

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

(京大院工) 関 修平

Condensed Conjugation Molecular Physics and Chemistry: Revisiting Electronic Conjugation Leading to Innovative Physical Properties of Molecular Materials (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Shu Seki

Herein, we will establish a novel concept of intermolecular electronic conjugation, referred to as “X”-conjugation, by revisiting thoroughly the longitude and latitude in the development of “conjugation” in chemistry. Starting from the precise design of organic molecules with well-confined intermolecular spaces, thermal fluctuations in the condensed phases of molecular systems will be controlled perfectly by the wide-range/spatial alignment of intermolecular interactions as well as the leading-edge energy dissipation theory. Such control will result in extraordinarily high density-of-states (DOS) in the molecular substances. A series of unique assessment techniques of opto- and magneto-electronic properties of molecular materials is presently the central complex of the current research project, pioneering the unprecedented properties of molecular systems with “X”-conjugation.

Keywords : *Condensed Conjugation; aromaticity; antiaromaticity; X-conjugation*

さまざまな物質の性質～物性について見つめてみれば，electron/電子に関係のない物性が世の中にはほとんど存在しないことに気づく．すぐに思い浮かべることができるのは，原子核反応くらいだが，原子“核”の寄与が極めて大きい質量（とそれにまつわる性質）ですら，物質の密度（とそれにまつわる熱容量などの性質）など，電子の介在になしに議論することはできない．電子共役概念は，単純に電子の（空間的な）非局在性に伴うエネルギー利得として 1899 年，Thiele によってすでに定義されている．この定義に則った電子共役は果たしてこれまで物質として具現化され，検証されてきた $\pi \cdot \sigma \cdot \delta$ 共役などの電子の原子軌道角運動量をもとに定義されたもののみののだろうか？ 体積を有する 3 次元空間中の自由粒子の状態数を量子統計力学において数え上げれば，

$$\Omega(\varepsilon) = (2m)^{3/2} (6\pi^2 \hbar^3) \cdot V \varepsilon^{3/2} \quad (1)$$

という誰もが学部で固体物理学の講義で学ぶ，極めてシンプルな量子理想気体を理解するための状態数モデルに思い至る．体積ひいては電子非局在性を直接反映する L の拡張は，高い準位密度： $d\Omega(\varepsilon)/d\varepsilon$ の達成に直結することから，なるべく多くの電子を空間に充填しつつ高い非局在性を維持するという考え方に矛盾は無い．“分子空隙の電子”非局在性は，例えば溶媒和電子のような過渡的なモデル¹⁾，あるいは分子間電子対生成のような静的なモデル²⁾によってすでに議論がなされているが，高度に組織化して充填しつつ，高い $\Omega(\varepsilon) \cdot d\Omega(\varepsilon)/d\varepsilon$ を達成することは可能であろうか？ 物質の秩序性と空間充填に対するアプローチとしてまず思い浮かぶのは Wallach 則³⁾で，分子対称性とその物性という，化学における根源的な問いの一つとして現在も興味を引き続けている⁴⁾．分子対称性と物質状態密度に関する高密度共役からのアプローチについても紹介する．

1) J. Ma, S. Seki, *et al.*, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 102; 2) H. Shinokubo *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13620; D. Sakamaki, S. Seki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16597; T. Kubo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4665; 3) O. Wallach, *Ann. Chem.* **1887**, *238*, 78; 4) C. P. Brock, B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9811.