



田中一義
京都大学大学院工学研究科

20世紀最大の有機化学者の一人である R. B. Woodward 教授の、晩年の研究メモが明らかにされた。そこには何が書かれていたのか？ 30 年の時を経て人類がいまだ成し遂げていない室温超伝導実現への糸口を、彼は掴んでいたのかもしれない——。

Robert B. Woodward その人である (写真)。そのうえこの受賞の年には、アメリカ化学会誌 (*Journal of the American Chemical Society*) にいわゆる Woodward-Hoffmann 則を連報で報告し、軌道対称性の重要性を多くの実験有機化学者に認識させるという偉業をやったのけた人である。

2011 年, C&EN

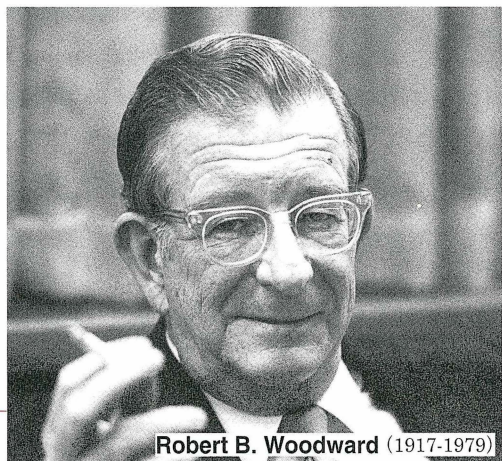
アメリカ化学会の会員誌である *Chemical and Engineering News* (以下 C&EN と略) の 2011 年 5 月 30 日号に一つの記事が掲載された。"Woodward's Unfinished Work" と題されたその記事¹⁾ の冒頭には穏やかな顔つきの彼の写真があり、また彼の書いた研究メモそのままの分子骨格がコラージュのように各所に配されていた。いくつかの分子骨格は、筆者にとって非常に意味があるというか懐かしいものであった。筆者の眼はこの記事に釘づけになり、一気にその文章を読んでしまった。そして読み終えたあと、大げさにいえば世の中の色が少し変わって見えた。それはあつという間に時空を超えて 30 年以上前に筆者を引きもどしてしまうものだったからである。

上記の記事の主人公である Woodward 教授は、いうまでもなくコレステロールやコルチゾンなどのステロイド系、さらにストリキニン、リセルグ酸およびレセルピンなどアルカロイド系の天然有機分子を次々と合成し、ビタミン B₁₂ の全合成も達成して 1965 年にノーベル化学賞を受けた

たなか・かずよし ● 京都大学大学院工学研究科教授。1978 年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了、工学研究科分子工学専攻、＜最近のおもなテーマ＞量子機能材料、分子ナノ工学、＜趣味＞(最近) 昼寝と読書

1979 年, アメリカ

私事に絡めて恐縮であるが、話は 1979 年のアメリカにさかのぼる。その当時、ミシガン州にある会社で働いていた筆



Robert B. Woodward (1917-1979)

1917 年 4 月 10 日アメリカ合衆国マサチューセッツ州ボストン生まれ。1936 年マサチューセッツ工科大学卒業、1937 年同大学博士号取得。同年より他界するまでハーバード大学で研究を行う。1979 年 7 月 8 日没。天然物の合成研究により 1965 年にノーベル化学賞を受賞。20 世紀最大の有機化学者の一人である。

なお、本写真をご提供くださった Ian Fleming 教授 (ケンブリッジ大学) によると、これが撮影されたのは 1978 年とのことである。つまり彼が導電性物質のアイデアを巡らせていた、まさにその当時の姿だといえよう。

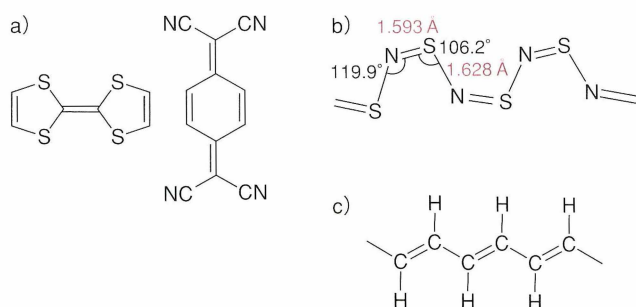


図1 1970年代に見つけられた導電性有機分子錯体や導電性高分子

a) 電荷移動錯体をつくる TTF と TCNQ 分子, b) ポリチアジル, c) ポリアセチレン. b) のみ結合距離と結合角も示す.

者は、その年の7月8日に62歳で急逝した Woodward 教授への追悼記事が *C&EN* の7月16日号に掲載されたのをまたま目にした²⁾。それは半頁たらずの短いものであったが、筆者が「ん？」と思ったのは、Woodward-Hoffmann 則以来の共同研究者であった R. Hoffmann 教授が寄せていた言葉のなかに、ちょうど彼らが導電性をもつ新しい分子系の設計をやりはじめたばかりなのに、と残念がるくだりがあったことだった。

1970年代というのは、前半に TTF-TCNQ のような導電性有機分子錯体、後半にはポリチアジル (SN)_x やポリアセチレン (CH)_x などの導電性高分子が本格的なかたちで続々と現れるなど、特筆すべき10年間であった (図1)。導電性高分子のバンド構造についての量子化学的な解析を含めて1978年に博士論文を提出した筆者自身にとっても、ポリチアジルやポリアセチレンは「旧知の」間柄である。1979年に亡くなった Woodward 教授も、これらの物質を必ず知っていたはずである。そのような時代背景のもと、Woodward 教授のやりはじめていた分子設計とはなんだったのだろうと思ったのである。しかし当時、非晶質シリコンで太陽電池をつくるという、会社の仕事に忙しかつた筆者はやがてそのことを忘れてしまった。

1981年に京大へもどり、導電性高分子の研究を再開した筆者は、Woodward 教授らがいろいろな一次元、二次元物質のバンド構造について考察を行い、それをまとめた論文が1979年発行のイギリス王立協会誌 (*Proceedings of the Royal Society*) に掲載されている³⁾ のを目にするに至って、確かに彼らが何かを意図して新しい局面の研究を行いはじめていたことを知ったのである。光栄なことに、この論文では筆者らの行ったポリチアジル 2 本鎖の電子状態の解析につ

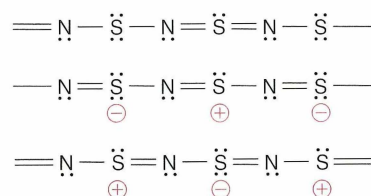


図2 ポリチアジルの極限構造
単純化した骨格で書いてある。

いての研究も引用されている。このように Woodward 教授が新たなテーマに向かって研究を始めたにもかかわらず急逝したことについて、筆者自身も1982年に発行された本誌の記事の最後の部分で触れている⁴⁾。

残された研究メモ

C&EN の2011年5月30日号の記事にもどろう。Woodward 教授は1979年に亡くなるまでハーバード大学の教授の席にあった。この記事の起源は、彼の没後に子息たちが教授の席にあつた。この記事の起源は、彼の没後に子息たちが教授のあとかたづけをしているときに偶然見つけた、導電性や高温超伝導性を示す物質の分子設計を意図したと思える699枚の図面にある。このたび30余年を経て、子息たちや Hoffmann 教授など当時の共同研究者たちの熱意により、この研究メモが世にでることになった。これらの図面はコピー用紙やホテルの便箋などに丹念に描かれたもので、そのうちの数枚がこの *C&EN* の記事にでている。もう少し詳しく図面を整理して (すべての図面ではないが)、Hoffmann 教授たちの解説を付けたものも *Tetrahedron* 誌からでている⁵⁾。

この *C&EN* や *Tetrahedron* 誌の解説を見るかぎり、導電性をもつ一次元、二次元物質の基本骨格の出発点として、Woodward 教授はポリチアジルのことをたいへん気にしていたことが見て取れる。ポリアセチレンとは異なり、ポリチアジルはドーピングを行わなくても金属的導電性を示すユニークな無機高分子である⁶⁾。その骨格はすでに図1に示した。これは実験的に決定された構造⁷⁾ に基づくものとして書いてある。しかし図2を見てわかるように、この骨格に対してオクテット則を満たす極限構造は書けない。筆者が大学院生であった1976年ごろに研究室の研究会でこのポリチアジルについて報告したとき、恩師である福井謙一先生は「このポリマーはオクテット則を満たした骨格ではない」と言下に批評された。実際そのとおりで、むしろそのことが導電性のような風変わりな性質(そのときはそういう位置づけであった)

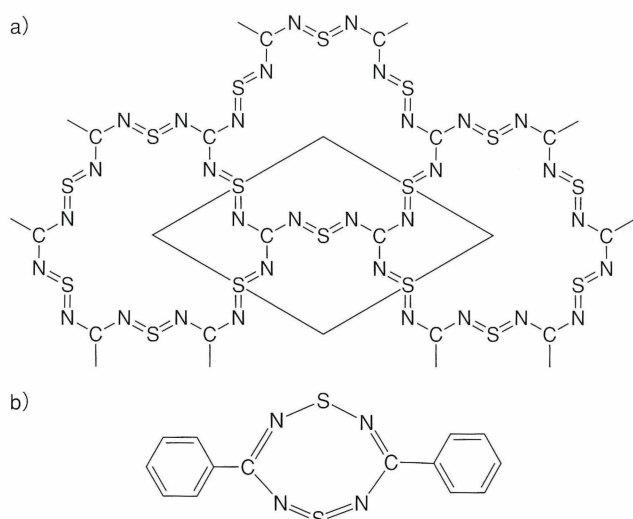


図3 Woodward教授らが構想していた二次元物質

a) 彼らが分子設計を行った二次元物質。図中の菱形は単位セルで $C_2S_3N_6$ よりなる。b) 実際に合成されたその前駆物質。

を示す原因になるのでは、と答えたら、なるほどという顔をしてくださった。ポリチアジルの製法や性質の詳細について詳しく触れる誌面の余裕はないので、興味のある方は文献6などを参照していただきたい。

Woodward 教授も当然すぎるほどこのことに気づいていたに違いない。彼は N-S-N の3原子の両隣にさらに sp^2 混成状態の炭素原子を挿入することを考え、それらでできた環状構造が融合してできる二次元物質(図3a)を考えていた。*C&EN* や *Tetrahedron* 誌の解説にその図が頻繁にでてくる。この物質の単位セルを構成する $C_2S_3N_6$ は 14π 電子系であり、いわば Hückel 則に従う芳香族性の特徴をもつはずである。さらに詳しくいうと、そのバンド構造は π 電子による部分的な占有が起こっており、導電性を示すことが期待でき

る分子設計になっている。これはベンゼン環を敷き詰めたグラフェンと同様である。

この二次元物質は、前述のイギリス王立協会誌 (*Proceedings of the Royal Society*) の論文のほぼ最後の部分にも、やや唐突に現れている。なぜこれを最後にもってきたのか当時の筆者には理解できなかったが、今回の研究メモに繰り返し現れるモチーフであることから、彼にとっての重要性を認識できた気がする。この Royal Society の論文自身、より深い研究へと向かうための彼のデッサンだったのではないだろうか。

実際、Woodward 教授が亡くなった2年後に、彼の弟子たちは図3(b)のような分子の合成を発表している⁸⁾。その中央の環部分は 10π 電子系であり、これは上記の二次元物質の前駆物質となる位置づけのものだったのであろう。この論文には Woodward 教授も共著者として入っている。

さらに高温超伝導体の設計に向けて

5月30日号の *C&EN* 記事のなかで、さらに子息の Eric Woodward 氏が述懐している部分がある。それによると1967年か1968年のある日、夕食のために帰宅した Woodward 教授は、ふだんは滅多に化学のことについて触れなかったのに、子息の Eric に対して、「私は室温超伝導体をつくれると思う」と熱っぽく語ったのである。超伝導体というのは電気抵抗がゼロの物質であるが、通常その性質は極低温でしか現れない。室温超伝導体というのは 25°C 程度でも電気抵抗がゼロになる物質であり、多方面の科学者にとって夢の物質である⁹⁾。室温動作であつても十分高温なので、高温超伝導体と呼ばれる。

この話には若干の伏線があつて、それは1964年にスタ

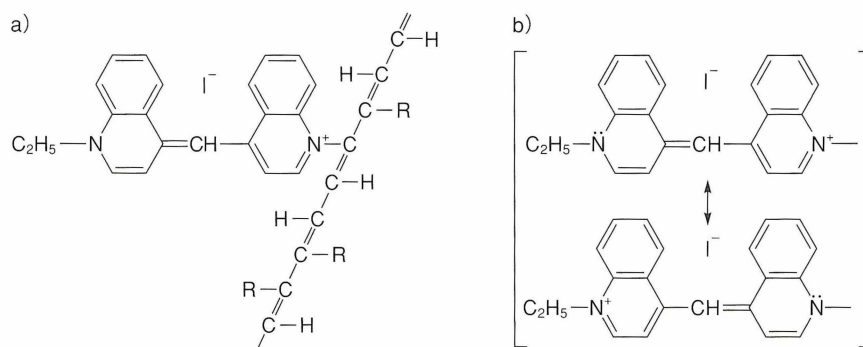


図4 Little氏の設計した高温超伝導体分子

a) ポリアセチレン主鎖に側鎖 R として色素分子が付いている、b) は側鎖の色素分子の分極の共鳴状態(双極子モーメントの振動と見なせる)。

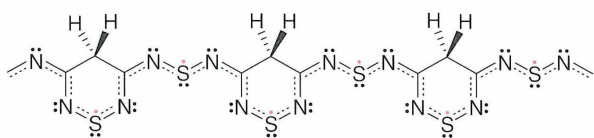


図5 Woodward 教授のメモにある一次元物質の設計
メモ紙中に The first organic superconductor! と書かれている。

ンフォード大学の物理学の准教授であった W. A. Little 氏が図4のような高温超伝導体の分子設計を発表したことである¹⁰⁾。そして Woodward 教授の研究メモには、「Little モデル」という文字が読み取れる箇所がある⁵⁾。実際、図5のようにセンセーショナルな書き込みをした研究メモもある。

ふつうの超伝導体では、分子あるいは原子の振動が超伝導を引き起こす原因になっているために、この現象が現れる温度が非常に低くなってしまう。1980年代後半から現れた、原子振動とは異なる原因によるとされている銅酸化物系の超伝導体物質でも、140 K 程度の温度までは下げなければならない。Little 氏の分子設計は型破りなもので、図4に示したポリエンの側鎖である色素分子の双極子モーメントの振動を利用すれば、超伝導現象の現れる温度を大幅に引き上げることができるかとされている。しかしその実現には障害も多く、実際には現在に至るまで高温超伝導体はつくられていない。とくに図4のような一次元的構造では、実際には超伝導は発現できないとするのが学界の大方の意見であった。したがってその後の高温超伝導体の設計では、双極子モーメントの振動を利用するかどうかは別にして、今日に至るまで次元性を上げたもの、たとえば二次元的な構造をもつものに向かっている⁹⁾。

ここに来て図3(a)に示された二次元物質はことに興味深い。図5と図3(a)の骨格はともに $=N-C(R)-N=S$ という部分骨格をもっており、図3(a)は図5の物質の二次元化を図ったものとも考えることもできよう。さらに彼のメモには、たとえばカルボニル基を配位した鉄原子を含む三次元骨格的なものも描かれており、より次元性を上げることについて模索していたことがうかがえる。

Woodward 教授は根っからの実験有機化学者らしく、原子間距離や配位数の計算を別にすると、この研究メモにはいわゆるハミルトニアンや波動関数のような数式、数字は記されておらず、ひたすら分子骨格と極限構造を書くことで分子設計を突き詰めようとしていたフシがある。試行錯誤的に多くの極限構造を書くことで、たとえば今日の超伝導体設計

で重要な因子であるオンサイトクーロンエネルギーなどについても「彼独自の言葉」によって考慮していたのではあるまいか。彼が極限構造を書きながら懸命にメモを凝視している場面を思い浮かべると、何やら鬼気迫るものもある。

しかし珍しく自分の専門分野、とくに研究計画について子息に語った Woodward 教授の言葉からすると、彼は高温超伝導体に対する具体的な分子設計のなんらかの糸口を掴んでいた可能性がある。もしもこれが実現していれば、材料科学の歴史が変わったのではなかろうか。

文章を書き終えるに当たってしみじみと思うのは、ノーベル賞受賞学者の「その後」についてである。Woodward 教授の場合には、多くの天然有機分子の合成によってノーベル賞を受賞するとほぼ同時に Woodward-Hoffmann 則を確立し、さらにこれが終わったと見るや、導電性物質や高温超伝導体となる分子の設計に目を向け、その合成を自らの手で行おうとした。双六のように簡単には「上がらず」、ひたすら新しい研究対象を追い詰める強い精神力と周到な実行力には脱帽するしかない。彼にとってのノーベル賞受賞は、畢竟、人生の通過点の一つに過ぎなかったであろう。

参考文献

- 1) *Chemical and Engineering News*, **89** (22), 46 (2011). 2) *ibid.*, **57** (29), 6 (1979). 3) M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. Roy. Soc. Lond., A*, **366**, 23 (1979). 4) 化学, **37** (4), 270 (1982). 5) M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham, R. Hoffmann, R. M. Williams, *Tetrahedron*, **67**, 6771 (2011). 6) 田中一義, 『高分子新素材便覧』, 高分子学会 編, 丸善 (1989), p.445; 田中一義, 『白川英樹博士と導電性高分子 (別冊化学)』, 赤木和夫, 田中一義 編, 化学同人 (2001), p.88. 7) M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran, J. Kleppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3844 (1976). 8) I. Ernest, W. Holick, G. Rihs, D. Schomburg, G. Shoham, D. Wenkert, R. B. Woodward, *ibid.*, **103**, 1540 (1981). 9) 齋藤軍治, 化学, **66** (7), 32 (2011). 10) W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134**, A1416 (1964).

【DOJIN ACADEMIC SERIES ①】

炭素学

——基礎物性から応用展開まで

① 炭素学

田中一義
東原秀和
篠原久典

田中一義, 東原秀和, 篠原久典 編

A5判・約590頁・定価12600円(税込)

基本的な物性から先端材料としての特徴まで、炭素のあらゆる性質を詳述。炭素の決定版ともいえる専門書。

化学同人