

## 2000年ノーベル化学賞を受賞した白川英樹



白川英樹教授

### 電気を通すプラスチックを世界で初めて発明

二十世紀最後のノーベル化学賞を受賞したのは、白川英樹である。受賞対象となったのは、ポリアセチレンという電気を通すプラスチックを世界で初めて発明した業績である。プラスチックは絶縁体として知られていたが、それが金属と同じように電気を通すプラスチックに白川は作りかえてしまったのである。

この材料は比較的簡便に製作できるので応用範囲が広いもので、産業界に大きな貢献をもたらした。

### 金属光沢のようなプラスチック

白川が作ったポリアセチレンは、ポリエチレンと同じプラスチックの一種である。しかし唯一違うのは、まるでアルミ箔のように金属光沢をしていたことである。この物質は、水素原子ひとつと結合した炭素原子が単純に繰り返して結合しているのだが、通常のプラスチックと違って軌道の広がりが大きいため、電子がかなり自由に動いている。そのため光、つまり電磁波があたると反射して金属光沢が出る。

金属光沢ができるということは、金属と同じように電気を通す性質を持つという意味に解釈してもいい。自由電子に近いものがあると白川は予想したのである。しかし案に相違して白川が最初に発明したプラスチックは、ごく小さな電気を通す半導体でしかなかった。

この金属光沢を持つポリアセチレンは、偶然の実験間違いから出現した。一九六七年の秋、東京工業大学の池田朔次教授の研究室の助手時代である。韓国原子力研究所から来ていた共

同研究者の邊衡直（ピョン・ヒョン・チク）と一緒に、突然、金属光沢をしたプラスチック・フィルムを作ったのである。

このとき白川は、炭素—炭素の単結合と二重結合が交互に繰り返してできたプラスチックの合成と性質に関する研究をしていた。当時、エチレン、プロピレンなどの重合による高分子化学が工業化され始めており、イソプレン、ブタジエンなど天然ゴムと同じような構造を作るポリマーの合成が可能になっていた。

こうした高分子の合成に関して貢献したのは、ドイツのカール・チグラーとイタリアのギウリオ・ナッタである。チグラーは、低圧でもエチレンを重合させることができる触媒を発明し、ナッタはこれを利用してプロピレンを重合させ、メチル基がすべて同じ方向に向いている重合体を作ることに成功した。

触媒とは、化学反応を起こすきっかけを作る物質である。触媒自身は化学反応の前後で変化しないが、触媒の介在によって化学反応が飛躍的に進むのが特長だ。チグラーとナッタは、この触媒の開発と重合法の基礎研究の業績で、一九六三年にノーベル化学賞を受賞している。

白川は、まさにこのチグラー・ナッタ触媒を使って、アセチレンの重合実験を続けていた。ノーベル賞業績の延長線上に、もう一つのノーベル賞が待ち受けていたのである。

白川は、偶然出来た金属光沢をしたプラスチック・フィルムを見て仰天した。なぜにこのようなフィルムが出来たのか、徹底して原因を調べる実験に着手した。実験を積み重ねているうち、チグラー・ナッタ触媒を、通常の一〇〇〇倍の濃度で使っていたことに気がついた。

### 触媒の濃度を間違えて1000倍にする

どんな化学反応でも、触媒はミリモル (mmol) の単位を使うのが普通である。それを間違えてモル (mol) 単位の触媒を使ったのである。考えていた一〇〇〇倍の濃度というのは、失敗以外には考え付かない単位である。

そのとき白川の指示で実験した邊衡直が、白川が書いた実験手順の「mmol」のmを一つ見落としたのかもしれないし、もともと実験の指示書の中で、白川がmを書き忘れたのかも知れない。

たとえば言えば料理に使う化学調味料や食塩の量を、間違えて通常の一〇〇〇倍使ったようなものである。一グラム振り掛けるところを一キロ入れてしまったので異変が起きたのである。ただし、化学実験では実際に千倍もの触媒を入れることは考えられないという。多分、触媒原液の入った容器と千倍に希釈して容器とを取り違えてしまったのではないかという推理が合理的だという。

いずれにしても、アセチレンが触媒溶液の表面に達したとたんに急激な重合反応がおきたため、触媒溶液の表面でアセチレンが重合して薄いフィルムを作ったのである。プラスチック・フィルムがこの世に初めて登場した瞬間である。白川三十一歳のときであった。

白川はこの金属光沢を見て、電気をよく通す性質を持っているのではないかと期待したが、半導体程度の導電性しか持っていなかった。そこで研究目的を電氣的性質の解明から当初の化学的性質の研究に戻った。

そして数々の実験を重ねてポリアセチレンの構造を解析し、フィルム化の方法も確立した。その成果を日本の英文の学術誌で発表し、アメリカの雑誌でも発表したが反響はまったくなかった。

プラスチック・フィルムが偶然出来た年から一〇年目になる一九七六年、白川に予期しないチャンスが訪れた。これこそがまさにノーベル賞につながる出会いであった。

東工大にセミナーで来ていたアメリカ・ペンシルバニア大学教授のアラン・マクダイアミッドが、このフィルムを見て「オーッ！」叫んで、飛び上がらんばかりにびっくりしたのである。

### アメリカで結実したノーベル賞業績

銀色に輝くプラスチック・フィルムを見せられたマクダイアミッドは、早速、白川を共同研究者として大学に招待したいと申し出た。白川はそれを受けてペンシルバニア大学の研究者として研究生活を送ることになる。

マクダイアミッドらはそのころ、同じ大学の物理学教授であるアラン・ヒーガーと共同で、硫黄と窒素が交互に結合しているポリチアジルという無機の高分子化合物の研究を進めていた。

マクダイアミッドが、東工大でアルミホイルのようなプラスチックの薄膜を見て驚いたのは、プラスチック（ポリアセチレン）を見たことがまず驚きの第一だったが、ポリチアジルとの共通性が余りに多いことでも驚いたのである。

ポリチアジルとプラスチックでは、無機と有機、黄色と銀色という違いはあるが、両方とも金属のように強く光を反射すること、共役系あること、ポリチアジルが  $(SN)_x$  と書き表せるように、ポリアセチレンも  $(CH)_x$  と書き表すことができることであった。

マクダイアミッドは、プラスチックを改良すると導電性を発現することができるのではないかと考えた。もし導電性が実現すると応用範囲がとてつもなく広がる。

白川は、そのフィルムを引っさげてペンシルバニア大学の研究室に乗り込み、彼が確立していたフィルムの製造方法を伝授した。だが導電性は、期待したほどには出なかった。それは白川がすでに、当初の研究で出していた結論でもある。

だが、アメリカの研究グループは、合成化学と物性物理の両面から密接な共同研究を進めており、導電性の測定技術や道具もそろっていた。研究環境が日本とはまるで違っていた。

日本で実現した画期的な発明は、日本では開花しないで硬いつぼみのままになっていたが、白川がアメリカの研究現場に持ち込むとたちまちのうちに開花した。

### 触媒を変えて導電性を上げる

その日のことを白川は、今でも鮮明に覚えている。

「忘れもしません。一九七六年十一月二十三日の火曜日です。ヒーガー研究室の地下室で一緒に研究していたC・K・チャンとプラスチックに電子を受け取りやすい物質である臭素を加え、四端子法で電気の伝導度を調べていました。

三角フラスコを使った簡単な実験装置を作り、臭素を一滴加えてみると伝導度が急激に上がったのです。一〇倍、一〇〇倍というのではなく一万倍、百万倍、一千万倍まで伝導度が上がったのです。本当に興奮しました」

この日こそ、金属のように電気を通すプラスチックがこの世に出現した記念すべき日であった。

日本人がオリジナルの研究成果を出し、アメリカの化学と物理学の研究者が応用研究を進展させて結実した成果であり、基礎と応用研究が渾然一体となって出てきた成果である。最近の研究現場は、基礎・応用の区別が曖昧になってきているが、その先駆けともなる研究であった。

この成果はたちまち、化学工業界へ大きなインパクトを与えることになる。こうして白川、マクダイアミッド、ヒーガーの三人は、二十世紀最後のノーベル化学賞受賞の栄冠を仕留めることになる。

### ノーベル賞業績と特許

電気を通すプラスチックの応用は、きわめて範囲が広い。プラスチックは金属よりはるかに軽い利点がある。成形も簡単だし、機能を付加することも簡単だ。プラスチック電池や帯電防止の写真フィルム、真夏の強い日差しを遮る窓ガラス、超小型テレビや携帯電話の画面にも応用されるようになってきた。

白川がまとめた資料によると、白川が発明者となって日本特許庁とアメリカ特許商標庁に出願した特許は四十二件ある。その中の一九八〇年九月十六日にアメリカ特許商標庁から付与された特許は、導電性プラスチック製造の基本特許になっている。

この特許の発明者は、今回ノーベル賞を受賞した三人と最初に導電性プラスチックを作ったときに一緒に実験したチャンの四人になっている。このうち特許発明者の三人が、そろってノーベル賞を受賞した最初のケースではないだろうか。

ちなみにこの特許の権利者は、当時三人の研究者が所属していたペンシルバニア大学であり、後年、この特許が産業に利用されたときに、白川博士もペンシルバニア大学から特許実施にともなうロイヤリティをもらっている。その金額は数千ドル（数十万円）程度だったという。

### 特許の運用で差がついた日米の研究現場

導電性のプラスチックの発明をした白川英樹の東工大助手時代、彼の研究室には昭和電工から研究者が派遣されていた。この研究者は、四年生の卒業研究のとき、白川の指導のもとに薄膜合成に関する仕事をした経験があり、プラスチック薄膜の合成を熟知していたので研究生として派遣されていた。

研究者も導電性プラスチックを作成する実験に参加したため、出てきた特許は昭和電工に出願を依頼した。その当時、当時の池田教授から昭和電工に対し、特許出願を急ぐ必要があるが大学では時間もかかるし予算もないので、権利化に対応できない。だから昭和電工で出願・権利化してほしいとの要請があったという。

その後、昭和電工でも実用化への研究は行われたが、導電性を高めるとプラスチックの酸化劣化が起きることが分かり、実用化は断念したという。

結局、日本で発明した成果でありながら、それ以上の踏み込みが足りず、産業化へのチャンスはでてこなかった。発明者の白川もまた、この発明によって個人的に何か利益を得るということにはなかった。ただ、共同研究した日本企業からは、奨学寄附金という形で大学へ研究費が拠出された。

それでは、白川のオリジナル成果を発展させたアメリカ・ペンシルバニア大学のマクダイアミッドとヒーガーは、特許に関してどのような成果があったのだろうか。東工大のフロンティア創造共同研究センターは、実に興味深いことを報告している。

アメリカ特許商標庁のデータベースで調べた結果として、マクダイアミッドが発明者になっている特許は二十五件であり、このうち二十一件はペンシルバニア大学もしくは大学に関

係するTLO（大学から企業への技術移転機関）の名前で出願され、残り四件は企業の名前で出願されていた。アメリカでも大学の研究者でなく、企業が出願していることが分かる。

もう一人のヒーガーは、四〇件の特許出願があった。このうちペンシルバニア大学とその後移動したカリフォルニア大学関連の特許が二十九件、企業名の特許が十一件だった。

昭和電工は一九八〇年当時、研究生をマクダイアミッドの研究室に派遣しており、八十二年にヒーガーがカリフォルニア大学へ移動したあとは、ヒーガーと共同研究を始めている。その後、同社はこの技術を蓄積して導電性高分子の製品を市場に出すようになっているが、ペンシルバニア大学とカリフォルニア大学には応分の特許ロイヤリティを支払っている。

両大学には、昭和電工だけでなく複数の企業からロイヤリティ収入があるのではないかと推測される。またヒーガーは、自身で導電性高分子の研究開発を行うベンチャー企業を九〇年に立ち上げ、その後、このベンチャー企業をデュポンの関連企業に売却している。創業者のヒーガーに、この売却などで相当なる金額が入ったと推測できる。

#### 青少年の理科教育に情熱を燃やす白川

白川は受賞後、青少年の理科教育に情熱を燃やすようになる。白川が主張することは、科学は母国語で学ぶことが重要だということだ。日本人なら日本語で、中国人なら中国語で学ぶことが大事だと主張である。

小学生時代からご国語で科学を学ぶことで、科学の原理を頭の中で理解することが重要だという主張だ。



JST 招聘した世界学生さんへ化学実験を英語での講義

国立研究開発法人・科学技術振興機構（JST）が毎年、世界の若者を日本に招へいして科学交流を展開している。白川は毎年、化学実験を英語で講義し、若者たちに電気を通すプラスチックの作製を行う実習を行っている。

講義のタイトルは、「Let' s fabricate a conducting polymer EL device」。全員が白衣に身を包みゴーグルをかけゴム手袋をした。実験室のテーブルには、溶媒のエタノール、トルエン、支持電解質溶液の塩化ナトリウム溶液など7種類の試薬と、亜鉛版、ステンレス板、ビーカーなどの実験器具が並び、白川博士が黒板で講義した。そのあと博士はテーブルを回って直接指導を行い、高校生たちは興奮していた。



白川博士が黒板で講義をしたあと、実験に取り組むテーブルを回って指導した。

実験はまず、導電性のプラスチックの膜を作り、膜の変化を観察した。続いて有機 EL 素子を作る実験に取り掛かり、発酵層を作製して電子注入層を作製した。最後に有機 EL 素子を組み立て、電圧をあげてやると EL 素子は見事に赤く光って実験は成功。あちこちのテーブルで興奮する高校生の拍手と歓声があがった。

実験を指導した白川博士は各テーブルをこまめに回り、生徒たちの実験のやり方をアドバイスしたり、ミニ講義をした。博士は、「中国の高校生は積極的だし、大学1年生ぐらいのレベルですね」と感心していた。

（参考文献：馬場錬成著「ノーベル賞の100年」（中公新書））

文 馬場錬成