導電性高分子の 発見と開発

白川 英樹

1936年生

ノーベル化学賞受賞者（2000年）
内閣府 総合科学技術会議 議員

Hideki Shirakawa

Laureate of the Nobel Prize in Chemistry (2000)

Member, Council for Science and Technology Policy, Cabinet
Office

丁寧な紹介をいただきありがとうございます。

日本学術会議会長の吉川先生、ならびにフォーラムの開催に尽力された関係者の皆様に厚くお礼を申し上げます。

ノーベル賞は、数ある賞の中で世界的に最も権威のある賞と位置づけられておりますが、これはひとえにノーベルの功績はもちろんのことですが、彼の遺言を忠実に実行してきたノーベル財団と、100年の永きにわたって厳正な選考を行ってきた王立スウェーデン科学アカデミーや、カロリンスカ研究所等の選考機関の選考委員会の皆さんの努力の賜物であり、それぞれに深く敬意を表する次第です。

高分子科学の基礎を 築いたシュタウディングー

この講演で私は、高分子科学という比較的新しい学問領域がどのような過程で生まれたのか、導電性高分子がどのような背景で生まれたのかを中心に据えてお話しします。新しい学問分野の創造を通じて、その創造にかかわった科学者たちがどのような創造性や独創性を発揮したのか。逆に言えば、科学者個人の発明や発見、改良等だけではなく、数多くの研究者たちの研究成果の積み重ねにより、新しい分野が切り開かれてきたということを浮き彫りにしたいと考えています。

通常の化合物と異なり、際立って分子量の大きい巨大分子、つまり高分子化合物の存在が科学的に認知され、その研究を通じて化学の一分野としての高分子化学、物理学の一分野としての高分子物理学、あるいは

生物学の一分野としての生体高分子化学などが生まれてきました。高分子科学はこれらの発展を通じて次第に融合されることによって、新しい学問領域としての役割と機能が強化されたといえるのです。言い換えれば、高分子科学は物理学、化学、生物学等の自然科学の多くの学問分野間に橋を架けることによって、さらに発展を遂げることが期待されます。

人類が有史以前から天然高分子を利用してきたことは対照的に、これらの性質が認知されたのはつい最近のことです。19世紀半ば頃、これらの物質を結晶性のある物質、すなわちクリスタロイドから区別するために、コロイドという言葉が提唱されました。コロイド状態を示す物質の一部が極めて分子量が大きい高分子であるという説は、20世紀初頭まで、主として次に述べる二つの理由で当時の化学者にはなかなか受け入れられませんでした。

その一つは、分子量を正確に測る適切な測定方法が確立されていなかったのです。もう一つは、当時の学会では配位化合物と、副原子価理論による分子の会合が興味ある研究の中心課題であり、すべての高分子物質を小さい分子の物理的な会合体であるということでは説明しようとする傾向が非常に強かったのです。当時の学会を支配していた有力な科学者でさえ、分子量が極めて大きいという実験的事実を突きつけられても、コロイド説を譲らなかったそうです。

このような雰囲気の中で、コロイド説に敢然と立ち向かったのが、ドイツの有機化学者、シュタウディングーで、実験を基に高分子説を提唱したのです。

つ高分子も作ることができるようになりました。いわゆる立体規則性ポリマーと呼ばれているものですが、代表的なアイソタクティックポリプロピレンは機械的に強く、他のものでは替えがたい良い特性をもっています。この立体規則性高分子の合成に関与したのが、ドイツの有機化学者であるチーグラールとイタリアの物理化学者であったナッタです。この二人は1963年にノーベル化学賞を受けております。

導電性高分子の発見に至る 先駆的研究

彼は様々な角度からこの説を補強する実験結果を発表し続けて、徐々に賛同が得られるようになり、高分子化学の基礎が築かれたのです。その功績が認められて、シュタウディンガーは1953年にノーベル化学賞を受けることになったわけです。

立体規則性高分子の合成へ

シュタウディンガーに強く影響を受けたのがアメリカの化学者カラザースです。彼はデュポン社で新しい高分子の合成に従事し、1930年にネオプレン、1935年には脂肪族ポリアミドの一種であるナイロン66を合成することにより、高分子工業の隆盛を導いたのです。大変残念なことに、彼は1937年に41歳で自らの生涯を閉じるという悲劇で、ノーベル賞の栄誉に浴することができませんでした。

そのカラザースと一緒にデュポンで高分子を研究したのがアメリカの高分子化学者フローリーです。彼は熱力学、統計力学を駆使して高分子の立体構造と物性の関係を解析して多くの理論式を導き、高分子化学の広い範囲に物理化学的基礎を築き上げました。その成果により、1974年のノーベル化学賞を受賞しています。

その後、1950年代の後半から立体的に揃った構造をも

すべての有機物がそうであるように、合成高分子も電気的な性質は絶縁体です。残念ながら電気を通す有機化合物を合成しようとする試みは研究者としては少数派でした。導電性高分子の発見が常識を打ち破る画期的な研究成果であるとされたとはいえ、ここに至るまでには多くの先駆的研究がありました。

日本における導電性有機化合物の研究には二つの流れがありました。その一つは赤松、井口らによる研究で、古くから電気の良導体であることが知られていたグラファイト平面を適当な大きさに切り取った分子に相当するペリレンやピオラントレンなどの縮合系多環芳香族化合物が、弱い半導性を示すことを見いだしたのが1948年のことです。次いで、1954年に松永とともにペリレンとヨウ素の電荷移動錯体が当時としては極めて高い電導度をもつ物質であることを発見したのです。

もう一つの流れは、グラファイト平面を直線状に切り出した分子構造をもつポリエンと名づけられた直鎖状共役化合物です。ポリエン分子は共役鎖が無限に長くなると金属と変わらない性質をもつであろうと理論的に予測されたのは1948年のことです。間もなくこの理論は間違いであることが別の理論で明らかになりましたが、弱い半導性を有することが示唆されました。

トランス型のポリアセチレンという高分子に相当するこのポリエンが電氣的に特異な性質をもつということは、割と早くから予測されていました。1958年にナッターらによって初めて合成され、簗野らによって半導体であることが確認されたのは1961年のことです。ポリアセチレンの半導体的性質については理論の予測どおりでしたが、ドーピングによって銅や銀に匹敵するほど高い導電性を有することが見いだされたのは1976年のことです。ヒーガー、マクダイアミド両先生と一緒にドーピングを発見することによって導電性高分子が誕生したというわけです。

前者の研究は、比較的分子量の小さい分子性の単結晶が研究試料であるという特徴があり、多環芳香族化合物からTTF-TCNQを経て有機超伝導体へ発展して今日に至っています。後者の研究は、直鎖状の共役系高分子化合物であり、単結晶からは程遠い無定形の物質である点に特徴があります。両者は分子量に大小の違いがあるとはいえ、いずれの物質も共役系が発達した化合物であり、分子そのものあるいは結晶が一次元や二次元的に配列しており、電子供与性の分子と電子受容性の分子を組み合わせると導電性が発現するという共通点があります。

このように多くの点で共通点があるものの、研究の初期には互いに交流がないままに独自の研究が続けられた点は反省されなければなりません。

自然科学の架け橋に

ヒーガー先生は固体物理学を専攻する物理学者、マクダイアミド先生はもともと無機化学をずっと研究されてきた科学者で、私自身はといえば高分子化学を専門としており、国籍も専門分野も違います。一見すると三者には接点がないように思われるかも知れません。それにもかかわらずわれわれ三人が導電性高分子の発見に至ったのは、お互いがそれぞれの専門にとらわれことなく、これまで知られなかった導電性高分子と

いう全く新しい物質を虚心に、しかもそれぞれの専門の立場を超えて研究することができたからであると、考えています。

導電性高分子という新しい研究分野は物理学でもなく、化学でもなく、また高分子科学でもありません。強いて言えば物質科学ということになるでしょうか。近い将来、導電性高分子の研究には生物学の要素も取り込まれる可能性があります。そうなれば、導電性高分子研究は物理学、化学、生物学などの自然科学のすべてに架け橋となることによって、さらに発展してゆくものと期待されます。

ご清聴ありがとうございました。