことを目標に研究に取り組んだ。その結果、領域設定期間内の取り組みを通して、上記目標を達成するための戦略として、分子構造の多様性と酸化還元活性を兼ね備えた非ベンゼン系共役電子系が有用であることを明らかにした。これらの成果は 2025 年 5 月現在、原著論文 9 報および知的財産権 3 件として結実したほか、期間終盤で得られた成果をまとめた原著論文 6 報を投稿準備中である。

（1）領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか：

本計画研究の最終目標は、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った。この目標の達成に向けて、本研究ではペンタフルバレンやチエノキノイド類といった電子受容性の非ベンゼン系共役電子系と、チオフェンやチアゾールなどの複素芳香環の特徴に着目した分子設計により取り組んだ。その結果、電子受容性の非ベンゼン系共役電子系であるペンタフルバレンやチエノキノイド類を基本骨格に用い、同種ユニットあるいは異種 π 共役ユニットとの連結により π 共役系の拡張を行うことで、0.32–0.33 nm 程度の分子間の近接積層と、荷電状態での非局在電子に起因する優れた半導体特性を実現できることを明らかにした。特筆すべき成果として、平坦な分子構造をもつフラレン類似体の創製が挙げられる。本研究成果は、従来は球状のフラレン類に特有の性質であると信じられてきた電子受容性を、5員環部分構造の連結様式さえ維持すれば平坦な炭化水素骨格でも実現できることを示したものであり、高密度共役の実現の手段としてのみならず、電子受容性 π 共役系の分子設計の常識を覆すものである。

さらに、上述の酸化還元活性な基本骨格を用いながらも、過度な π 共役系の拡張を行なわないことで、局在電子系の構築に適した性質を持たせられる可能性を示した。さらに、近接積層の実現に有望な化合物群である反芳香族化合物の活用において、最大の障壁である立体障害の排除と化学的安定性の両立を実現するための分子設計として、複素芳香環を活用した分子設計が有用であることを明らかにした。以上の成果は、電子局在性の制御まで念頭においた分子間空隙の最小化に対して、構造有機化学の観点から理解や示唆を与えるものと位置づけられる。

（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) 平坦な分子構造をもつフラレン類似体の創製：フラ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「オリゴペンタフルバレン」を独自に開発した（図 1 5）。本化合物は平坦な炭化水素骨格からなるにもかかわらずフラレンに比肩する低い LUMO を有し、さらに 5 員環部分構造の数と同数までの電子をドーピングしても分解しないことを明らかにし、これまでに類を見ない電子受容性炭化水素としての特徴を備えていることを示した。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 測定を用いて電荷輸送特性の評価を行った結果、ペンタフルバレン三量体が $0.06 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という比較的高い電子移動度をもつことを見出し、本分子系が「軽い電子」を実現する上での優れた基本骨格であることを確かめた (*Nat. Commun.* 2023)。また、上述のオリゴペンタフルバレンにおける分子設計を発展させることで、インデノンアジンを基本骨格とする π 共役系を合成し、この化合物の幾つかが 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)。

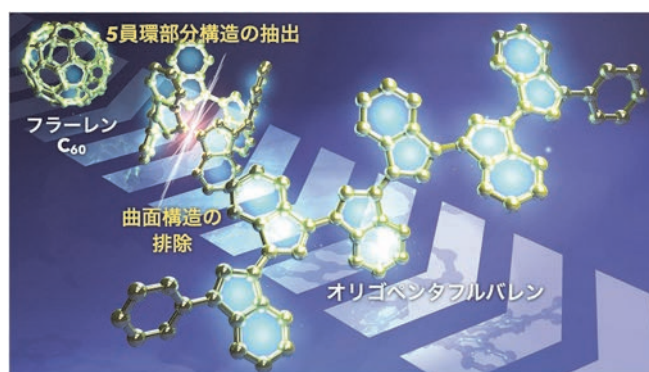


図 1 5 平坦な構造をもつフラレン類似体の合成 (*Nat. Commun.* 2023)。

2) チエノキノイド含有 π 電子系の電荷キャリア輸送特性：分子間空隙の狭小化と電子質量の制御の観点から、酸化還元活性かつ構造修飾の自由度が高い分子骨格として、チエノキノイドの一種である S-ペックマン色素に着目して研究を行った（図 1 6）。第一に、S-ペックマン色素を基本骨格とする共役コポリマーを合成し、FET 素子を用いて評価を行った結果、 $\mu_h = 2.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_e = 1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と良好な電荷キャリア移動度を示し、優れた両極性半導体として機能することを見出した。S-ペックマン色素の π 拡張により小さな有効電子質量が実現できることを示したといえる（Chem. Mater. 2021）。

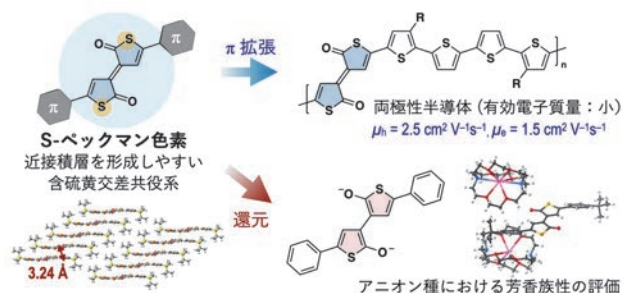


図 1 6 含硫黄交差共役 π 電子系の電荷キャリア輸送と多電子還元特性(Chem. Mater. 2021).

3) 反芳香族化合物の精密設計による積層距離の狭小化：近接積層の実現に有望な反芳香族炭化水素を追求する上で、最大の障壁である安定性の欠如を克服するための分子設計に加え、交換反発力の軽減と、外周部の C-H 結合の数の最小化のための分子設計を追究した。これまでに、代表的な反芳香族炭化水素であるペンタレンにチオフェンを縮環させることで、かさ高い置換基を導入せずとも十分な安定化が可能であることを見出していたが、分子間の強力な交換反発力や多点での C-H 相互作用により近接積層構造が実現できないことが明らかとなっていた。そこで、分子骨格の電子受容性の向上に基づく交換反発力の軽減と、分子骨格外周の C-H 結合の数の最小化に基づく積層構造を実現するための分子設計により、ペンタレンの C=C 結合の一部を C=N 結合に置き換えたチオフェン縮環 1,4-ジアザペンタレンを新たに開発した（図 1 7）。その結果、面間距離 0.33 nm を下回る近接積層を実現した(Chem. Eur. J. 2021)。

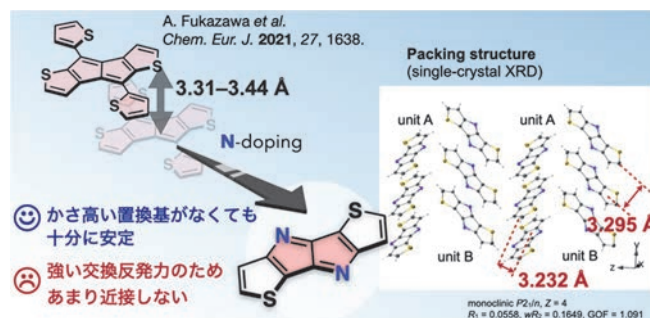


図 1 7 交換反発の抑制による高密度化(Chem. Eur. J. 2021).

なお、本研究は計画・公募研究を含む A01・A02・A03・A04 と強力な連携のもと行い、本領域独自の施策である**高密度共役大学院**の枠組みにより大学院生を異なる研究機関に派遣して共同研究を行った。また、本研究領域の独自制度である**高密度共役フェロー**制度により博士研究員 2 名、および大学院生 3 名をジュニアフェローとして領域研究に参画させ、共同研究の実質的な担い手として機能させることができた。

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た。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た。これらの成果は、2025 年 5 月現在、123 報の原著論文として結実している。

（1）領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか：

「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、考えう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た。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。

久保は、 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討した。また、フェナレニルラジカルを π 拡張し、共有結合性相互作用と分散力の相乗効果を検討した。その結果、 π 平面が炭素の van der Waals 半径の和を大きく下回る距離で接触する二量体(Asian. J. Org. Chem. 2025)および一次元鎖の単離に成功した。これらの結果は、不對電子間相互作用の利用が“X”-conjugation 状態の形成に有効な手段であることを示すものである。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、この知見をピレン骨格に適用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、その結果、 $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える極めて高い電界効果移動度を実現した(Adv. Mater. 2021)。また、メチルカルコゲノ基による結晶構造の系統的変化を整理することで、結晶構造制御を見据えた分子設計が可能であることを明らかにした(図 1 8)(Acc. Chem. Res. 2024)。さらに、この知見をもとに、一般的な量子化学計算プログラムである Gaussian16 を用いた二分子間の分子間相互作用エネルギー計算を逐次的に三次元的に拡張する手法を開発し、二次元 π 積層構造の結晶構造シミュレーションを実現した。この手法を応用することで、高移動度有機半導体の候補を特定した後に実際に合成することで、新たな超高移動度有機半導体を開発することに成功した(Adv. Mater. 2023)。加えて、結晶構造シミュレーションに結晶構造変化の特徴を捉えた条件分岐を導入することで結晶多形候補を導出し、それらの結晶格子エネルギーで順位付けすることで、実際に得られてくる多形を予測することにも成功した(Mater. Horiz. 2023)。芥川は n 型有機半導体のアニオン部位をプロトン伝導性や熱反応性を可能とする分子設計を行い、対カチオンとの塩の形成による機能の複合化と電子輸送層の高密度を試みた。結果、カチオン-アニオン間のプロトン移動を介したプロトン伝導性と電子輸送特性の共存、及び末端リン酸基の熱重合反応による電子輸送層の高密度化に成功した。また、アルキルアミ



図 1 8 結晶構造制御 (Acc. Chem. Res. 2024).

ド鎖の反転運動による強誘電性をキャリア輸送特性と共存させることで、外部電場の印加によるキャリア輸送特性のスイッチングを実現した。

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分子間空隙を極小化し結晶中での分子軌道の広がり制御し、極めた優れた電気的特性を実現する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。さらに、高密度共役を実現するための分子を設計・選択することを可能とする独自の結晶構造シミュレーション法を開発するとともに、実際に選択された候補分子を合成し、超高移動度が発現することを確認しており、その有効性を実証した。

（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) 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 19）（*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。そのほか、A04 松田と連携により、分散力がラジカル種の π ダイマー形成に重要な役割を果たしていることを明らかにした（*Asian. J. Org. Chem.* 2025）。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）。

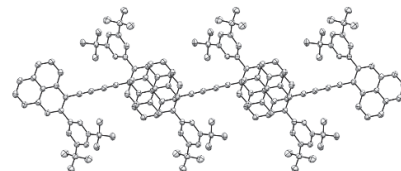


図 19 ジラジカル種が形成する一次元鎖(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021).

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、分子構造中の π 骨格により、カルコゲン原子を変化させることで結晶構造が劇的に変化する系（*Chin. J. Chem.* 2022）や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系があることを明らかにした（*Chem. Mater.* 2022）。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、メチルチオ基およびメチルセレノ基を有する一連の化合物に関して、A03 関との共同研究により移動度の異方性も含め評価を行った。また、固体電子構造に着目した検討において様々な計算科学プログラムを活用しており、有機固体における分子間のフロンティア軌道の移動積分計算とエネルギー・バンド計算により、実験における電気的特性との相関を明らかにした（*Asian. J. Org. Chem.* 2025, *Cryst. Growth Des.* 2025）。これらの手法は、A01 前田らが開発したイオンペア型有機固体の電子構造と導電性の相関を明らかにすることにも貢献した（*Chem. Sci.* 2025）。これらの研究において、良質の単結晶試料を育成し単結晶試料上に電子デバイスを作製する手法を確立しており、この手法を A04 松田が開発した歪み構造を持つ π 電子系の単結晶育成と結晶多形の同定、さらには多形間の電気的特性の差異についても明らかにすることに成功している。

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）本研究項目では、アニオン性の n 型有機半導体材料 ESNDI および EPNDI をアルカリ金属イオンと組み合わせた一連の塩を合成し（図 20）、その結晶構造と物性評価を実施した（*J. Phys. Chem. C* 2023, *J. Mater. Chem. C* 2024）。静電相互作用に起因する高い熱的安定性が確認され、ESNDI 塩では Rb^+ イオンを用いた場合に理想的な二次元電子輸送層が形成されることが明らかとなった。また、ESNDI の NH_4^+ 塩においては、 $-PO_3H^-$ ユニットの分子間プロトン移動によるプロトン伝導性と電子輸送特性の共存が実証された。さらに、アルキルアミド鎖を導入した BTBT 誘導体では、強誘電性とホール輸送特性の共存を実現し、外部電場の印加によるスイッチング現象の観測に成功した（*J. Am. Chem. Soc.* 2024）。これらの成果は、静電相互作用を精密に制御することで、複数の機能を併せ持つ有機半導体材料の設計指針を確立する重要な知見となった。

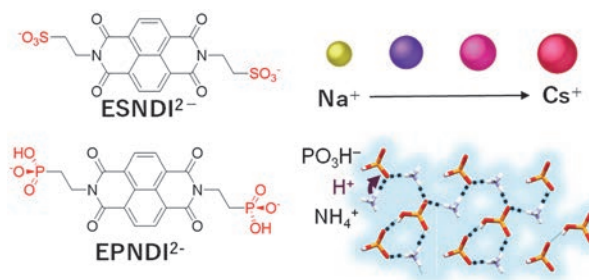


図 20 アニオン性有機半導体の設計と伝導層の変調および複合機能化(*J. Phys. Chem. C* 2023; *J. Mater. Chem. C* 2024).

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、分散力をはじめとする「弱い」相互作用を駆動力として π 共役系分子を高密度集積する汎用的手法を開拓した。「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の実証を目指した。酒巻は含窒素平面 π 共役系を直交させ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こにおける新たな電子共役の発現を目指し、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く新規非平面 π 共役系の集積化および、マルチラジカル間の“弱い相互作用”を活用した新概念の提唱を行なった。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、有機物および無機物の高密度集積体の発光メカニズムの解明およびメカノケミカル反応という分子が高密度に集積された状態における化学反応のメカニズム解明に取り組んだ。これらの成果は、2025年5月現在、39報の原著論文として公開するに至っている。

（1）領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか：

本研究の重要なモチーフとして、フタロシアニン（Pc）二量体の外周部に構築された16枚の電子ドナー性分子・ジアザペンタセンからなる環状 π スタックがある。環状 π スタック内における電荷やエネルギーの非局在化はトロイダル共役と呼ばれ、これまでは1分子内の現象としてのみ報告されていた。一方、複数の分子の自己集合によって形成される環状 π スタック内におけるトロイダル共役（分子間トロイダル共役）は高密度共役と考えられるが、人工系においては具体的な分子系が構築されておらず、これまで実証されていなかった。そこで本計画研究では、Pc二量体の外周部に構築された16枚の環状 π スタック構造における分子間トロイダル共役の存在の実証を目指した。具体的な目的として、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面間距離などの構造情報の取得、各種分光学的手法による環状 π スタック構造内における電荷およびスピンの非局在化の観測を設定した。Pc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ことにより、Pc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。また、過渡吸収分光（TAS）および時間分解電子スピン共鳴（TR-ESR）を含む各種測定により、励起状態および酸化状態において環状 π スタック内を正電荷が非局在化するという分子間トロイダル共役の存在を裏付ける結果が得られた。さらに、ヘリセンなどの非平面 π 共役系骨格の多方向への分子間相互作用を利用した集積化や、弱いスピン間相互作用を利用した電子スピン異性体という新概念を実証し、当初の想定を上回る成果を達成した。

（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：

酒巻は、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Pc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。側鎖の最適化により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Pc外周部の環状 π スタックを可視化することに成功した（図21a）。清水との共同による理論化学計算により、この二量体の安定化エネルギーは714 kJ/molが、共有結合を上回る値であることを明らかにした。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。単量体の励起状態は速やかに失活し、明確な過渡吸収信号が観測されなかったのに対し、二量体では450 nmに過渡吸収および650 nmに吸収のブリーチング（いずれも半減期1.5 μ s）が見られ、単量体と比較して励起状態が長寿命化していることが示された。また、単量体および二量体に対して光励起後の時間分解電子スピン共鳴を測定したところ、二量体においてのみ電荷分離状態のラジカル対と考えられる長寿命の信号が観測された。DFT計算より二量体のHOMOは環状 π スタック部に、LUMOは中央のPc部位に存在することから、二量体の励起後に生成する電荷分離状態は環状 π スタックから中央のPcへ

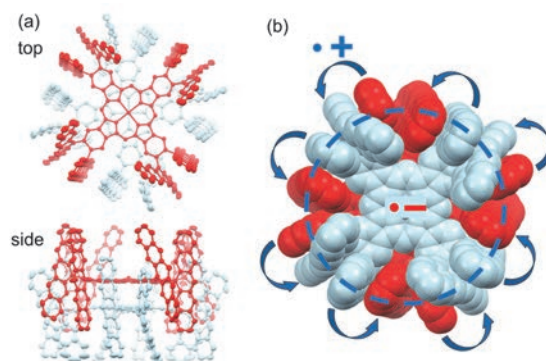


図21 (a)外周部に環状 π スタックを有するPc二量体の結晶構造, (b)電荷分離状態の概念図。

1 電子移動した状態であり、正電荷が環状 π スタック内において非局在化 (= 分子間トロイダル共役) 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 (図 2 1 b) (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2025).

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 (*Commun. Chem.* 2021). 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 2 2 a). 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、周囲のリン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. 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 (*J. Chem. Mater. C* 2023). 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 (*J. Phys. Chem. A* 2023, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024). 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 2 2 b). 外力による活性化障壁の変化しやすさを特徴付ける量として、ポテンシャル面の 3 階混合微分係数を導入し、この量の大きさが様々なメカノケミカル Diels-Alder 反応の収率とよく相関することを見出した (図 2 2 c). これは、外力条件下での高密度集積体の化学反応の特異性の起源を明らかにするものである.

清水は、一重項-三重項状態のエネルギー差がわずかに 3 kJ/mol、室温では 2 つのスピン状態がおよそ 1/1 の割合で共存する有機ラジカル二量体が、そのスピン状態に応じて大きく異なる吸収スペクトルを示す (スピン状態を色で区別できる) ことを明らかにした (図 2 3 a). すなわちジラジカルの 2 つのスピン状態が「共存可能」であり「区別できる」ことを示すことで、スピン状態を異性体のように扱えることを示した. この特性を利用して共存するスピン状態のうち一方のみを選択的に光励起できること、そして電子移動における Pauli の排他原理に由来して励起状態ダイナミクスがスピン依存性であることも明らかにした (*ACS Cent. Sci.* 2024). また、ジラジカルの擬縮退した 2 つの SOMO の「弱い相互作用」からわずかな光学ギャップを生み出す手法により、超低エネルギー電子遷移を可能とする分子設計を提案した. 実際に設計した一連のモデル系の光学バンドギャップが交換相互作用と良い直線関係にあることを見出し、これを利用して分子量 600 に満たない小分子で 2200 nm と中赤外に迫る領域に強い吸収帯を示す分子を設計できることをデモンストレーションした (図 2 3 b) (*J. Phys. Chem. Lett.* 2024). その他にも高い安定性をとキラル光学特性を発現する新規らせん状炭化水素ラジカルの創製 (図 2 3 c) (*Chem. Eur. J.* 2024) や、基底三重項となる Verdazyl-Nitroxide ジラジカルが結晶中で $S=1$ の有機 Haldane 系であることを示し、磁氣的長距離秩序の発現と Haldane ギャップに由来する磁気プラトートの観測から有機物で初めて Haldane ギャップの存在を実験的に捉えることに成功した (*J. Phys. Chem. C* 2023).

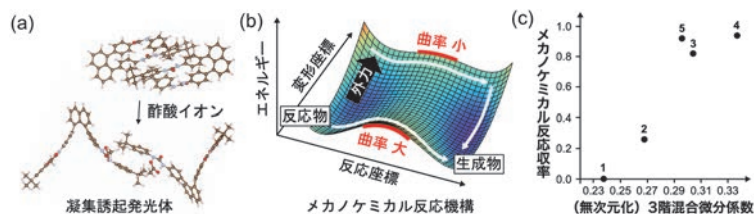


図 2 (a) イオン添加によって誘起される凝集誘起発光, (b) メカノケミカル反応におけるポテンシャルエネルギー局面と (c) 反応収率と相関するポテンシャル面の 3 階混合微分係数.

清水は、一重項-三重項状態のエネルギー差がわずかに 3 kJ/mol、室温では 2 つのスピン状態がおよそ 1/1 の割合で共存する有機ラジカル二量体が、そのスピン状態に応じて大きく異なる吸収スペクトルを示す (スピン状態を色で区別できる) ことを明らかにした (図 2 3 a). すなわちジラジカルの 2 つのスピン状態が「共存可能」であり「区別できる」ことを示すことで、スピン状態を異性体のように扱えることを示した. この特性を利用して共存するスピン状態のうち一方のみを選択的に光励起できること、そして電子移動における Pauli の排他原理に由来して励起状態ダイナミクスがスピン依存性であることも明らかにした (*ACS Cent. Sci.* 2024). また、ジラジカルの擬縮退した 2 つの SOMO の「弱い相互作用」からわずかな光学ギャップを生み出す手法により、超低エネルギー電子遷移を可能とする分子設計を提案した. 実際に設計した一連のモデル系の光学バンドギャップが交換相互作用と良い直線関係にあることを見出し、これを利用して分子量 600 に満たない小分子で 2200 nm と中赤外に迫る領域に強い吸収帯を示す分子を設計できることをデモンストレーションした (図 2 3 b) (*J. Phys. Chem. Lett.* 2024). その他にも高い安定性をとキラル光学特性を発現する新規らせん状炭化水素ラジカルの創製 (図 2 3 c) (*Chem. Eur. J.* 2024) や、基底三重項となる Verdazyl-Nitroxide ジラジカルが結晶中で $S=1$ の有機 Haldane 系であることを示し、磁氣的長距離秩序の発現と Haldane ギャップに由来する磁気プラトートの観測から有機物で初めて Haldane ギャップの存在を実験的に捉えることに成功した (*J. Phys. Chem. C* 2023).

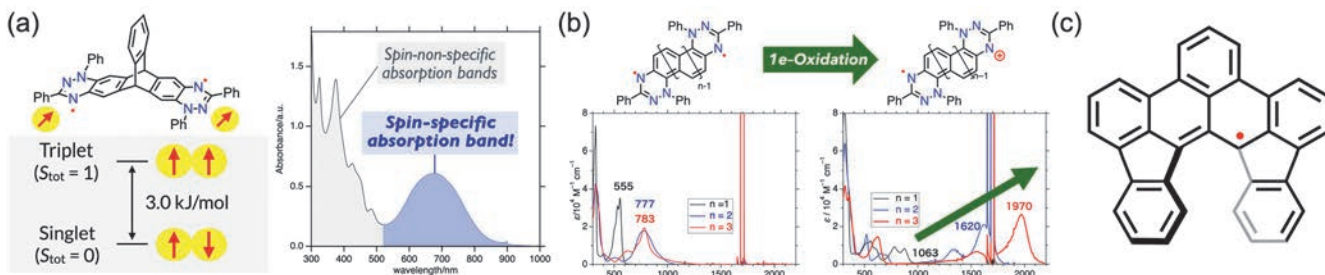


図 3 (a) 電子スピン異性体の構造とスピン依存吸収特性, (b) 弱いスピン間相互作用を利用した超低エネルギー電子遷移を示す分子, (c) 新規らせん状安定炭化水素ラジカル.

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

<研究の達成度及び成果の概要> 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た。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・高度化に取り組んだ。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、2025 年 5 月現在、168 報を超える原著論文として結実している。

(1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか：

「先端計測技術」を鍵に研究を展開した 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た。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ができた。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・概念確立に取り組んだ。

領域設定期間中に、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した。

(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) 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、低温プローブ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 54 報の原著論文として発表された。特に電気化学・電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た。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

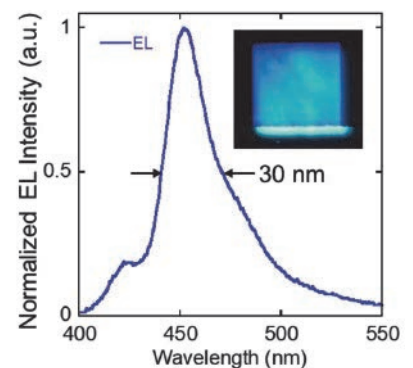


図 2 4 極めて色純度に優れた青色発光素子(Adv. Opt. Mater. 2023).

を近接させる」への手法を構築した。限界まで電子を詰め込んだ二次元材料や導電性高分子は広義の金属とみなせる振る舞いが観測された(*Commun. Phys.* 2021, *Phys. Rev. Mater.* 2022, *Appl. Phys. Express* 2024, *Appl. Phys. Express* 2025)。限界まで電子を詰め込んだ pn 接合を実現した素子では、室温において特異な発光素子を実現した(*Adv. Mater.* 2021, *Adv. Mater.* 2022, *Adv. Funct. Mater.* 2022)。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 (図 2 4) (*Adv. Opt. Mater.* 2023)。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-公募研究間となる A03 吉田 (公募) 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技術を構築した。

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 12 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であり、A01 忍久保, A03 福井との共同研究によって取り組んだ。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た。併せて、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) との共同研究にも取り組んだ。特に重要な成果は、A01 忍久保, A03 福井との連携による X 線吸収分光を用いた局所構造の解明(*J. Am. Chem. Soc.* 2023)と X 線回折による実証(*J. Am. Chem. Soc.* 2024)であり、“X”-conjugation 状態の解明に成功した。

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を進めた。本取り組みは領域全体の要であり、TRMC 測定を中心に領域内外と積極的な共同研究を行い、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) との共同研究は、67 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を進めた。これらは、前述の Anti-Wallach 則の発見につながっている(*Acc. Chem. Res.* 2024)。これに加え、A01 深澤との連携によりフラーレンを開いた分子における特異な性質の観測(*Nat. Commun.* 2023), A01 忍久保との連携により、反芳香族性ノルコロールの一次元超分子構造とその熱力学的崩壊過程を、分子間共役を通じた電子非局在性・輸送性の定量評価から観測することに成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)。A02 芥川とは、ナフタレンジイミド分子の二次元稠密構造を水素結合による層状分離により安定化し、電子輸送の冗長性とゆらぎ抑制に向けたエントロピー制御の可能性を示した(*J. Am. Chem. Soc.* 2021)。A04 須田との連携では、キラル分子を挿入した MoS₂ におけるスピン偏極電流を利用した特異な現象を見出した(*Adv. Mater.* 2023., *Adv. Sci.* 2022)。また A02 田中 (公募) との協働で、窒素ドーピングピラシレンが 0.33 nm 未満の面間距離と 100 meV の高い重なり積分を示し、優れた正孔移動度を実現した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2022)。これらにより、“X”-conjugation に近づく構造で電子状態密度の特異点が現れ、領域目標である 0.30 nm 以下の共役近接の実験的検証が進展している。加えて、構造揺らぎと電子輸送性の一般的相関から外れる例として、反転対称性破れ構造(*Nat. Commun.* 2021)や空間制御された規則構造(*Nat. Commun.* 2022, *Nat. Mater.* 2023)が挙げられ、A04 北尾 (公募) との協働では最長共役アセン構造を実現した(*Nat. Synth.* 2023)。

公募研究は 31 報の原著論文を発表した。特筆すべき成果は光電子分光を用いた吉田の成果 (図 2 5) (*Nat. Mater.* 2022; *Science* 2022), 福原らの三次元カーボヘリセン分子の発光特性の評価(*Nat. Synth.* 2024), 木俣らのクレマーズノーダルラインの実験的検証(*Adv. Sci.* 2025)などである。

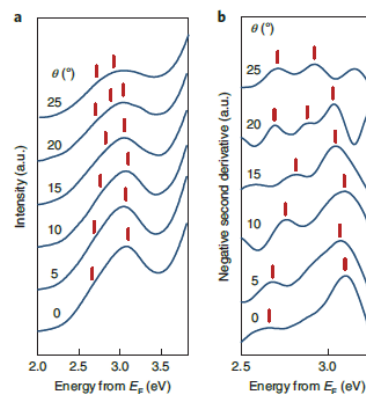


図 2 5 ペンタセンの角度分解逆光電子分光スペクトル(*Nat. Mater.* 2022)。

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

＜研究の達成度及び成果の概要＞ 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) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか:

本研究計画は、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を目的として研究を実施した。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した。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した。

領域設定期間に、それぞれの項目について研究が進展した。具体的には、 π 拡張ヘリセンの特異な光物理挙動の原因解明、 π 共役スピン状態依存の光励起挙動を示すジラジカルの発見、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。

(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): π 拡張ヘリセン **1** を合成し、その光化学挙動について調べた (図 2.6)。 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)。

これまで報告例のないスピン状態により異なる光吸収挙動を示すトリラジカル **2** を報告した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2025)。トリプチセン骨格の剛直な 3 回対称構造により、トリラジカル **2** は正三角形スピンモデルに従う磁化率の温度依存性を示した。吸収スペクトルの長波長部分の吸収強度は低スピン (二重項) 状態にある分子の割合に応じて変化し、量子化学計算によってスピン依存的な吸収帯であると帰属された。また過渡吸収測定により、**2** は励起状態では励起子が高スピンでは 1 つ、低スピンでは 2 つのラジカルユニットに局在化した励起状態へと至ることが分かった。

ジアリールエテン 2 個をつないだ縮環二量体の 2 つのユニットが共に閉環した二閉環体 **3** の合成に、光と電気化学刺激 (酸化還元) を用いて成功し、この化合物が紫外・可視・近赤外光を吸収する 3 つの状態間でスイッチングすることを示した (*J. Am. Chem. Soc.* 2025)。1 つ閉環した分子の酸化により、反応点にスピンの立ち、2 つ目の環化が進行するという機構が成功の鍵であることが分かった。

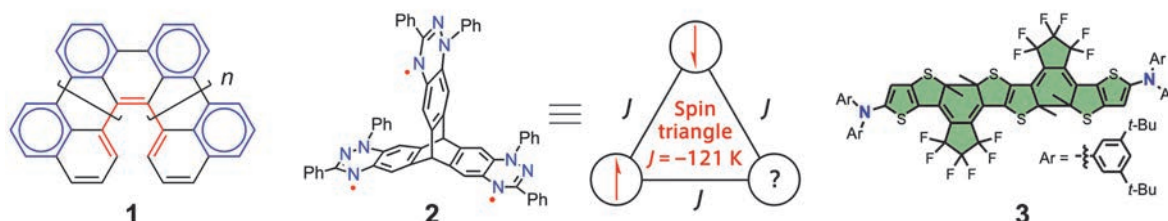


図 2.6 π 拡張ヘリセン **1** (*Nat. Commun.* 2022), スピン状態依存の光励起挙動を示す開殻分子 **2** (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2025), ジアリールエテン縮環二量体の二閉環体 **3** (*J. Am. Chem. Soc.* 2025)。

2) 高密度共役分子二次元集積体の構築と機能探索 (福島): 構成分子同士が強く相関する高密度集積体を構築し, 剪断下での集団運動性を検討した. 新たに開発したセミフルオロアルキル側鎖を有するトリフェニレン誘導体は, 大面積垂直配向性を示すヘキサゴナルカラムナー (Col_h) 液晶相を発現した. 液晶相に一軸方向のずり変形を加えると, 二次元構造相関を保持しつつ水平配向へと集団的に配向変化し, 加熱溶解まで記憶されることを見出した(*Chem. Sci.* 2022). 従来の円盤状 Col_h 液晶にはない挙動である. さらにお椀型 π 電子系分子に双極子を有するエステル基を介して側鎖を導入した新規分子を開発したところ (図 2 7), 積み重ねたお茶碗のように屈曲運動することを実験的に観測した(*Sci. Adv.* 2023). これは, 上下左右に強い構造相関をもつお椀型 π 共役分子の集合体に独特な新たな運動性の発見である.

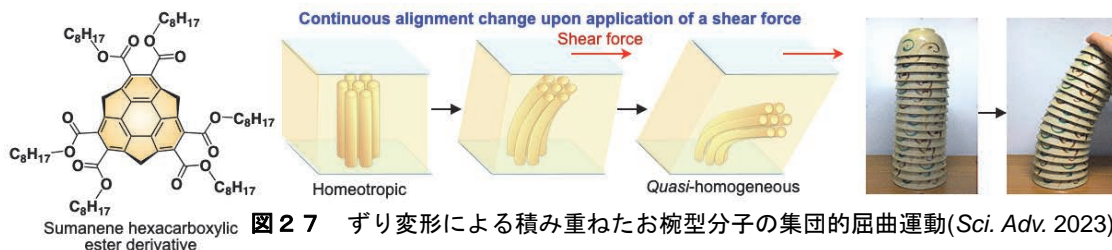


図 2 7 ずり変形による積み重ねたお椀型分子の集団的屈曲運動(*Sci. Adv.* 2023)

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, 絶縁体から金属へと変化する. 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に高密度のキャリアを注入することにより, 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 2 8). このとき, 電子は層状分子の一分子層厚みだけ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). また, 四分子あたり一電荷に相当する高いキャリア密度下では, 電子どうしの相互作用である電子相関の効果が強く現れることも実験と計算から明らかにした(*Nat. Commun.* 2025).

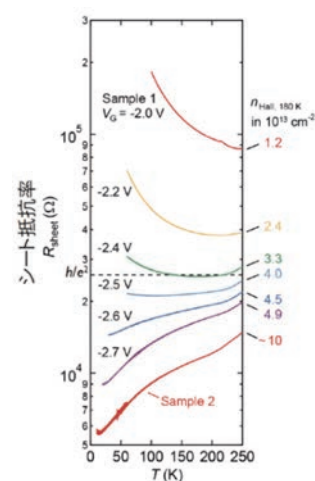


図 2 8 シート抵抗率の温度依存性(*Nat. Mater.* 2021)

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. 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 2 2) (*J. Am. Chem. Soc.* 2021). また, 独自に開発した amino-yne クリック反応が, 超分子ポリマーに適用できること (*Chem. Commun.* 2022)だけでなく, one-pot でのペリレンジイミドを基体とする NIR 発光色素の合成にも利用出来ることを見出した(*Chem. Commun.* 2023).

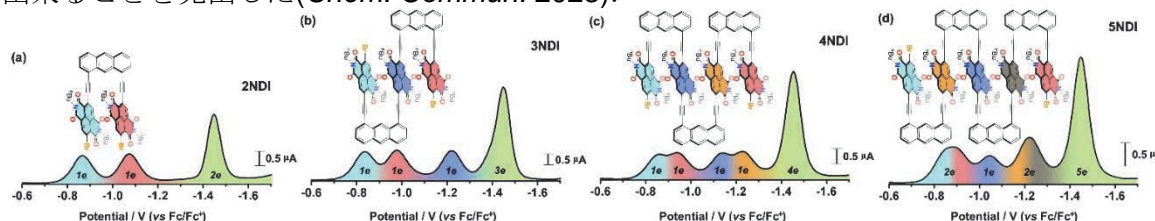


図 2 9 2NDI-5NDI の微分パルスボルタモグラム(*J. Am. Chem. Soc.* 2021)

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

<研究の達成度及び成果の概要> 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た. 橋本は, 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, 多重極限環境(極低温・高磁場・超高圧)下における電子物性測定を通じて, 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) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし, どの程度達成できたか:

「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た. 特に, 高密度共役電子の遍歴化(超伝導)と局在化(モット絶縁体・電荷秩序)の実現, 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た. これらの目標を達成するために, 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, 巨大応答の探索, 空軌道を活用した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による物性計測を推進した.

本研究計画では, 領域設定期間内に, カゴメ格子スピンフラストレーションによる高密度 MOF 物質における強相関超伝導の発見, 三角格子電荷フラストレーションによる有機電荷ガラスの機構解明, 非等価なダイマー構造を持つ反強磁性有機導体で実現する巨大なスピン分裂, ホウ素空軌道を利用した高密度共役システムの新機能創出, 超高感度比熱測定によるキタエフスピン液体物質のマヨラナ励起の観測などの成果を上げた.

(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) フラストレートスピン・電荷系の徹底的理解と巨大応答の探索 (橋本): (i) A04 渡邊や A04 佐々木(公募)との共同研究により, 二次元完全カゴメ格子をもつ MOF 物質 $[Cu_3(C_6S_6)]_n$ (Cu-BHT) (図 30)において, 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

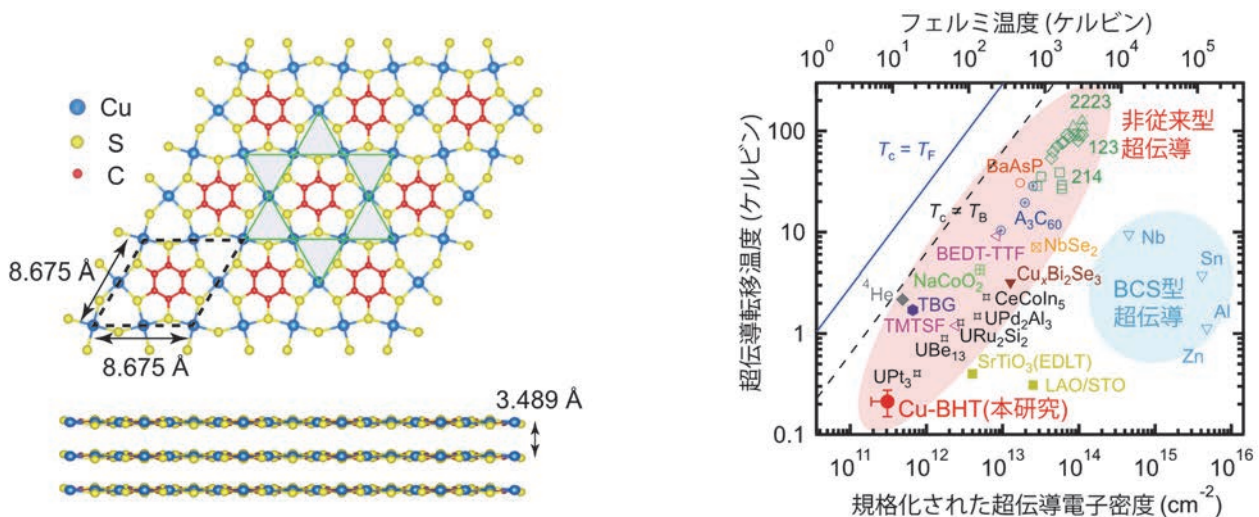


図 30 Cu-BHT の結晶構造 (左) と超伝導転移温度とフェルミ温度の関係 (右) (Sci. Adv. 2021).

ずに融解し、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). Cu-BHT は通常の MOF 物質に比べて空隙が著しく小さく、「空隙を電子で埋める」という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)へと変貌できることを示した. (ii) 電荷フラストレーション系の研究では、A04 須田・佐々木(公募)との共同研究により、三角格子フラストレーションをもつ BEDT-TTF 系の電荷ガラス有機導体において、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. Res.* 2024, *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を明らかにした(*Crystals* 2022). (iii) 巨大応答の探索では、非等価ダイマー構造を持つ反強磁性有機導体が、大きなスピン分裂を伴う補償フェリ磁性体になり得ることを明らかにした(*Phys. Rev. Lett.* 2024).

2) 空軌道を活用した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高密度集積化した化合物を創製し、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 3 1). 具体的成果として, (i) ホウ素空軌道を隣接させた化合物において、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性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顕著なボラン-オレフィン相互作用が働くことを実証した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021). この相互作用を強めることで、複数の炭素-炭素結合の切断と形成を伴う π 電子骨格の特異な転位反応が進行することを示した(*Chem. Commun.* 2023). (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開発し、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・溶液状態で高エネルギー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, *Chem. Eur. J.* 2024). 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).



図 3 1 空軌道を活用した高密度共役システム.

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による物性計測 (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 3 2). 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、量子スピン液体や超伝導体の素励起の検出を行った. 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、マヨラナ粒子の励起異方性を比熱測定から決定することで、マヨラナ励起のトポロジカルな性質や不純物安定性を明らかにした(*Nat. Phys.* 2022, *Sci. Adv.* 2024, *Phys. Rev. X* 2024). (ii) 鉄系高温超伝導体において電子相関効果により出現する電子ネマティックと呼ばれる一種の電子の自己組織化状態が提唱されているが、鉄系超伝導体 RbFe_2As_2 において異方性が通常とは異なる方向をとるネマティック状態をベクトル磁場下での熱測定より観測した(*PNAS Nexus* 2025). (iii) 鉄系超伝導体 FeSe において、Se サイトを S で置換することによりネマティック状態を抑制すると、ボース・アインシュタイン凝縮的な超伝導状態が出現することを熱測定から明らかにした(*Commun. Phys.* 2023).

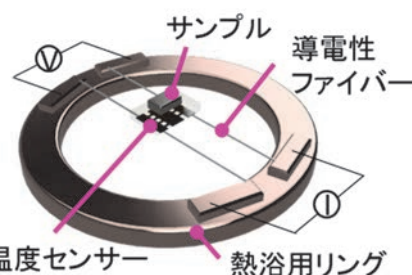


図 3 2 ピエゾ駆動三次元回転ステージに搭載した超高感度な熱量計の模式図(*Nat. Phys.* 2022).

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

<研究の達成度及び成果の概要> 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た。須田は、各種電流/スピン流変換効率の計測プラットフォームを確立する一方で、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、スピン偏極率 95%というほぼ完全なスピン選択性を実現した。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 や磁気伝導測定を基盤とした電子・スピンの動的物性計測を行った。

（1）領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか：

「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がミッションである。本研究計画では領域設定期間内に、(1) 高密度共役キラル分子集積材料の設計、(2) 電流/スピン流変換効率計測プラットフォームの確立、(3) 分子集積体の電子・スピン物性計測、に関する研究を行い、従来の電流/スピン流変換の学理を変革し、既存の無機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た。

領域設定期間に、それぞれの項目について研究が進展した。具体的には、二次元ファンデルワールス層状物質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開発、スピン偏極率 95%を超えるほぼ完全なスピン選択性の実現、高スピン偏極電流の水電解の効率化への応用、電流/スピン流変換効率計測プラットフォームとしての外部磁場制御機構を組み込んだスピン偏極 c-AFM 法の確立、導電性高分子薄膜への高密度キャリアドーピングによるキャリア局在/非局在化挙動の解明、などの成果を得た。

（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) 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 3 3）。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 TiS_2, MoS_2 の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創製し、本物質内で、既存の強磁性材料を凌駕する 95%をという高スピン偏極率を実現していることを明らかとした(Adv. Mater. 2023, 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

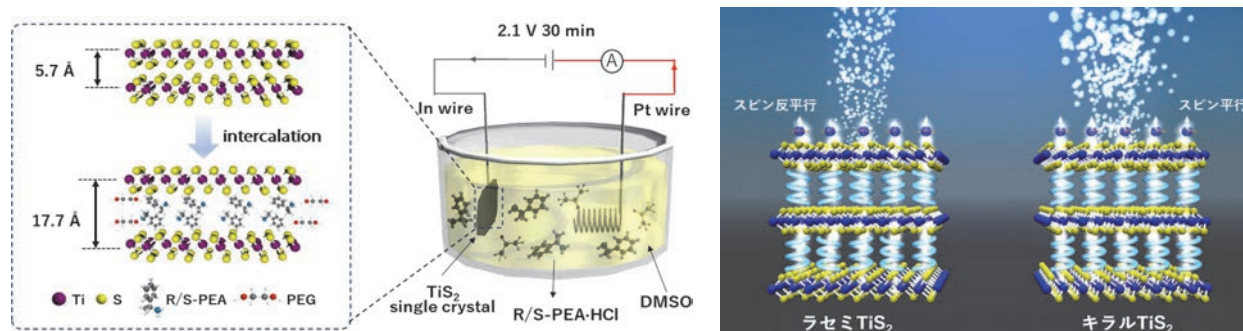


図 3 3 (左) 二次元層状化合物へのキラル分子挿入によるキラルファンデルワールス超格子の模式図。キラル分子の多層構造に由来する多段階のスピン選択伝導によって高効率な電流/スピン流変換が実現する。(右) キラル TiS_2 を電極として用いたスピン流による効率的な水電解の模式図。スピン流によってスピン三重項酸素が選択的に生成し、水電解を効率化する(Adv. Sci. 2022)。

導過程, すなわち多段階のスピンの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. 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た. 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, キラルな超伝導体やキラルな磁性体の創製が可能であることを明らかにした.

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, 様々なキラル物質に対し, 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た(図34). 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(*Nat. Nanotechnol.* 2025, *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.

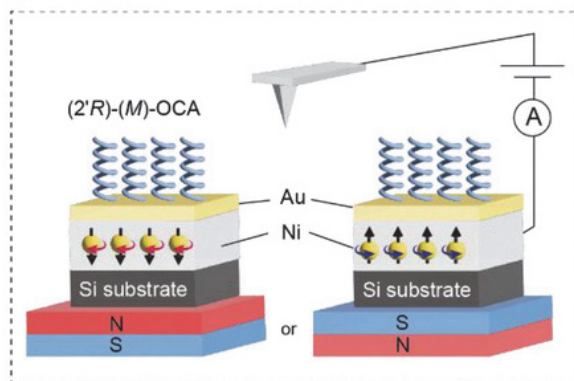


図34 スピン偏極コンダクティブ AFM 法の模式図. 基板またはカンチレバーとして強磁性体を利用し, 外部磁場制御機構によって磁化を反転させながら I-V 測定を行うことで, キラル分子によるスピン選択性を従来により迅速かつ正確に評価することが可能となった(*Nat. Nanotech.* 2025, *Small* 2023).

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, 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と ESR や磁気伝導を用いた電子・スピン物性計測を主眼に研究を展開してきた. A01 忍久保・畠山, A02 井口, A03 福井・関らとの共同研究を推進し, 12 報の原著論文を発表している. A03 竹延との共同研究では, 電解質により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 スタックと高い構造秩序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). このようなキャリア非局在化は高濃度にドーピングされた高結晶性材料では極低温まで見出されるが(*Appl. Phys. Express* 2025), 低結晶性材料では局在化した電気伝導が観測された(*Phys. Rev. Res.* 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(*Appl. Phys. Lett.* 2021). また, 側鎖領域の空隙に酸化力を持つ電解質を導入することで, ドープ状態の簡易な実現, ならびに電圧印加による脱ドーピングを利用した素子開発に成功した(図35)(*Appl. Phys. Express* 2024).

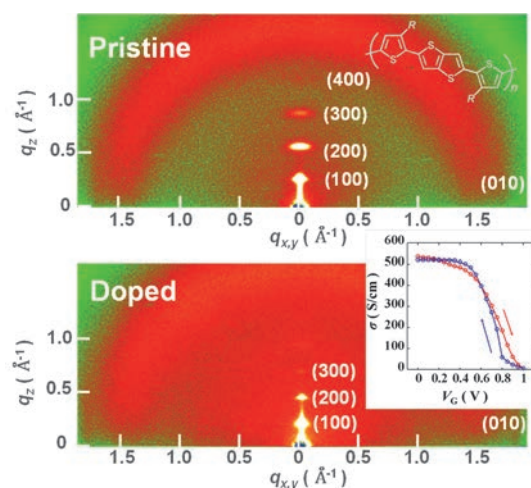


図35 酸化力を持つイオン液体滴下による導電性高分子 PBTBT 薄膜における X 線回折パターンの変化と, ゲート電圧による電気伝導率の制御(*Appl. Phys. Express* 2024).

8 当該学問分野及び関連学問分野への貢献の状況

研究領域全体を通じ、本研究領域の成果が当該学問分野や関連学問分野に与えたインパクトや波及効果などについて、「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、具体的かつ簡潔に記述すること（2頁以内）。なお、記述に当たっては次の点に留意すること。

- ・応募時に「①既存の学問分野の枠に収まらない新興・融合領域の創成を目指すもの」、「②当該学問分野の強い先端的部分の発展・飛躍的な展開を目指すもの」のどちらを選択したか、また、どの程度達成できたかを明確にすること。
- ・研究推進の過程において、当初に想定・予見していなかった新たな展開によって得られた研究成果がある場合には、当該研究成果が当該学問分野や関連学問分野に与えたインパクトや波及効果についても記述すること。
- ・「9 研究発表の状況」に記載の研究成果との対応関係がわかるように記載すること。
- ・国際的なインパクトや波及効果、国内外での認知度についても記述すること。

本研究領域は応募時には、「①既存の学問分野の枠に収まらない新興・融合領域の創成を目指すもの」を選択し、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）を提唱することを目指してきた。目標として設定した項目ごとに、その達成度について記述する。

（I） σ 共役・ π 共役を超越する新しい電子共役の提案・達成

本学術変革領域研究で目指した、「“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」という目標については、A01 忍久保、A03 熊井らの分子間に存在する多中心4電子結合のX線回折による実証により達成されたと考えている(*J. Am. Chem. Soc.* 2024). 反芳香族ポルフィリン類縁体であるNi(II)ビス(ペンタフルオロフェニル)ノルコロールを合成し、その二量体は、0.297 nm という極めて短いスタッキング距離で対面スタック構造をとることが分かった。さらに、シンクロトロンX線回折分析によって二量体の分子間の空隙に存在する電子を捉えることに成功した。これはまさに“空間を電子で埋める”という本学術変革領域研究の基本戦略を実証するものとなった。また、理論計算によっても、この近接スタッキングは2つの分子間の多中心4電子結合相互作用に起因し、スタック型2量体は単量体とは異なり芳香族特性を有することが分かった。

「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」という目標については、A02 酒巻、A02 清水らの分子間トロイダル共役の実証により達成されたと考えている(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2025). 平面構造を持つフタロシアニン分子の周りに、電子ドナーが8枚、柱のように結合した分子を合成し、合成した分子2つは自発的に合体し、異なる分子の電子ドナー同士が非常に近い距離に位置し、16枚の電子ドナーが環状に並んでいることをX線結晶構造解析により明らかにした。光の照射や電荷の付加により正電荷が輪の中を周回していることがわかり、複数分子の環状積層構造においてトロイダル共役が起きたことを示した。

（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

「破格に大きいダイナミックレンジをもつ分子性物質の電気伝導度に対して、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制御する」という目標に関しては、A04 渡邊らの成果により達成されたと考えている(*Nat. Mater.* 2021). 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、4分子あたり1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、有機半導体の絶縁体—金属転移を初めて実験的に観測することに成功した。

また、A04 橋本らは、A04 渡邊・佐々木(公募)との共同研究により、二次元完全カゴメ格子をもつMOF物質[Cu₃(C₆S₆)_n (Cu-BHT)において、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、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、Cu-BHTは通常のMOF物質に比べて空隙が著しく小さく、「空隙を電子で埋める」という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)へと変貌できることを示した(*Sci. Adv.* 2021).

加えて、A04 須田らは、A03 関・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の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創製し、既存の強磁性材料を凌駕する95%をとという高スピン偏極率を実現した(*Adv. Mater.* 2023, *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。

(III) 高密度共役から“X”-conjugationへ

「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、世界に発信するという目標」については、領域代表 A03 関らによる“Electron Transport over 2D Molecular Materials and Assemblies”というタイトルのアカウント(*Acc. Chem. Res.* 2024)を公表し、本学術変革領域研究の成果を紹介し、分子間共役の概念を世界に発信した。また、国際会議、国内会議、月刊「現代化学」の連載、日本化学会学術誌のバーチャル特集号の出版などを通して、本学術変革領域研究の活動を国内外に発信した。

研究推進の過程において、当初に想定・予見していなかった新たな展開によって得られた研究成果について、当該学問分野や関連学問分野に与えたインパクトや波及効果について記述する。

本学術変革領域研究においては、当初に想定・予見していなかった新たな展開が数多く得られている。例えば、A01 深澤、A03 関らは、フラレン C₆₀ の一次元部分構造をもつ新たな有機材料の開発に成功した(*Nat. Commun.* 2023)。フラレンの電子受容体としての特徴を実現するためには五角形の部分構造が重要であるとの考えのもと、フラレン C₆₀ と五角形の連結様式が同じ一次元状の有機分子「オリゴビインデニリデン」を設計・合成し、この分子は五角形の炭素骨格が一次元状に連なった構造をもち、C₆₀ よりも対称性はるかに低く、個々の炭素原子も平坦な構造をもつにもかかわらず、五角形の数と同数までの電子を受容できることを明らかにした。

特筆すべき成果としては、A01 石垣（公募）による一電子炭素-炭素結合の実現が挙げられる(*Nature* 2023)。この極限的な結合は、炭素ラジカルと炭素カチオンが分子間で結合している状態であり、分子間の電子非局在化を議論する上でも重要な示唆を与えるものである。

また、A02 瀧宮らは、二分子間の分子間相互作用エネルギー計算を逐次的に三次元的に拡張する手法を開発し、二次元 π 積層構造の結晶構造シミュレーションを実現した。この手法を応用することで、高移動度有機半導体の候補を特定した後に実際に合成することで、新たな超高移動度有機半導体を開発することに成功した(*Adv. Mater.* 2023)。

加えて、A04 松田、A02 清水らは、これまで報告例のないスピン状態により異なる光吸収挙動を示すジラジカルおよびトリラジカルを報告した(*ACS Cent. Sci.* 2024, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025)。ジラジカルの場合、分子軌道計算の結果、S₀→S₁では近赤外域の2つのラジカルユニットの SOMO→SUMO の電子交換型の遷移が許容であるが、T₁→T₂では遷移に伴うスピン反転が起こらないため禁制となっていることが分かった。

国際的なインパクトや波及効果、国内外での認知度

本研究領域では、2022年9月12日にフランス・ストラスブールで、2024年10月10-11日にイタリア・ミラノで、14-15日にイタリア・トリノでそれぞれ Symposium on Condensed Conjugation を開催し、2025年3月24-25日に International Conference on Condensed Conjugation を京大吉田キャンパスで開催した。また、国内向けでは、公開シンポジウムを第1回（2021年1月23日：オンライン）、第2回（2022年1月28日：京大桂キャンパス+オンライン）、第3回（2023年4月11日：東北大学片平キャンパス）の計3回開催した。

国内外での認知度を向上させるために、大きなインパクトが想定される論文についてはオープンアクセス化やカバーピクチャーの掲載について支援を行った。また、月刊「現代化学」に本学術変革領域研究の特集ページを毎号連載し、掲載号は50号に及んだ。連載は各計画研究の紹介から始め、その後フェロー・ジュニアフェローなど若手の紹介、公募班員の紹介、海外留学報告など多岐にわたる発信を行った。日本化学会の学術誌 *Chemistry Letters* および *Bulletin of the Chemical Society of Japan* において、Condensed Conjugation のバーチャル特集号“Focus Collection”を作成し、本学術変革領域研究の成果40報を特集号に集め、オープンアクセスとして公開することで、本学術変革領域研究の成果を社会へ発信した。

また、本学術変革領域研究の成果について、できる限り多くのプレスリリースを行い、非常に多くの研究成果が新聞掲載、Webサイト掲載された。また、日本最大の化学系ポータルサイトである Chem-Station（ケムステ）と連携し、領域内からプレスリリースが発表された際には、ケムステの広報担当に連絡し、多くがスポットライトリサーチとして配信した。これらの活動は、Condensed Conjugation の認知度の向上につながった。

本領域で行われた個々の研究のそもそもの高いインパクトに加え、上記のような領域全体としての取り組みの結果が、20報の Top1%論文と58報の Top10%論文(領域開始後～2024年)の出版につながったと考えられる。

9 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、ホームページ、主催シンポジウム等の状況。令和7年5月末までに掲載等が確定しているものに限る。）について、以下の留意点を踏まえ、具体的かつ簡潔に記述すること（5頁以内）。

- ・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、計画研究代表者（発表当時、以下同様。）には二重下線、計画研究分担者には一重下線、公募研究代表者には波線、corresponding author には左に*印を付すこと。
- ・領域設定期間より前の研究成果など、本研究に直接関連のない成果発表については、記入しないこと。

【研究成果発表(A01 計画研究)】

論文発表

- (1) Electrically conductive charge-segregated pseudo-polymorphs comprising highly planar expanded π -electronic cation, Y. Haketa, R. Nakajima, Y. Maruyama, H. Tanaka, W. Choi, S. Seki, S. Sato, H. Baba, Y. Ishii, G. Watanabe, K. Bulgarevich, K. Takimiya, K. Deguchi, S. Ohki, K. Hashi, T. Nakanishi, Y. Ishibashi, T. Asahi, K. Ohta, *H. Maeda, *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 4998–5006, doi: 10.1039/d4sc07576e.
- (2) Close Stacking of Antiaromatic Ni(II) Norcorrole Originating from a Four-Electron Multicentered Bonding Interaction, S. Kino, S. Ukai, N. Fukui, R. Haruki, *R. Kumai, Q. Wang, S. Horike, Q. M. Phung, *D. Sundholm, *H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9311–9317, doi: 10.1021/jacs.4c01142.
- (3) Highly efficient multi-resonance thermally activated delayed fluorescence material toward a BT.2020 deep-blue emitter J. Ochi, Y. Yamasaki, K. Tanaka, Y. Kondo, K. Isayama, S. Oda, M. Kondo, *T. Hatakeyama, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 2361, doi: 10.1038/s41467-024-46619-8.
- (4) Extended 9b-Boraphenalenenes: Synthesis, Structure, and Physical Properties, A. Ikeno, M. Hayakawa, M. Sakai, Y. Tsutsui, S. Nakatsuka, *S. Seki, *T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 17804–17093, doi: 10.1021/jacs.4c02407.
- (5) An n-type semiconducting diazaporphyrin-based hydrogen-bonded organic framework, T. Sakurai, T. Tanabe, H. Iguchi, Z. Li, W. Matsuda, Y. Tsutsui, *S. Seki, *R. Matsuda, *H. Shinokubo, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 12922–12927, doi: 10.1039/D4SC03455D
- (6) Norcorroles as antiaromatic π -electronic systems that form dimension-controlled assemblies, S. Ishikawa, K. Yamasumi, S. Sugiura, S. Sato, G. Watanabe, Y. H. Koo, S. Seki, Y. Bando, Y. Haketa, H. Shinokubo, *H. Maeda, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 7603–7609, doi: 10.1039/d4sc01633e.
- (7) Stereoselective Synthesis and Characterization of Indenone Azine-Based Electron-Accepting π -Conjugated Systems, S. I. Takagi, M. Hayakawa, *A. Fukazawa, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300181, doi: 10.1002/chem.202300181.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) 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.
- (11) 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.
- (12) 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.
- (13) 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.
- (14) 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.
- (15) 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.
- (16) 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.
- (17) Extended π -Electron Delocalization in Quinoid-Based Conjugated Polymers Boosts Intrachain Charge Carrier Transport, T. Mikie, M. Hayakawa, K. Okamoto, K. Iguchi, S. Yashiro, T. Koganezawa, M. Sumiya, H. Ishii, S. Yamaguchi, *A. Fukazawa, *I. Osaka, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 8183–8193, doi: 10.1021/acs.chemmater.1c02072.
- (18) 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.1c02072.

10.1021/jacs.1c04348.

学会発表（基調・招待講演）

- (1) Extremely Close π -Stacking of Antiaromatic Porphyrins Through Double Bonding, H. Shinokubo, *Aromaticity* 2025, Merida, 2025/1/27.
- (2) Electron-Accepting π -Conjugated Hydrocarbons with Robustness toward Multi-Electron Reduction, A. Fukazawa, The 20th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-20), Toronto, 2024/8/13.
- (3) Development of Boron-based MR-TADF Materials, The 14th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-14), Tianjin, China, 2024/7/16.
- (4) π -Electronic Ion Pairs: Ordered Arrangement and Radical-Pair Formation, H. Maeda, 11th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11), Singapore, 2022/12/14.

【研究成果発表(A01 公募研究)】

論文発表

- (1) Direct evidence for a carbon-carbon one-electron σ -bond, *T. Shimajiri, S. Kawaguchi, T. Suzuki, *Y. Ishigaki, *Nature* **2024**, 634, 347–351, doi: 10.1038/s41586-024-07965-1.
- (2) A dodecamethoxy[6]cycloparaphenylene consisting entirely of hydroquinone ethers: unveiling in-plane aromaticity through a rotaxane structure, N. Narita, Y. Kurita, K. Osakada, *T. Ide, *H. Kawai, *Y. Tsuchido, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 8091, doi: 10.1038/s41467-023-43907-7.
- (3) Synthesis and Characterization of Dibenzothieno[*a,f*]pentalenes Enabling Large Antiaromaticity and Moderate Open-Shell Character through a Small Energy Barrier for Bond-Shift Valence Tautomerization, Y. Mizuno, A. Nogata, M. Suzuki, K. Nakayama, I. Hisaki, *R. Kishi, *A. Konishi, *M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 20595–20609, doi: 10.1021/jacs.3c07356.

【研究成果発表(A02 計画研究)】

論文発表

- (1) Intermolecular Toroidal Conjugation: Circularly Stacked 16 π -Planes Formed by Supramolecular Assembly Enabling Cyclic Charge and Energy Delocalization, *D. Sakamaki, K. Tsubono, M. Nakamura, D. Shimizu, Y. Matsui, H. Ikeda, *K. Furukawa, *H. Fujiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202504353, doi: 10.1002/anie.202504353.
- (2) Benzo[*cd*]perylene: A π -Expanded Phenalenyl Radical with Enhanced Aggregation Enthalpy and Stability, Y. Ono, Y. Goto, Y. Tani, K. Nakasuji, K. Sato, T. Takui, D. Shimizu, K. Matsuda, *T. Kubo, *Asian J. Org. Chem.* **2025**, 14, e202500300, doi: 10.1002/ajoc.202500300.
- (3) Carrier Transport Switching of Ferroelectric BTBT Derivative, K. Sambe, *T. Takeda, N. Hoshino, W. Matsuda, K. Shimada, K. Tsujita, S. Maruyama, S. Yamamoto, S. Seki, Y. Matsumoto, *T. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 8557–8566, doi: 10.1021/jacs.4c00514.
- (4) Crystal-structure control of molecular semiconductors by methylthiolation: towards ultrahigh mobility, *K. Takimiya, K. Bulgarevich, K. Kawabata, *Acc. Chem. Res.* **2024**, 57, 884–894, doi: 10.1021/acs.accounts.3c00756.
- (5) A Novel n-Type Molecular Dopant with A Closed-Shell Electronic Structure Applicable to the Vacuum-Deposition Process, T. Matsuo, K. Kawabata, *K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2024**, 36, 2311047, doi: 10.1002/adma.202311047.
- (6) Optically Distinguishable Electronic Spin-isomers of a Stable Organic Diradical, *D. Shimizu, H. Sotome, H. Miyasaka, *K. Matsuda, *ACS Cent. Sci.* **2024**, 10, 890–898, doi: 10.1021/acscentsci.4c00284.
- (7) Condensed π -molecular arrangement for $-C_2H_4SO_3^-$ armed naphthalenediimide, R. Ide, A. Kawasaki, T. Takeda, S. Dekura, N. Hoshino, W. Matsuda, S. Seki, *T. Akutagawa, *J. Mater. Chem. C* **2024**, 12, 3185–3195, doi: 10.1039/D3TC04231F.
- (8) Proton Conduction Crossover and Pyrophosphate Bond Formation of $-PO_3H^-$ Substituted Naphthalenediimide Salts, R. Ide, A. Kawasaki, T. Takeda, S. Dekura, N. Hoshino, W. Matsuda, S. Seki, *T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 16709–16720, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c03931.
- (9) Local probe-induced structural isomerization in a one-dimensional molecular array, *S. Kawai, O. J. Silveira, L. Kurki, Z. Yuan, T. Nishiuchi, T. Kodama, K. Sun, O. Custance, J. L. Lado, *T. Kubo, *A. S. Foster, *Nat. Commun.* **2023**, 25, 7741, doi: 10.1038/s41467-023-43659-4.
- (10) Crystal-structure simulation of molecular semiconductors: brickwork-related crystal structures of methylthiolated peri-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons, K. Bulgarevich, *K. Takimiya, *Mater. Horiz.* **2023**, 10, 5492–5499, doi: 10.1039/D3MH01055D.
- (11) Crystal-structure simulation of methylthiolated peri-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons for identifying promising molecular semiconductors: discovery of 1,3,8,10-tetrakis(methylthio)peropyrene showing ultrahigh mobility, K. Bulgarevich, S. Horiuchi, *K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2305548, doi: 10.1002/adma.202305548.
- (12) A Double Heterohelicene Composed of Two Benzo[*b*]phenothiazine Exhibiting Intense Room-Temperature Circularly Polarized Phosphorescence, S. Tanaka, *D. Sakamaki, N. Haruta, T. Sato, M. Gon, K. Tanaka, *H. Fujiwara, *J. Mater. Chem. C* **2023**, 11, 4846–4854, doi: 10.1039/d3tc00871a.
- (13) 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.
- (14) 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.
- (15) 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.

- (16) 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.
- (17) 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.
- (18) 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.
- (19) Spin-Spin Interactions in One-Dimensional Assemblies of a Cumulene-Based Singlet Biradical, *Y. Hirao, Y. Daifuku, K. Ihara, *T. Kubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21319–21326, doi: 10.1002/anie.202105740.
- (20) “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.
- (21) 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: 10.1038/s42004-021-00601-3.

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) Latent Porosity of Planar Tris(phenylisoxazolyl)benzene, Y. Ono, T. Hirao, N. Kawata, *T. Haino, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 8314, doi: 10.1038/s41467-024-52526-9.
- (2) Silapillar[n]arenes: Their Enhanced Electronic Conjugation and Conformational Versatility, *S. Ohtani, S. Akine, K. Kato, S. Fa, T.-h. Shi, *T. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 4695–4703, doi: 10.1021/jacs.3c12093.
- (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) Stapling strategy for slowing helicity interconversion of α -helical peptides and isolating chiral auxiliary-free one-handed forms, *N. Ousaka, *M. J. MacLachlan, *S. Akine, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 6834, doi: 10.1038/s41467-023-42493-y.

【研究成果発表（A03 計画研究）】

論文発表

- (1) Rolling two-dimensional covalent organic framework (COF) sheets into one-dimensional electronic and proton-conductive nanotubes, Z. Li, R. P. Paitandi, Y. Tsutsui, W. Matsuda, M. Nobuoka, B. Chen, S. Ghosh, T. Tanaka, M. Suda, T. Zhu, *H. Kageyama, *Y. Miyake, *H. Shinokubo, M. Takagi, T. Shimazaki, M. Tachikawa, K. Suzuki, H. Kaji, Y. Ando, T. Ezaki, *S. Seki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2025**, *112*, e2424314122, doi: 10.1073/pnas.2424314122.
- (2) Systematic investigation of charge transport and thermoelectric properties in semicrystalline polymers: electrochemical doping effects on doping level and temperature dependence using one sample, S. Ito, H. Tanaka, Y. Oshima, K. Kanahashi, H. Ito, B. Chen, H. Ohta, *T. Takenobu, *Appl. Phys. Express* **2025**, *18*, 021002-1-6, doi: 10.35848/1882-0786/adb23e.
- (3) Ultrafine Spatial Modulation of Diazapyrene-Based Two-Dimensional Conjugated Covalent Organic Frameworks, Z. Li, T. Tsuneyuki, R. P. Paitandi, T. Nakazato, M. Odawara, Y. Tsutsui, T. Tanaka, Y. Miyake, H. Shinokubo, M. Takagi, T. Shimazaki, M. Tachikawa, K. Suzuki, H. Kaji, *S. Ghosh, *S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 23497–23507, doi: 10.1021/jacs.4c07091.
- (4) Electron Transport over 2D Molecular Materials and Assemblies, *S. Seki, R. P. Paitandi, W. Choi, S. Ghosh, T. Tanaka, *Acc. Chem. Res.* **2024**, *18*, 2665–2677, doi: DOI: 10.1021/acs.accounts.4c00376.
- (5) Electrons Lighter than Ever, *S. Seki, Z. Li, *Nat. Mater.* **2023**, doi: 10.1038/s41563-023-01563-8.
- (6) Solution-Processable Ultrapure-Blue Light-Emitting Electrochemical Cells, Y. Tanaka, S. Ito, J. Liu, H. Ou, H. Tanaka, J. Pu, A. Ikeno, T. Hatakeyama, *T. Takenobu, *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2301119, doi: 10.1002/adom.202301119.
- (7) 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.
- (8) 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.
- (9) Dibenzodiazapyracenes: Doubly N-Doped Cyclopenta-fused Polycyclic Molecules That Exhibit High Carrier Mobility, Y. Morimoto, Y. H. Koo, K. Otsubo, H. Kitakado, *S. Seki, A. Osuka, *T. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200341, doi: 10.1002/anie.202200341.
- (10) Electric-field-induced metal-insulator transition and quantum transport in large-area polycrystalline MoS₂ monolayers, H. Ou, T. Yamada, M. Mitamura, Y. Edagawa, T. D. Matsuda, K. Yanagi, C.-H. Chen, L.-J. Li, *T. Takenobu, *J. Pu, *Phys. Rev. Mater.* **2022**, *6*, 064005-1-7, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.6.064005.

- (11) Efficient and Chiral Electroluminescence from In-Plane Heterostructure of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers, N. Wada, J. Pu*, Y. Takaguchi, W. Zhang, Z. Liu, T. Endo, T. Irisawa, K. Matsuda, Y. Miyauchi, *T. Takenobu, *Y. Miyata, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2203602-1-9, doi: 10.1002/adfm.202203602.
- (12) 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.
- (13) 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.
- (14) 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.
- (15) 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.
- (16) 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.
- (17) 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.
- (18) Crystal Lattice Design of H₂O-Tolerant n-Type Semiconducting Dianionic Naphthalenediimide Derivatives, H. Abe, A. Kawasaki, T. Takeda, N. Hoshino, W. Matsuda, S. Seki, *T. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1046–1060, doi: 10.1021/jacs.0c11545.
- (19) Charge transport and thermoelectric conversion in solution-processed semicrystalline polymer films under electrochemical doping, *H. Ito, H. Mada, K. Watanabe, *H. Tanaka, *T. Takenobu, *Commun. Phys.* **2021**, 4, 8, doi: 10.1038/s42005-020-00510-2.
- (20) Ubiquitous organic molecule-based free-standing nanowires with ultra-high aspect ratios, K. Kamiya, K. Kayama, M. Nobuoka, S. Sakaguchi, T. Sakurai*, M. Kawata, Y. Tsutsui, M. Suda, A. Idesaki, H. Koshikawa, M. Sugimoto, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, *S. Seki, *Nat. Commun.* **2021**, 12, 4025, doi: 10.1038/s41467-021-24335-x.

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.

【研究成果発表 (A03 公募研究)】

論文発表

- (1) Electronic Structure of Kramers Nodal-Line Semimetal YAuGe and Anomalous Hall Effect Induced by Magnetic Rare-Earth Substitution, *T. Kurumaji, J. I. Facio, N. Mitsuishi, S. Imajo, M. Gen, M. Kimata, L. Ye, D. Graf, M. Sakano, M. Kitamura, K. Yamagami, K. Ishizaka, K. Kindo, T. Arima, *Adv. Sci.* **2025**, 12, 2501669, doi.org/10.1002/advs.202501669.
- (2) Design and enantioselective synthesis of 3D π -extended carbohelicenes for circularly polarized luminescence, F. Morita, Y. Kishida, Y. Sato, H. Sugiyama, M. Abekura, J. Naogami, N. Toriumi, Y. Nagashima, T. Kinoshita, G. Fukuhara, M. Uchiyama, H. Uekusa, *K. Tanaka, *Nat. Synth.* **2024**, 3, 774–786, doi: 10.1038/s44160-024-00527-3.
- (3) 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.
- (4) 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) Inversion of supramolecular chirality by photo-enhanced secondary nucleation, T. Saito, D. Inoue, Y. Kitamoto, H. Hanayama, T. Fujita, Y. Watanabe, M. Suda, T. Hirose, T. Kajitani, *S. Yagai, *Nat. Nanotechnol.* **2025**, 20, doi: 10.1038/s41565-025-01882-8.
- (2) NIR-Responsive Double Closed-Ring Isomer of a Diarylethene Fused Dimer Synthesized by Stepwise Photochemical and Oxidative Cyclization Reaction, K. Satake, N. Ootsuki, *K. Higashiguchi, *K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 9653–9664, doi: 10.1021/jacs.4c17757.
- (3) Evolution of electronic correlation in highly doped organic two-dimensional hole gas, N. Kasuya, T. Furukawa, *H. Ishii, N. Kobayashi, K. Hirose, H. Takayanagi, T. Okamoto, S. Watanabe, *J. Takeya, *Nat. Commun.* **2025**, 16, 3214, doi: 10.1038/s41467-025-58215-5.
- (4) Thermodynamic signatures of diagonal nematicity in RbFe₂As₂ superconductor, *Y. Mizukami, O. Tanaka, K. Ishida, M. Tsujii, T. Mitsui, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Seto, S. Ishida, A. Iyo, H. Eisaki, K. Hashimoto, and T. Shibauchi, *PNAS Nexus* **2025**, 4, 4, doi: 10.1093/pnasnexus/pgaf060.
- (5) Propeller-Shaped Blatter-Based Triradicals: Distortion-Free Triangular Spin System and Spin-State-Dependent Photophysical

- Properties, T. Aoki, H. Sotome, *D. Shimizu, H. Miyasaka, *K. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202418655, doi: 10.1002/anie.202418655.
- (6) Evidence for an odd-parity nematic phase above the charge-density-wave transition in a kagome metal, T. Asaba, A. Onishi, Y. Kageyama, T. Kiyosue, K. Ohtsuka, S. Suetsugu, Y. Kohsaka, T. Gaggl, Y. Kasahara, H. Murayama, K. Hashimoto, R. Tazai, H. Kontani, B. R. Ortiz, S. D. Wilson, Q. Li, H.-H. Wen, *T. Shibauchi, *Y. Matsuda, *Nat. Phys.* **2024**, *20*, 40–46, doi: 10.1038/s41567-023-02272-4.
 - (7) Facile and controllable chemical doping of conducting polymers with an ionic liquid dopant, *H. Tanaka, S. Ito, T. Matsui, *T. Takenobu, *Appl. Phys. Express* **2024**, *17*, 031002-1-4, doi: 10.35848/1882-0786/ad2f66.
 - (8) Compensated Ferrimagnets with Colossal Spin Splitting in Organic Compounds, T. Kawamura, K. Yoshimi, K. Hashimoto, A. Kobayashi, *T. Misawa, *Phys. Rev. Lett.* **2024**, *132*, 156502, doi: 10.1103/PhysRevLett.132.156502.
 - (9) Chiral van Der Waals Superlattices for Enhanced Spin-Selective Transport and Spin-Dependent Electrocatalytic Performance, Z. Bian, Y. Nakano, K. Miyata, I. Oya, M. Nobuoka, Y. Tsutsui, S. Seki, *M. Suda, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2306061, doi: 10.1002/adma.202306061.
 - (10) Doping of molecular semiconductors through proton-coupled electron transfer, M. Ishii, *Y. Yamashita, S. Watanabe, K. Ariga, J. Takeya, *Nature* **2023**, *622*, 285–291, doi: 10.1038/s41586-023-06504-8.
 - (11) 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.
 - (12) 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.
 - (13) 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.
 - (14) 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.
 - (15) 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.
 - (16) 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.
 - (17) 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.
 - (18) 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.* **2022**, *61*, e202113549, doi: 10.1002/anie.202113549.
 - (19) 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.
 - (20) An Element-Substituted Cyclobutadiene Exhibiting High-Energy Blue Phosphorescence, Y. Shoji, Y. Ikabata, I. Rhyzhii, R. Ayub, O. El Bakouri, T. Sato, Q. Wang, T. Miura, B. S. B. Karunathilaka, Y. Tsuchiya, C. Adachi, *H. Ottosson, *H. Nakai, *T. Ikoma, *T. Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21817–21823, doi: 10.1002/anie.202106490.
 - (21) 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.
 - (22) 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.

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) Enhanced emergent electromagnetic inductance in Tb₅Sb₃ due to highly disordered helimagnetism, *A. Kitaori, J. S. White, V. Ukleev, L. Peng, K. Nakajima, *N. Kanazawa, X. Yu, Y. Ōnuki, *Y. Tokura, *Commun. Phys.* **2024**, *7*, 159, doi: 10.1038/s42005-024-01656-z.
- (2) 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**, *2*, 845–848, doi: 10.1038/s44160-023-00310-w.

10 審査結果の所見及び中間評価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、審査結果の所見及び中間評価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、具体的かつ簡潔に記述すること（2頁以内）。

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。”

中間評価時の所見： “本研究領域は、有機分子性物質の設計に基づき、分子間空隙の可能な限りの縮小による高密度化を目指している。電子共役概念の変革により無機物に勝る物性を有する有機物を創成するという挑戦的な研究領域である。採択時の審査所見にも真摯に対応しており、解決に向けてのストラテジーも明確に示されている。物理化学、有機化学、物性物理、分子集合体化学を中心として、物理と化学分野の研究者が集結しており、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いる。多くの高IF雑誌への公表による情報の世界的な発信も行われ、学会での特別シンポジウム、化学雑誌への寄稿なども行われていることは評価できる。また、高密度共役若手会、高密度共役大学院、高密度共役フェロー・ジュニアフェロー制度など、若手研究者育成についての取り組みも素晴らしい。今後は対面も含めた交流・育成への発展を期待する。一方、本研究領域の主題の一つである“X”-conjugation というまだ世の中には認知されているとは言い難いコンセプト構築への道筋が明らかでないことが大きな課題である。

採択時および中間評価時の所見への対応状況：

「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、多くの成果によってこれを実現した。1. について、反芳香族分子の最近接における分子間共役の視覚化(Shinokubo, Fukui, Kumai, *J. Am. Chem. Soc.* 2024)を端緒とし、反芳香族分子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, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)、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, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)、容易に電子ドーピング可能な新規 π 電子系の創製(Fukazawa, Seki, *Nat. Commun.* 2023)、システムとして一般化可能な発光素子に関する知見(Takenobu, *ACS Nano* 2021)や室温偏光発光素子の提案(Takenobu, *Adv. Mater.* 2021)、光機能性分子集合体の巨視的形態変化(Matsuda, *Chem. Eur. J.* 2021)、シクロブタジエンBNアナログの発光特性(Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)、有機半導体への超高密度キャリア注入と金属絶縁体転移の実証(Watanabe, *Nat. Mater.* 2021)、一重項ジラジカル種での電子対の異性化現象(Kubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)、分子集積体での強誘電性の発現(Akutagawa, *Nat. Commun.* 2021)などを見出し、高密度共役状態とその機能を具体的に提示することができた。また2. について、従来の有機物質が材料として到底展開不能とされていた水和環境・高温環境で機能発現可能な分子性物質系の提案(Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 2021)、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, *Nat. Commun.* 2021)、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, *Nat. Commun.* 2021; *Nat. Mater.* 2023; *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 2024; Seki, Shinokubo, *PNAS* 2025)、軸不斉分子の高密度集積と電子機能(Seki, *Nat. Chem.* 2025)などの研究において、有機物としては破格の400°C近傍までの高安定性やバンド伝導型電子伝導を実証した。

本研究の前半では、COVID-19により対面での議論の機会が大幅に失われたため、オンライン領域会議の隔週開催と録画の共有による領域内のコンセンサス形成などによって、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の研究手法の領域内への浸透を目指した。これらの取り組みは、領域内研究におけるさまざまな相乗効果を生み、新しい研究展開の方法として定着した。Slackやその他のオンラインツールの積極的な利用により、“Condensed Conjugation”の概念を後述するように国内外に迅速に発信できた側面も強い。

「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って、より強い相互作用による凝縮相構造を凌駕できることを示した。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、過渡的・準安定状態を仮定せずとも、高密度共役状態を具現化できたと考えている。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、 π 電子系非局在電子軌道の可視化に成功した(*J. Am. Chem. Soc.* 2024, 2021). van der Waals 半径を大幅に下回る共役分子二量体の安定単離は A02 久保によっても達成され(*Asian J. Org. Chem.* 2025), これらの状態の一般の芳香族積層構造よりも高い電子輸送特性を見出すなど(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, *Acc. Chem. Res.* 2024, *Adv. Mater.* 2023, *J. Am. Chem. Soc.* 2023, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024), “X”-conjugation 状態の性質を具現化することができた。

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た。不對電子間相互作用による分子積層構造の変調は、“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によって安定“X”-conjugation 状態を創出すること(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)を皮切りに多くの最近接共役物質群を生み出した。

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た。これは従来の分子性物質設計に全くなかった概念で、有機分子では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). A02 酒巻は空間分離の概念を分散力相互作用の多点配置、特に共役電子系の直交配置という従来の分子集積手法とは全く異なるアプローチで展開し、高密度共役状態の構造安定化を実現した(*J. Phys. Chem. Lett.* 2021, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025).

4）については、高次共有結合ネットワークの例として、A03 竹延・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, *J. Am. Chem. Soc.* 2023), 関・忍久保らによる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, *J. Am. Chem. Soc.* 2024, *PNAS* 2025)など、最も強い相互作用による新しい空隙制御を実現している。これらの高密度共役物質群が示す新しい電子・スピン機能は、たとえば有機半導体の電子相制御(*Nat. Mater.* 2021),有機導体のフェリ磁性(*Phys. Rev. Lett.* 2024), マヨナラ励起のトポロジカル性(*Nat. Phys.* 2022),100%に近いスピン選択性(*Adv. Mater.* 2023)などとして結実している。

採択時の指摘事項：「高密度共役を実際に達成するための戦略」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 という具体的な戦略を領域終了時まで結実させることができた。また、

中間評価時の指摘事項：「本研究領域の主題の一つである“X”-conjugation というまだ世の中には認知されているとは言いがたいコンセプト構築への道筋」に対して、共役分子の近接状態・高密度電子充填によってもたらされる新しい電子共役状態を世界に発信する取り組みを 2023 年度から加速させた。“Condensed Conjugation Workshop”は、1911 年から 110 年超に渡って続く Solvay Workshop として 2022 年に Max Planck 研究所において実施され、引き続いて“Symposium on Condensed Conjugation”として University of Strasbourg での開催に至った。さらに 2024 年度には、University of Torino・University of Milano において“Symposium on Condensed Conjugation”を領域研究者とヨーロッパ各国からの研究者とともに開催し、これらを通じて共役分子性物質の設計指針としての“Condensed Conjugation”の概念確立を図り、Royal Society of Chemistry による“Condensed Conjugation”特集号の企画を進めている。国内においては、月刊化学をはじめとする一般誌での連載や、日本化学会 *Chemistry Letters* および *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 特集号を発行した。領域からは 20 報の Top1%論文と 58 報の Top10%論文が出版され(領域開始後～2024 年)、その概念が国内外で浸透しつつある。

審査時並びに中間評価時の所見における指摘は、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、特に若手育成の取り組みが次世代研究者の送出に結実した点について、評価者に深く感謝する。

11 若手研究者の育成に関する取組実績

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。）の育成に係る取組の実績について、具体的かつ簡潔に記述すること（1頁以内）。なお、本研究領域が育成に取り組んだ「若手研究者」の定義を冒頭に示すこと。

本研究領域では、大学院博士課程を「研究者としての First Career」と位置付け、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）の育成を最重要課題の一つとして推進してきた。以下に具体的な若手研究者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、領域に所属するすべての博士課程学生に加え、学部生・修士課程学生、さらに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交流し、学べる機会を提供した。127名で活動を開始し、公募研究の参画後は毎年度約250名が本会に参加した。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30～40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、運営した。

活動期間の前半（2020～2022年度）はコロナ禍による制約があったが、**オンラインツールを活用した双方向セミナーや研究会**を開催し、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目指した。具体的には、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、全16回のオンラインセミナーを実施した。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、メンバーが交流する格好の機会となった。研究期間の後半（2023～2024年度）は、対面形式での交流の機会に重点を置いて活動した。**対面での若手研究会や合宿形式のセミナー**を開催した。特に2023年12月に広島県大久野島で開催した合宿形式での若手研究会では、領域研究者による特別講演に加えて、学生による口頭発表およびポスター発表を行い、若手研究者同士の有機的なネットワークの構築を図った。

【高密度共役大学院】

領域内の大学院生が他研究室に中長期間滞在し、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した。延べ34名の大学院生が本制度を利用することで国内外の研究室に滞在して共同研究を実施した。本制度は、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若手人材の育成に貢献した。

【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】

優秀なポスドク8名を**高密度共役フェロー**として選出し、共同研究の担い手として従事する機会を設けた。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者およ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、延べ18名に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、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、公開シンポジウムの参加にかかる旅費のサポートなど領域ぐるみで手厚いサポート体制を敷いた。その結果、高密度共役フェロー・ジュニアフェロー経験者からアカデミアに進む人材が輩出された。

12 アウトリーチ活動に係る取組実績

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実績について、具体的かつ簡潔に記述すること（1頁以内）。

広く情報発信を行うことを考慮し、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、対象と目的に応じて多角的なアウトリーチ活動を展開した。本領域の前半はコロナ禍の影響で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発信に努めた。また、2022年後半以降は対面での発信も開始し、対面とオンラインツール双方の利点を活かしたアウトリーチ活動に取り組んだ。その概要を以下に記述する。

【領域公式ウェブサイト、SNS、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、代表挨拶、研究概要、研究組織、領域の活動（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（論文、招待講演、著書等とカバーギャラリー）、募集情報（公募研究、高密度共役フェロー募集）に関する情報を公開した。研究業績については、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、ウェブサイトとSNSの双方で旬な情報を発信できる体制を構築した。特にX（旧Twitter）を用いて領域の新着論文、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った（<https://xcom/CConjugation> : 2025年4月29日時点でフォロワー数521、総ポスト数416）。また、領域の研究成果や活動を一般市民や研究者を問わず広く発信するために、サイエンスライターの佐藤健太郎氏を本領域で雇用し、ニュースレターを毎月欠かさず発行した。本ニュースレターは「現代化学」に掲載すると共に領域ウェブサイト（<https://x-con.jp/activity/newsletter>）にて公開し、好評を博した。

【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年1回開催し、領域研究の進展状況を公開した：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）。また、最終年度には領域研究の集大成として国際シンポジウムを開催し、海外からの3名の招待講演者を含む100名が参加し成功裏に終了した（2025年3月24-25日：対面、図36）。



図36 領域の最終国際シンポジウム(2025年3月, 京都大学)

【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発信した。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、本領域のコンセプトの紹介ならびに最新の成果発表を行った。本国際会議との連携に引き続き、ストラスブール大学高等研究所(USIAS)との共催で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、領域研究者11名が成果発表を行い、フランス側参加者と研究交流を行った。また、2024年秋には、イタリア国立研究評議会ジュリオ・ナッタ研究所(SCITEC-CNR)およびミラノ大学と(2024年10月10-11日)、そしてトリノ大学との共催で(2024年10月14日)イタリアの2都市でItaly-Japan Symposium on Condensed Conjugationを開催し、領域研究者それぞれ13名および12名が研究発表を行った。以上の海外国際シンポジウムでは、本領域の紹介や研究成果発表に留まらず、ラボツアーも含めた密な研究者交流が行われた。さらに、2025年12月に米国ハワイ州ホノルルで開催される環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2025)では、領域の若手研究者がオーガナイザーを務めるシンポジウムが計3件採択され(A01 深澤: 有機化学#008, A04 橋本・A04 須田・A02 上田: 物理化学#009, A04 渡邊: 物理化学 #002)、領域研究で築き上げたコンセプトおよび成果を国際的に広く発信する。

【その他のアウトリーチ活動】

本領域では、専門性の近い研究者および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」での論文紹介を5件行った。一般向けの取組として、出前講義・公開講座で計28件の中高生や一般向け講演を実施した。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(67件)を行い、新聞報道(5件)や化学系最大のポータルサイト Chem-Station (<https://www.chem-station.com>) (17件)など、様々なメディアで領域の研究成果が取り上げられた。

13 研究費の使用状況

研究領域全体を通じ、研究費の使用状況や効果的使用の工夫、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記述すること（2頁以内）。また、領域設定期間最終年度の繰越しが承認された計画研究（総括班を含む。）がある場合は、その内容を記述すること。

【研究費の使用状況や効果的使用の工夫】

本研究領域では、研究費を戦略的かつ柔軟に運用することで、領域全体の研究推進力と発信力を高め、また若手研究者育成と国際ネットワーク構築の双方において顕著な成果をあげた。特に COVID-19 による渡航・活動制限を受けた 2020～2021 年度においては、繰越しや使用内訳変更により迅速かつ適切な対応を行い、2022 年度以降は申請時の計画に沿った安定的な予算執行が可能となった。

2020 年度には、領域内共用設備として導入予定であった Quantum Design 社製物理特性測定システム（PPMS）の納入遅延により、当該年度内での導入が不可能となった。また、国際共同研究および外国人研究者招聘に関する旅費は、渡航制限のため執行不能となり、同様に繰越し処理を行った。さらに、韓国からの外国人 URA 雇用も延期を余儀なくされ、これらの予算は翌年度に適切に充当された。2021 年度も同様の影響が継続し、若手研究者の範囲を拡大して大学院生を研究補佐員（高密度共役ジュニアフェロー）として雇用するなど、人材育成を兼ねた効果的な活用を行った。また、時間的制約に配慮し、謝金や人件費を旅費や設備整備費に振替えることで、共同研究や測定拠点の整備を先行して進めることができた。

2022 年度以降は COVID-19 の影響が大きく緩和されたことに伴い、研究費は計画に基づき着実に執行された。研究推進経費のみならず、若手研究者や大学院生の国内外での活動支援にも重点を置き、旅費、学会発表支援、滞在費補助等を積極的に活用した。特に国際連携に関しては、国際シンポジウム共催に向けた事前調整、欧州研究機関とのネットワーク構築にかかる会議開催費・渡航費を総括班経費から優先的に支出し、研究の国際展開に直結する実効的な運用を行った。

また、研究成果の対外発信を強化するため、主要論文のオープンアクセス化やカバーピクチャーの掲載に関して支援を行い、国際的なビジビリティの向上にも貢献した。これにより、研究成果はより迅速かつ広範に共有されるようになり、国際共同研究の土壌形成に寄与した。加えて、総括班経費の一部は海外研究者とのネットワーク構築や若手の現地活動支援に充てられ、実質的な人材交流と次世代国際連携の端緒となった。このように、本領域では研究費を静的に配分するのではなく、状況の変化に応じて機動的に運用することで、最大限の研究効果を引き出すことに努めた。

【設備等の活用状況について】

領域の研究目標達成を支える基盤として、物性評価機器の整備とそれらの領域内での共用体制構築を積極的に進めた。総括班および A03 の予算を活用し、名古屋大学・京都大学・高エネルギー加速器研究機構の 3 拠点において高密度共役物性評価に資する測定装置の導入・整備を行い、研究者間での試料提供・評価の相互支援を実現した。

名古屋大学では、A03 竹延のもとで PPMS の導入と立ち上げを 2021 年度に完了し、2022 年度より本格稼働を開始した。この装置は、極低温・高磁場下での各種物性測定が可能であり、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、田中らによる試料の測定に活用された。装置利用は領域内外に開放され、共同研究の加速と効率的なデータ取得を支援した。

京都大学では、A03 関の主導により電子物性評価装置を整備し、A01～A04 までの多数の研究者が共用した。高品質な測定データの蓄積とともに、若手研究者の装置運用スキル習得にも貢献し、この拠点からは前述したように多くの原著論文が公表されている。

高エネルギー加速器研究機構においては、A03 熊井が放射光 X 線を用いた電子密度解析拠点を整備し、A01 忍久保、A03 福井らとの連携により、ノルコール積層二量体における電子の空間分布可視化を実現した。この設備は、高密度共役構造中の電子局在性評価において非常に高い価値を持つものであり、今後の領域外展開においても重要な役割を果たすと期待される。

本領域を通じて整備された共用設備群と、それらを活用した測定・解析・試料提供の相互連携体制は、単に本領域内の成果創出に資するものにとどまらず、今後の材料科学・分子物性研究においても極めて重要な研究インフラとなる。特に、複数拠点にまたがる連携的な装置共用体制は、単独研究グループでは実現が困難な先端的物性評価や構造解析を可能とし、多角的視点からの材料設計や機能評価を推進する。また、若手研究者が共用装置を通じて高度な測定手法や解析手法を学ぶことにより、研究者層の厚みと将来性を確実に育成することができた。さらに、これらの装置・体制が領域終了後も継続的に活用され、

新たな共同研究や領域横断的な取り組みへと発展していくことが強く期待される。その意味でも、本領域で築いた拠点整備と共用体制は、日本の基礎科学研究の発展に貢献し得る、持続可能で汎用的な資産として極めて大きな意義を有する。

【総括班活動と情報発信体制の整備】

総括班は、研究進捗の取りまとめと連携支援に加え、領域全体の成果を広く発信するための情報整備とアウトリーチ活動を多面的に実施した。とくに領域公開シンポジウムは年1回開催され、広範な研究者に向けて高密度共役の概念と最新成果を発信する場として機能した。第1回（2021年1月）はオンライン、第2回（2022年1月）はハイブリッド形式、第3回（2023年5月）は対面にて実施された。

最終年度には、領域研究の集大成として国際シンポジウム（2025年3月24-25日）を開催し、海外招待講演者3名を含む約100名が対面で参加し、活発な討論と成果共有が行われた。シンポジウムの運営・広報は若手研究者の主体的関与のもとで実施され、人材育成と実務能力向上の場としても活用された。

また、ウェブサイトや研究紹介資料の整備、研究スライドアーカイブ、論文データベースの構築などを通じて、外部との連携基盤も充実させた。研究内容の発信にとどまらず、領域外研究者への参照・活用可能な資源としての整備にも留意した。

【国際連携と国際シンポジウムの実施】

アウトリーチ活動に係る取組実績においても述べている通り、本研究領域では、国際的なネットワークの形成と研究成果の対外発信を強化することを重要な目的の一つとして掲げ、領域後期において欧州での遠征型国際シンポジウムの実施に積極的に取り組んだ。

その契機となったのが、2022年9月にドイツ・マインツにて開催された UHMob (Ultra-high Charge Carrier Mobility to Elucidate Transport Mechanism in Molecular Semiconductors) 主催の国際会議「有機半導体：原理から応用まで」への参加である。この国際会議は、欧州を中心に有機・分子半導体の輸送機構に関する第一線の研究者が集う基幹的な会議であり、本領域の中核コンセプトである「高密度共役」の意義を国際的に紹介する上で、極めて重要な機会となった。総括班経費を用いて旅費支援を積極的に行ったことで、領域代表をはじめ複数の研究者が現地参加し、招待講演やポスター発表を通じて欧州研究者と密接な意見交換を行った。この場で得られた人的ネットワークは、その後の国際シンポジウムの開催や国際共同研究の枠組み構築へと発展し、本領域の国際展開の実質的な起点となった。UHMob 国際会議の直後には、フランス・ストラスブール大学高等研究所 (USIAS) との共催による「Strasbourg-Japan USIAS Symposium on Condensed Conjugation」を現地にて開催した。これらのシンポジウムでは、研究成果を発表するとともに、研究室訪問やテーマ別討論を通じて、現地研究者との実質的な研究交流を深めた。また、帰国後も交流が継続され、欧州側の研究者が来日して日本側の研究機関を訪問、さらに本領域の領域会議にて共同研究の進捗報告を行うなど、短期間のうちに具体的な協働が展開された。これらの活動においても総括班経費を活用し、旅費・滞在費・会場費・調整費用等を一括管理することで、研究者の負担軽減と効率的な運営を実現した。とりわけ若手研究者の現地参加を重点的に支援したことで、次世代の国際的研究人材の育成という観点からも極めて有意義な成果が得られた。

これらの国際活動を通じて得られた人的ネットワークと研究交流は、今後の国際共同研究の礎となることが期待されており、すでにいくつかの研究グループ間では具体的な研究課題の立ち上げが検討・準備されている。本シンポジウムは単なる成果発表の場にとどまらず、本領域が提示する学術的コンセプトに対する国際的な理解と共感を育む知的交流の場として機能し、中長期的な学術的展開への貢献が強く期待される。

これらの成果を踏まえ、2024年度にはイタリア国立研究評議会 (SCITEC-CNR) およびミラノ大学、トリノ大学との共催により、「Italy-Japan Symposium on Condensed Conjugation」をイタリア国内2都市で実施した。ここでも総括班経費を用いた旅費支援を積極的に行い、多くの研究者の現地参加を実現した。ドイツおよびフランスで得られた連携成果を踏まえたこの取組は、日伊間における継続的な共同研究の基盤づくりに直結するものであり、本領域の国際展開のさらなる深化をもたらすと期待される。

なお、最終年度における研究費の繰越は発生しておらず、全ての予算は期間内に適正に執行された。

14 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、具体的かつ簡潔に記述すること（2頁以内）。評価コメントは、次の点について記述すること。

- (1) 研究領域の設定目的に照らして、研究領域全体で十分な研究成果をあげたか。
- (2) 当該学問分野に新たな変革や転換をもたらしたか。（もたらしつつあるか。）
- (3) その他、特筆すべきポイントや改善すべきポイント

【名古屋大学名誉教授 阿波賀 邦夫】

本領域は、「電子で空間を埋める」という独創的かつ挑戦的な発想のもと、分子設計・合成から分子間距離の制御、熱ゆらぎの抑制に至る高度な分子集積技術を駆使し、高密度共役状態の構築と新奇な電子・スピン物性の創出をめざして推進された。領域代表的的確なリーダーシップと、総括班を中心とする緊密な連携により、分子間距離 0.3 nm 未満への接近、静電相互作用・水素結合・金属錯体による構造安定化、300 種類を超える共役分子群の大規模展開といった顕著な成果が得られた。さらに、スピン偏極 vdW 超格子や光応答性の高次構造体、電子状態の新奇な変調など、学術的に多様かつ高度なアウトプットが数多く生み出され、それらは高インパクトの国際誌にも多数掲載されている。また、「高密度共役フェロー」などの若手支援制度が領域全体の活性化と人材育成に大きく寄与した点も特筆される。一方で、物性発現に関する体系的理解や分子設計の理論的指針、さらには再現性や可逆性の検証といった課題も残されており、今後の発展が期待される。領域終了後も、高密度共役の概念を動的過程にまで拡張しつつ、現象の統一的理解と“X”-conjugation の学理の確立・普遍化に向け、国際的発信を継続していただきたい。

【理化学研究所グループディレクター 岩佐 義宏】

本領域は学術的に非常に大きな成果を収めた。中心的な目標であった 0.3 nm に至る電子共役系を実現し、電子状態密度を反映する電荷輸送特性の特異点を見出したことは大変評価される。多くの化学、物理研究者が一堂に会し、領域全体で 700 報に迫る論文が出版された。引用件数トップ 1%論文は 20 報を数え、その中には代表者の関教授の論文も含まれる。評価者は物理学を専門としているので、その観点からは有機半導体における電界による金属化や、層状物質へのキラル分子挿入や CISS 関連の進展を、特筆される成果として上げたい。一方人材育成において、ポスドクだけではなく大学院生支援を積極的に行ったことは重要である。大学院生を対象として高密度ジュニアフェローという制度を作り、大きな額とは言えないが給与を支給するとともに、領域ぐるみで手厚いサポートを行った。その結果、その中からアカデミアに進む人材が輩出されており、このような取り組みが有効であることを示した。また海外における国際シンポジウムを複数回開催し、最終成果報告会は京都で国際会議の形で行われた。さらに、2025 年 12 月に米国ハワイ州ホノルルで開催される環太平洋化学国際会議（Pacifichem 2025）では、領域の若手研究者がオーガナイザーを務めるシンポジウムが計 3 件採択され、国際的視認性の向上に尽力したことも大いに評価される。

【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」が、幾つかの素晴らしい成果を挙げて終了した。中でも、対面型ノルコロール 2 量体において観察された例外的に近接した面間距離、三次元芳香族性、さらに二量体間の空隙に観測された無視できない電子密度は興味深い。本研究の主要課題につながる研究と言える。しかし、他の「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、それほど多くないように見える。これは、こうした試みの難しさを示すものであり、関連の新しい電子共役概念の確立にむけて、息の長い地道な取り組みを引き続き求めたいと強く思う。

【京都大学名誉教授 田中 一義】

本学術変革領域研究プロジェクト（以下 PJ）では、“高密度共役(“X”-conjugation)”の創成とその概念確立を目的とし、そのための具体的な合成・機器分析・理論解析の「三位一体」的な協働研究に軸足をおきながら、見るべき研究成果の創出を持続・発展させてきた。とくに物質合成・機能測定を能動的に行うことができる研究班員の配置とその間の緊密な協力に基づく効率性の高い PJ の編成をその特徴とする研究開発を推進した。また同時にこれらの開発の裏打ちとなる学理の達成も意図して展開してきた。さらに特筆すべきは、この PJ をバックボーンとしながら若手研究者に強い具体的モチベーションを与えてその研究開発能力を引き出すことを意図した「仕組み」の達成にも成功した点である。これらの研究設計が有機的に結びついて成功した好例が本 PJ であると位置づけられよう。本 PJ における新規な「学理」の導入としては、新規な電子共役、多中心 4 電子結合、トロイダル共役などの実証的解明を行い、例えば距離が 0.3 nm 未満となる分子設計に基づく分子間高密度共役の達成により空間を電子で埋める研究成果の創出に成功した。また新規な電子相として、“X”-conjugation を発展させて強相関超伝導、高スピン偏極率の実現も実証した。さらに高移動度有機半導体の生成も実現し、異なる光吸収挙動を示すジラジカル、トリラジ

カルの合成と理論的裏付けに成功した。これらは単なる基礎的研究に留まらず、本PJから発する「応用」的展開に結びつく重要な研究成果例である。研究期間前半にはコロナ禍によって、特に海外の研究者との積極的な相互作用を図れなかった恨みもあるが、研究期間後半の2022年、2024年、2025年には相次いで国際的シンポジウムを開催し、特に海外における本PJへの認知度と評価を高めることに成功した。以上をまとめて、本PJに対する評価としてはSと判断できる。

【九州大学名誉教授 筒井 哲夫】

「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」との目標に向けて、研究活動が広範かつ着実に進められ、極めて高い成果が得られている。しかし、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、四半世紀、半世紀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である。研究目標は達成された、未達であるという単純な二択で学術研究の成果を表現するのは適切でないと考える。そこで、本研究の成果を以下にまとめてみた。（1）最大の成果は5年間に研究メンバーにより、広い学問分野で読まれ、学術史に残る質の高い原著論文が多数出版された。（2）本研究の5年間を通じて、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、これまで相互交流が極めて少なかった学問分野が、相互交流が可能な機能集団に組み上げられ、有機化学から物性物理に亘るたいへん広い学問分野間の学術交流の場が生み出された。（3）国内外の研究者間の密接な交流がなされ、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が生み出されつつある。（4）若手研究者育成のための多くの施策実施により若手研究者の成長の場が生まれ、多くの優秀な若手研究者が育成された。

【Oxford 大学教授 Harry L. Anderson】

This project has successfully achieved its objective of creating innovative molecular materials exhibiting unprecedented electronic conduction, spin transport, unique electron correlations, and localized states. For example, Maeda's study of tightly associated pi-stacked porphyrin ion pairs highlights a new strategy for designing molecular semiconductors. These materials feature a very short stacking distance of 3.0 Å, resulting in strong electronic coupling, and demonstrating that such tight packing is not unique to porphyrins. Another spectacular result from this project was Ide, Kawai and Tsuchido's synthesis of a cycloparaphenylene rotaxane, and use of this supramolecular architecture to demonstrate a global aromatic ring current in the 2+ oxidation state of this macrocyclic pi-system. The project has promoted many valuable interdisciplinary collaborations, particularly at the interface of physics and molecular design, as illustrated by Takimiya's work on the ultra-high charge carrier mobility in tetrakis(methylthio)peropyrene. On the whole, this project 'The Science of Condensed Conjugation' has generated a tremendous breadth of high quality research.

【Würzburg 大学教授 Frank Würthner】

X-conjugation is an intriguing concept going beyond conventional notions 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 establish molecules densely stacked in space. Notably, since the mid-term evaluation, substantial progress has been made. For instance, the Shinokubo group, which had previously achieved a close distance of 3.05 Å within a dimer of antiaromatic porphyrins and demonstrated their three-dimensional aromaticity, has further advanced this result by realizing an even shorter interplanar distance of 2.97 Å. This achievement not only represents a record-breaking proximity, but also enabled the direct visualization of electrons occupying the intermolecular space, being a critical validation of the "electron-filled space" strategy central to X-conjugation. In parallel, the utilization of charged π -systems as pursued by Maeda has successfully established π - π contacts as short as 3.02 Å. The A02 team continues to optimize strong intermolecular interactions for supramolecular applications. Several team members, e.g. Kubo with spin-spin interactions in π -stacks and Takimiya with chalcogen bonding, have also made significant advances. Notably, Takimiya developed densely packed layers of thiolated π -scaffolds, yielding organic transistors with very high mobility. In summary, the team has made remarkable progress since the mid-term review in the design of new molecular systems for X-conjugation. They have demonstrated the viability and great potential of the concept, opening up several highly promising avenues for both fundamental understanding and practical applications in organic electronics.