

## 導電性高分子の研究と京大原子炉実験所

筑波大学名誉教授 白川英樹

このたび、原子炉実験所が創立 40 周年を迎えられ、ここの施設を利用させていただいたユーザーを代表してお祝いを申し上げます。また、京都大学、京都大学原子炉実験所、および、実験所を支えて下さっている地元の代表者の皆さんに厚くお礼を申し上げます。今日は「導電性高分子の研究と京大原子炉実験所」という題で、1980 年頃の数年間、ここの施設を利用させていただいたことについての話をしようと思います。

2000 年の 10 月 10 日に「電気を通すプラスチックの発見は、有機物は電気を通さない絶縁体であるという常識を覆す画期的で独創的な発見である」ということでノーベル化学賞受賞の発表がありまして、その年の 12 月 8 日に共同受賞者のマクダイアミッド先生、ヒーガー先生と 3 人で講演をいたしました。そこで化学賞の選考委員長のノルディエン先生は我々のことを「セレンディップの 3 人の王子だ」と紹介して下さいました。この研究の成果の一端がセレンディピティから出ているということなのですが、導電性高分子の発見は本当にセレンディピティによるものだったか、あるいは、導電性高分子はこれまで誰も考えつかなかったことが、こういう 2 つの疑問から話を進めていこうと思います。

有機化合物、あるいは、有機高分子化合物で電気的特異性を持つものについてまとめますと、1937 年には既に、無限に長いポリエンにおいて結合交替が消失し金属になるという理論がありました。その後、これは間違いらしいということになったわけですが、その後いろいろな流れがあった中で、1967 年にポリアセチレンという無限に長いポリエンに相当する物質を薄膜に合成することができました。ポリアセチレンそのものはノーベル化学賞を受けたナッタが 1958 年に合成していましたが、いろいろな性質を測定することが難しかった。ところが、薄膜ができたことがきっかけとなって、1976 年にドーピングによる思わぬ電気伝導度の上昇がみられたわけです。

昔から、長い共役系化合物（ポリエン）については、物理、化学、生物学等のいろいろな分野で興味を持たれていました。

物理の分野では電子を等間隔に並べた一次元の電子系という仮想的な系が考えられていました。実際には、この系では電子が 2 つずつ対を作るパイエルズ転移という現象が起こり、本来金属的だったものが絶縁体へと転移するだろうという理論的な予測が出ていました。さらには、集団で電荷が動く電荷密度波が超伝導の理由の一つであるかも知れないということも言われていました。これに関して、擬一次元物質である有機化合物の TTF-TCNQ 系や混合原子価白金錯体、 $(\text{SN})_x$  等の無機高分子が相当する系として非常によく研究されてきました。

化学の分野では、共役系の長さが色（吸収スペクトル）と密接な関係があるということが早くからわかっていました。より理解を深めるために長いポリエンの合成をすることが有機化学者の挑戦分野であったわけですが、有機溶媒に不溶となるため重合度が高々 10 から 15 程度のものしか合成できていません。

生物学の分野では、長い共役化合物のうち生理活性を持つものがあることが知られてお

りました。例えば、視物質であるオブシンというタンパク質とレチナルという共役化合物が結合した物質に光が当たると異性化して視覚の引き金になるということがわかっています。

一方、電気に関連することとして、日本では 40 年代より、有機物による半導体の研究がありました。1960 年代の始めにはポリアセチレン、つまり鎖状共役ポリエンが合成され、高分子半導体であるということが見いだされています。やがて、薄膜が合成できるようになり、さらに、ドーピングによる電気伝導度の上昇が見つかったというわけです。

炭素-炭素の距離が等しく結合交替が無いモデルと長短の鎖ができる結合交替のあるモデルを比べますと、結合交替が無いモデルではエネルギーに半満帯ができ金属と同じになるが、現実には、パイエルス転移により結合交替が生じ半導体となるわけです。

ポリアセチレンの最初の合成はナツタが発表していますが、いろいろな性質はまだわかっていませんでした。例えば、チーグラ-ナツタ触媒によるアセチレンの重合はシス開鎖を伴う配位アニオン重合で進行しますが、ポリアセチレンはシス型ではなくトランス型しかできていませんでした。シス型のポリアセチレンができて良いではないかというのが疑問点でしたが、ちょうどそのようなとき、私は博士論文を終えて、東工大資源化学研究所の池田グループに助手として加わりました。そこで、ポリアセチレンの粉末を用いて重合メカニズムを明らかにしようががんばっていたわけですが、助手になった次の年に、普通よりも 1000 倍濃い触媒を使ってしまったことによる偶然で、薄膜を合成する方法が見つかりました。

薄膜状になった理由として、一つはポリアセチレンが持っている固有の性質、つまり不溶性であり、長い繊維状の結晶が絡み合っているということが幸いしたということがあります。もう一つは、その時使った触媒が有機溶媒に溶けるものであるとともに、アセチレンに対する重合活性が非常に高く高結晶性のポリアセチレンを生成したということです。その結果、綺麗なアルミ箔のような薄膜が得られたわけです。

ポリアセチレンが粉末でしか得られなかった理由は、ポリアセチレンが不溶・不融であるためですが、薄膜ができた理由もポリアセチレンが不溶・不融であって、触媒の溶液の界面で急速な重合が起こり自己保持する形で薄膜ができたためです。電子顕微鏡で撮ってみますと、網の目のようになっておりまして、お互いに絡み合った 20nm 程度の束の中で 2000-3000 本の分子が軸をそろえて結晶化しているらしいということがわかりました。

薄膜ができたので赤外スペクトルをとってみますと非常に複雑になっておりまして、シス形のポリアセチレンができています。そこで、赤外スペクトルからトランスの含有率を求めてみますと、低温で重合するとトランス含有率がほとんどゼロになる、つまり、シス型のポリアセチレンができていたということがわかりました。このことから、シス形のポリアセチレンが熱を加えるとトランス型に異性化すること、高い温度で重合すると全て異性化してトランス型になってしまうためにシス型を見つけることができなかったということがわかったわけです。このように、薄膜ができたおかげで、なぜシス型ポリアセチレンが知られていなかったかということが解決したということになります。

さて、ポリアセチレン薄膜はアルミ箔のようで、いかにも電気が通りそうなので、電導度を測定してみますと、粉末をもとにしたものとあまり変わらないということで、それ以

上の進展はありませんでした。そこで、ポリアセチレン薄膜をもとにして、高強度・高弾性材料である炭素薄膜あるいはグラファイト薄膜ができるのではないかと、塩素を加えたのち脱塩化水素化を行いました。これもまた失敗ということで行き詰まってしまいました。

塩素付加のような親電子付加反応では、カルボカチオンというプラスの電荷を持った中間体が存在します。二重結合がいくつかあるといろいろな異性体ができることから、共鳴安定化効果によってカルボカチオンが動いていくことが推論できます。そこで、ポリアセチレンのように非常に長い共役系をもったところにわずかな塩素を加え、どれだけ遠くまでカルボカチオンが動いていくかを赤外分光法を使って明らかにしようと計画してみました。塩素をわずかでも入れるとプラスの電荷がたくさんでき、赤外の全領域で強い吸収が起こるためにスペクトルがとれず、結果としては失敗に終わってしまいました。

さて、後から考えてみますと、カルボカチオンという電荷が動いて行くわけですから、これはキャリア、すなわち、荷電担体に相当するわけで、これが鎖の上を通るので、結局電流が流れたのと等しいことになります。ところが、合成を専門とする人間には中間体のカルボカチオンがキャリアであるという認識が無く失敗だと思っていたわけです。

もとのポリアセチレンの赤外スペクトル中には、解析できないバンドが残っていました。そこで、京大原子炉実験所で放射化分析を行ったところ、不純物として塩素が含まれていることがわかりました。これは、薄膜中に触媒を洗い落とすための塩酸が残っており、弱いアクセプターとしてポリアセチレンの中の電子をとっていたためカルボカチオンができ、その振動吸収が見えていたわけです。

その後、1976年にアメリカに行き、ペンシルバニア大学のマクダイアミッド先生、ヒーガー先生と共同研究をしたわけですが、その頃彼らは(SN)<sub>x</sub>という無機のポリマーに臭素を少し入れると若干電気伝導度が上がるということを見いだしていました。では、ポリアセチレンに臭素やヨウ素を入れて電気伝導度を計ってみようと言うことで始めたわけですが、最初はせいぜい数倍程度しか上がらないだろうと思っていました。ところが実際には6桁、つまり、100万倍くらいに上昇するということがわかったのです。これによりポリアセチレンに導電性があるということがわかったわけですが、このためには、きわめて長いポリアセチレンという共役系、ある意味では1次元に並んだ電子系が必要であり、また、ドーピングによって電子を引っ張る、あるいは、与える試薬が必要だということです。

マクダイアミッド先生の実験室は有機の実験室ではありませんでしたから、いろいろ不便がありましたので、早く日本に帰ってやりたいことをやろうということで1年で帰ってきました。帰ってきてから、ドーピングの化学的意味、つまり、ドーパントはポリアセチレンとどういう反応をしたのかということについて、それからドーピングをしていないアセチレンがp型の半導体であるということが知られていましたが、ではどんな不純物が入っていたのかということについて、それらをつきとめたいと考えていました。

さて、1980年頃でしょうか、日本物理学会の講演の時に当時原子炉実験所の助手をされていた松山さんから是非一緒に仕事をしたいという話がありました。私もやってみたいと思っていたところだったので、まずは、松山、酒井、前田、山岡の皆さんとメスバウアー分光を行い、それから松下さんが加わって放射化分析を行いました。そのために大学院の

学生を連れて原子炉実験所に何度か通ったわけです。

アクセプタードープトであるヨウ素は取り扱いやすい電子受容体です。メスbauerをやってみますと、ポリアセチレンの電子をヨウ素が取って $I^-$ になる。これはすぐヨウ素分子と反応して $I_3^-$ になる。さらに $I_3^-$ は余分のヨウ素と反応して $I_5^-$ になるということがわかりました。

このこと自体はラマン分光で既にわかっていたわけですが、それぞれの濃度がどれだけあるのかわからない。ところが、メスbauer分光では、 $I^-$ 、 $I_3^-$ 、 $I_5^-$ の濃度がわかり、右図に示されているように非常に説得力のある結果が得られました。そのほか、 $FeCl_3$ も電子を引っ張り電子を取っているということがわかりました。

また、ポリアセチレン中の不純物について、アセチレンに含まれる不純物があるか、触媒がどれくらい残っているか、洗浄操作で混入した塩酸はどうかということで放射化分析をやってみると、

触媒の成分であるチタンやアルミ、塩酸洗浄の際の塩素などが入っていることがわかったわけですが。その分率は $10^{-4}$ ですから半導体の不純物としてはべらぼうに高いわけですが、有機半導体におけるドーピングに関してはあまり敏感ではないということもわかったわけです。さらに、ヒ素やタングステン、イリジウム、金など予想外の不純物が入っていることもわかりました。

有機導電体研究の時代背景、ポリアセチレン研究がどのように進んでいったか、そして原子炉実験所とのかかわりがどうであったかについてお話ししてきました。合成の研究にかかる個人の研究費はたかが知れていますが、合成したものをきちんと評価するため不純物分析、あるいはメスbauer分光を行うとなると、原子炉にお世話にならざるを得ません。サイエンスの立場から研究基盤をより強固にするためには、大型の共同利用研究施設が是非必要であり、これからはますます発展して欲しいと思っています。大学に残った原子炉は京大原子炉しかなくなってしまい、各地の原子力工学科も名前を変えてしまいました。基礎科学を支えるための原子力利用、そのための教育というのは大切です。そのために京大原子炉実験所は無くてはならない存在であり、これからはますます発展させなければならないだろうと強く思っております。

