

平成 28 年度日本化学会進歩賞を受賞して

凝縮系物性研究部門 森研究室 上田 顕

この度、「プロトン・ π 電子授受能を活用した新規機能性有機結晶の開発」という題目にて、平成 28 年度の日本化学会進歩賞を受賞する栄誉に浴しました。本賞は、日本化学会の各賞の一つであり、化学の基礎または応用に関する優秀な研究業績を挙げた若手研究者(37 歳未満)に授与されるものであります。受賞対象となった表題の研究テーマは、物性研に着任後開始したものであり、数多くの貴重なご助言・ご支援をいただきました森 初果 教授に深く御礼申し上げます。また、物性研究所の皆様ならびに所内外の多くの共同研究者の皆様にも感謝申し上げます。



山本 尚 日本化学会会長(右)から表彰楯を受け取る上田氏

題目にもありますように本研究では、有機伝導体を中心とした新規な機能性有機結晶の開発に取り組みました [1-4]。有機伝導体は、その構成要素となる有機分子の高い設計性、構造多様性に由来する多様な集積構造・電子構造をとることができ、電気伝導性のみならず、磁性、誘電性などの多彩な物性・機能を示すことから、長年にわたって物質科学研究者の注目を集めています。重要なこととして、これらの物性・機能の起源は有機分子が持つ π 電子であり、 π 電子の相互作用の度合いや様式によって物性・機能が決定づけられています。このような背景のもと、本研究では、新しいタイプの有機伝導体の開発という観点から、従来着目されてきた π 電子物性・機能に加え、水素あるいはプロトンの動的な挙動・ダイナミクスを有する系の構築を目指し

ました。このような水素の動的な挙動・ダイナミクスは、固体中の O \cdots H \cdots O などの水素結合内でしばしば見られており、ある種の誘電体における(反)強誘電-常誘電転移の起源でもあることから、物質科学分野でも古くから研究されています。しかしながら、電気伝導性や磁性などの電子物性研究とはほとんど無縁の存在であり、 π 電子と水素あるいはプロトンの相関現象・物性の開拓は本分野の長年の課題でありました。

今回筆者らは、プロトンおよび電子授受能を有する有機分子を用いて、独自の 방법으로結晶育成を行うことで、水素ダイナミクスを有する新しいタイプの有機伝導体結晶の開発に成功しました。そして、放射光を用いた詳細な X 線構造解析ならびに物性測定の結果、大変興味深いことに、低温下(185 K)において水素結合内の重水素が変位し、さらにこれを引き金として、電荷秩序転移・物性スイッチングが生じることを見いだしました [1,2]。これは、 π 電子間のクーロン相互作用に起因する従来の電荷秩序転移とは原理的に異なる新現象であります。また、これとは対照的に、軽水素を介して水素結合させた同形物質では、同様の水素の変位や相転移現象は極低温まで観測されませんでした。すなわちこれらの結果は、固体物質中における水素の量子性・ダイナミクスを制御することによって、その π 電子物性を制御できることを示しており、大変画期的な成果であると言えます。また、上述の有機分子が有するプロトンおよび電子授受能を活用したもう一つの展開として、高分極性を有する新奇な有機半導体分子系を創出することにも成功しています [3]。

以上のように、プロトンと π 電子に着目した物質開発研究により、従来の有機伝導体では見られなかった特異な現象、物性・機能性の開拓に成功し、分子性物質科学分野の新たな一面・可能性を見いだすことができました。今後さらに物質開発を進め、また物性物理や表面科学、理論の専門家とも連携することで、「水素」と「 π 電子」が織りなすこの新しい物質・物性科学を深化・発展させていきたいと考えています。



他の受賞者との集合写真。前列中央が上田氏

受賞対象論文：

- [1] “Hydrogen-Bond-Dynamics-Based Switching of Conductivity and Magnetism: A Phase Transition Caused by Deuterium and Electron Transfer in a Hydrogen-Bonded Purely Organic Conductor Crystal”, A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio, H. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014). (highlighted in JACS spotlights)
- [2] “Modulation of a Molecular π -Electron System in a Purely Organic Conductor that shows Hydrogen-Bond-Dynamics-Based Switching of Conductivity and Magnetism”, A. Ueda, A. Hatakeyama, M. Enomoto, R. Kumai, Y. Murakami, H. Mori, *Chem. Eur. J.* **21**, 15020 (2015).
- [3] “Unexpected Formation of *ortho*-Benzoquinone-fused Tetraselenafulvalene (TSF): Synthesis, Structures, and Properties of a Novel TSF-based Donor-acceptor Dyad”, A. Ueda, H. Kamo, H. Mori, *Chem. Lett.* **44**, 1538 (2015).

受賞記念論文：

- [4] “Development of Novel Functional Organic Crystals by Utilizing Proton- and π -Electron-Donating/Accepting Abilities”, A. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 1181 (2017).

