

高分子化学 小柳津先生

授業ノートから

I. 伝導性高分子について

- ①ポリアニリンの酸化と導電性について
- ②ポリアニリンの作成(演示実験)
- ③その他の伝導性高分子
- ④芳香環の性状の高分子の伝導性の可能性

II. 光伝導高分子について

ほんの少し、コピー機についてなど

III. 天然の高分子について

- ①天然高分子について(基本的な知識。光学異性など)
- ②構造多糖類(セルロースの溶解(演示実験)、その合成法)
- ③貯蔵多糖類
- ④タンパク質
(アミノ酸、繊維状・球状タンパク質、ペプチド結合の方法、DNA,RNA の構造)

IV. 高分子の重合反応(アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合)について

授業中のクイズや試験に出すかもといていた点(ここから出るとは全然限らないらしい)

I. 伝導性高分子について

- ①「ポリアニリンの演示実験においてなぜ電流を流す向きを変えると溶液の色が変わったのか？」
- ②キノイドイミンとベンゼノイドアミンを繰り返し単位とするポリアニリンの構造式
- ③ポリアニリンが電導性をもつ理由
- ④その他の導電性高分子について(ポリチオフェン他4種。ポリチオフェンの構造式)

II. 光伝導高分子について

- ④光伝導の高分子はなぜ光を当てると電気が流れるのか

III. 天然の高分子について

- ⑤セルロースの溶解実験(演示実験)
- ⑥アミノ酸を脱気下で加熱し、脱水反応を起こさせてもポリペプチドは得られない。その理由を答えよ。

IV. 高分子の重合反応(アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合)について

- ⑦「ブチルリチウムを用いてポリスチレンを重合していくときに、高分子の成長が終わった段階で停止剤としてH₂Oではなくメタクリル酸などのモノマーを用いるとどうなるか？」
- ⑧ラジカル重合させていったときの構造式を書け

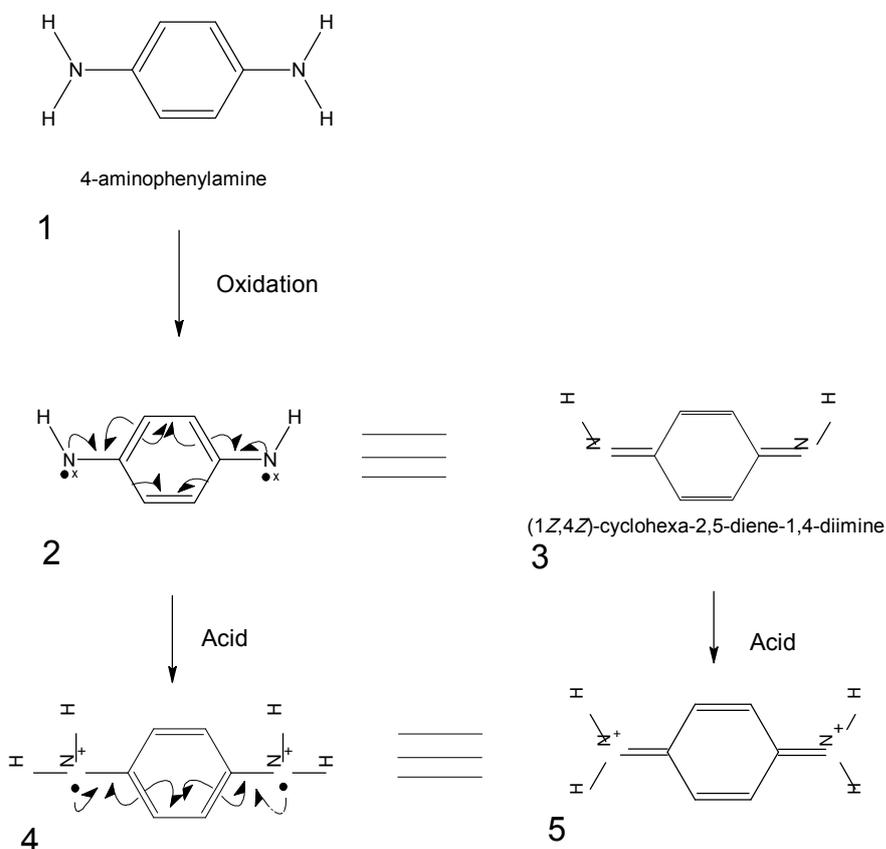
その他最後の授業で言っていた試験情報

- ・試験問題は大問5～6題
- ・演示実験(ポリアニリン重合・セルロースの溶解)のうち最低1つは出す。
- ・基本的な知識を問う問題
- ・化学構造式を書けということがおおいらしい(伝導性高分子ポリチオフェンなど)
- ・図と文章を使って説明させる問題

I. 伝導性高分子について

I. 1 エメラルディン塩の伝導性

下図は参考であって、覚えなくていい！



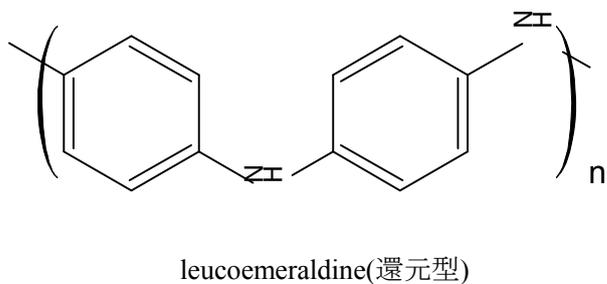
フェニルアミン (アニリン) から伝導性高分子をつくることを考えていく。(ちなみに伝導と導電の違いというのは菅原先生いわくたしか文科省とその他の省庁という所轄の違いといていた気がする。)

S 君と F,Y 君の協力のおかげで Chemsketch で構造式かけるようになりました。感謝感謝。

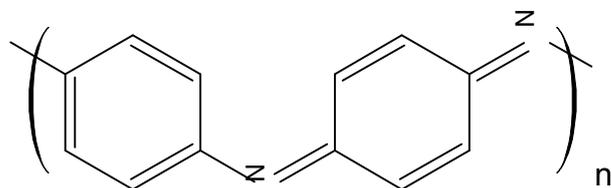
左図において 1 を酸化すると 3 ができ、これを酸性条件下でプロトンと付加すると 5 のようにプラスチャージをもつ構造ができる。酸化→プロトン付加(酸化)という 2 ステップがあることに注目。

それでは実際のポリアニリンの伝導性を出す方法についてみていく。ちなみにポリアニリンはベンゼノイドアミン(アニリン)から重合して作っていたが、この重合はアミノ基を酸化して起こしていた。反応式見ておいたほうがいいのかも知れない。

①酸化



さて、上の 1, 3 はモノマーというわけではないのだが、アニリンを重合していくと左図のようなポリマーができる。これを leucoemeraldine と呼ぶ。



これに対して、leucoemeraldine を丁度上の 1 を 3 にするときのような要領

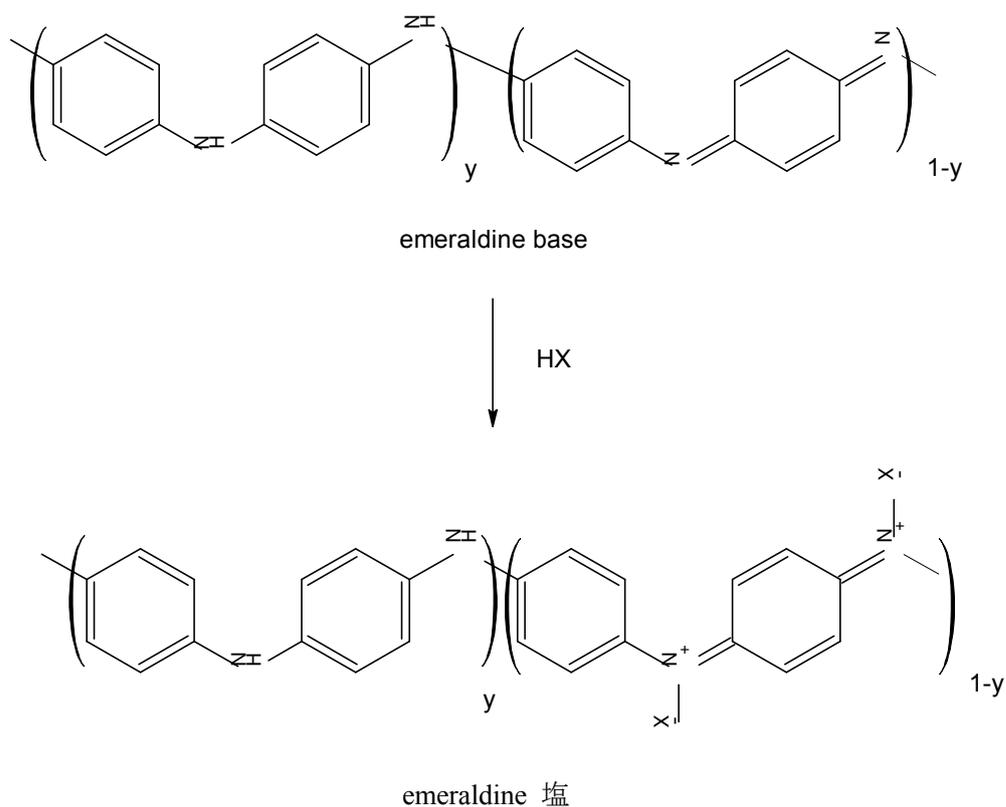
pernigraniline(酸化型)

で酸化すると、ゼンゼ
ノイドアミンの片方がいキノイドイ

ミンになり、左の pernigraniline(pernigra+alanine ペルニグラニリン)になる。

②プロトン付加(言葉変かも)

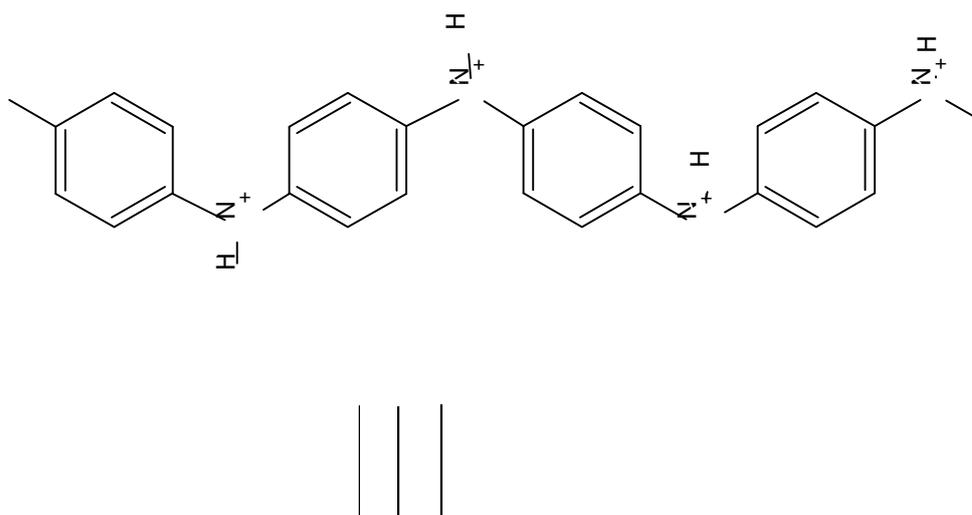
ポリアニリン(leucoemeraldine base?leucoemeraridine にプロトンが抜けた状態ということか?)を部分的に酸化すると以下のような塩基性 emeraldine が生じる。これに酸を加えることによって pernigraniline の方の N にプロトンが付加して emeraridine 塩ができる。ここで塩基性 emeraldine が塩基性と呼ばれるのは N に不対電子があつて、電子供与性があるからである。したがって、これにプロトンがつくというのは完全に酸塩基反応であるといふことができる。(①のラジカル化が酸化というのはいまいち理解していない。ノートにそうかいてあったけど)



このようになると導電性の高分子になる。これはこの emeraldine 塩の pernigraniline の部分の N のプラスチャージが分子全体で非局在化しているからである。このことは以下のように説明できる。

ポリアニリンを最初の図の1→2→4の時のように一度酸化して、酸性状態にしたものを考える。このとき、4の状態も5の状態も等価であって、さらに4→5に行くときの変わり方というのは下図のようにたくさんある。そのため、**プラスチャージが非局在化しているといえる。だから導電性をもつ。**

ちなみにエメラルディン塩を見ると leucoemeraldine 型の左側は塩になっていない。これは酸化していない分はプロトン付加していないということだが、酸化されなかった分はプロトン付加しないのだろうか？



授業でプロトン量と導電性について説明していたが、プロトン量を増やすほど導電率が上昇する。

I. 2 演示実験(ポリアニリンの電導性)

今回の演示実験は1で述べた酸化された塩基性エメラルディンに HC 1 を入れて酸性にし、電気を流すことで還元していく実験であった。これによって塩基性エメラルディンが一度エメラルディン塩(濃い青緑)になって、これを電気を流すことで還元してやるとキノイドイミンになっていた部分(permigraniline)が普通の leucoemeraldine にもどって、二重結合がなくなって白色(or うす緑色)に変わっていく。薄緑色なのは完全に還元されないから？

ここで念を押していていたのは

- ①酸性にするのに HC 1 をもちいて、硫酸を用いなかった点
- ②電気を流すときに電解質として硫酸ナトリウムを用いた点についてであった。だから少し知っておくと便利なのかも。

①酸性にするのに塩酸を用いた点

塩酸は1molにつき1molのプロトンが出てくる。それに対して硫酸は2molのプロトンが出てきてプラスチャージがあふれてしまう。塩基性 emeraldine にプロトンを付加するとき、等モルであったほうが操作しやすい(というかチャージがあふれない)かららしい。プロトンが等モル生じる酢酸、

②電気を流すときに電解質として硫酸ナトリウムを用いた点

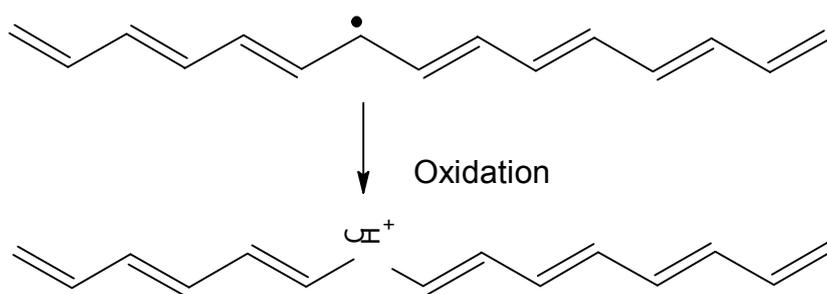
その理由としては、安さ、安全性、水に溶ける ことをあげていた。

食塩が用いられないのは塩化イオンが塩素になってしまうからといていた。

ちなみに、このような実験をするときはペルオキシニ硫酸アンモニウム(NH₄)₂S₂O₈ を用いて化学酸化重合をしたほうが楽と書いてあった。

I. 3 その他の伝導性高分子

①ポリアセチレン



左図のように、ポリアセチレンのトランス型を考える。ポリアセチレンは二重結合と単結合の繰り返し構造であって、共役

系である。したがって、かりにチャージを持てば伝導性を示すと予想できる。

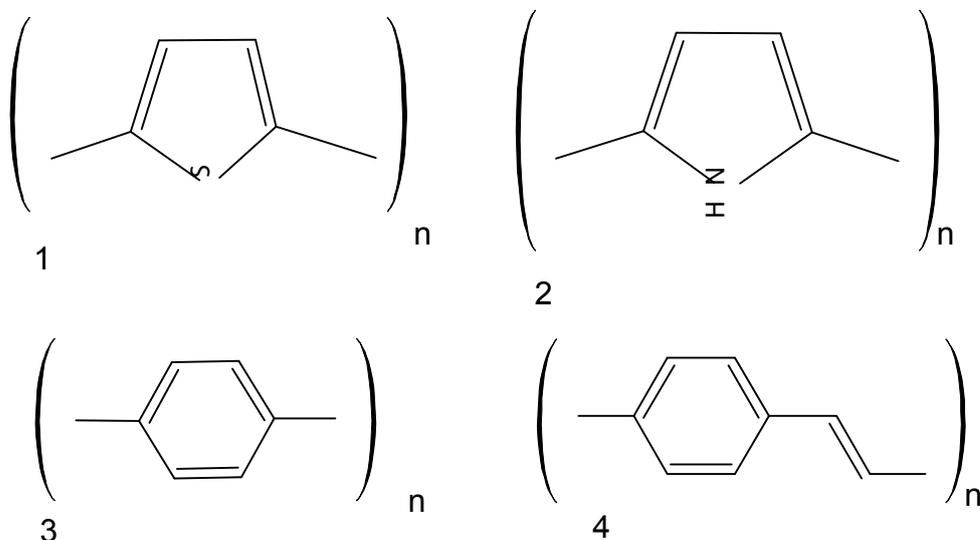
それでチャージをもつのである。ポリアセチレンは上の図のように途中で二重結合と単結合の順番が入れ替わってラジカルかしている部分がある。これに少量の酸化剤(ドーパント)を加えると酸化反応が起こる。それによってプラスチャージ(これを正電荷ソリドンと呼ぶらしい。)が生じて伝導性を示す。

これに対して、ラジカルに還元剤を加えてマイナスチャージ(負電荷ソリドン)にすることもできる。このソリドンというのは物理学の用語だとか。

②4つの代表的な伝導性高分子を以下に挙げる。

- i. ポリチオフェン←この構造式書けというのをだすってノートに書いてあった。
 - ii. ポリピロール → 2, 5位の電気密度が高く、必ずそこで重合する。
 - iii. ポリ(p-フェニレン)→ポリマーの高次構造を制御
 - iv. ポリ(p-フェニレンビニレン)
- i ~ ivを組み合わせて側鎖をつけたりして高次構造を制御するらしい。

以下に1～4の図を載せた

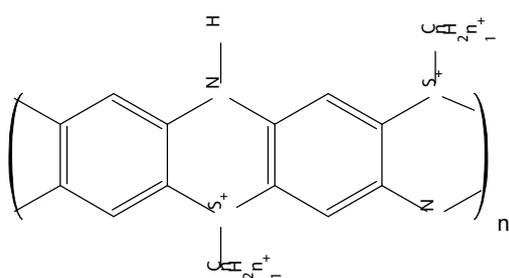


I. 4 芳香族の性状の高分子の伝導性

ベンゼン環が繋がったポリアセンは、非常に大きな共役系であって、バンド理論におけるバンドギャップがないという理想的な良導体になると予想された。これの合成が試みられた。

ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセンと、ベンゼン環を5つつけたものまでは水に溶解する。(ペンタセンは物性値が分子量に依存しないらしい)しかし、それ以上いくと溶解しなくなる。ポリアセン(ベンゼン環がいくつもとつらなものは溶解しないので作れない。

他の芳香族を持つ高分子で水に溶解するもののなかで伝導性がないか試みられた。



左の分子はSのところにチャージを持っているので水に溶解性があり、しかも共役系がつづいている?のだが、ポリアセンで予想された性質はついに観測されなかったら

しい。

II. 光伝導高分子について

II. 1 光伝導高分子が光るメカニズム

代表的な光伝導物質→ポリビニルカリバズール(PVK)

光伝導物質に光を当てることによって、バンド理論(無機物質化学参照)でいう価電子帯から伝導帯への励起が起こる(バンド理論の時に半導体は熱エネルギーによって伝導帯に電子がジャンプしていたが、ここでは光エネルギーであった。)。励起された高分子に電場をかけると、伝導帯の電子が横の(正電位方向の)電位(?なんのことだろう)に hopping していく。これによって電流が流れる。もし光を当てなければ PVK は共役系ではないので絶縁体である。

II. 2 コピー機の仕組み

光伝導高分子の応用例としてコピー機の感光体ドラムへの塗布というのが挙げられていた。これについて述べる。別に出ないかもしれないけど。

<http://www.oa-sanko.com/toner-ink-qanda2/qanda/toner-ink-qanda27.html> に懇切丁寧な解説が載っていた。そっちをみた方がわかりやすいかもしれない。

コピー機の感光体ドラムに PVK などの光伝導高分子を塗布して、あらかじめ高電位を感光体にかけておく。この状態では PVK の電子は感光体ドラムに張り付いている感じになる。そして、いつもコピー機で印刷するときのように文字面が下になるように紙を置いて印刷する。このとき、感光体ドラムは紙の影になると考えていいだろう。すなわち、紙に光を当てたときにインクがある部分(つまり文字が書かれている部分)はインクに妨げられて光が感光体ドラムに当たらない。それに対してインクがない部分は感光体ドラムに光が当たる。光が当たると PVK の電子が動けるようになり、どこかにいってしまう(文字が書かれていないところの下の感光体表面の負電荷が除去される)。それによって文字があるところだけ感光体表面の負電荷が残っている。そこに印刷用のインク(トナー)の登場である。このインクを+に帯電しておく。すると、感光体(PVK)の負電荷があるところだけにインクが張り付くことになる。負電荷があるところというのは印刷する紙で文字が書かれていたところである。したがって印刷用インク(トナー)が最初の文字と同じところだけに張り付きこの感光体に紙を押し付けるとそのインクが写って、コピーができるというわけである。よく考えたものである。

このコピー機の感度を上げるかなめになるのは PVK の伝導性などであるとか。

III. 天然の高分子について

III. 1 天然高分子

天然高分子には構造多糖類と貯蔵多糖類、タンパク質などがある。

- ・ 構造多糖類⇒生物の構造を作る(授業ではセルロース・キチン・RNA・DNA など)
- ・ 貯蔵多糖類⇒エネルギーを生み出す(デンプン(グルコース)、グリコーゲンなど)
- ・ タンパク質⇒(繊維状タンパク質：フィブロリン・絹・毛管など)

多糖類をみるときに光学異性に気をつけるべし。

III. 2 構造多糖類について

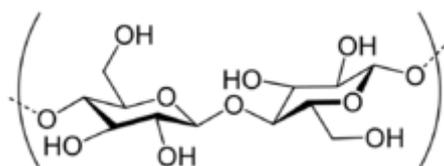
構造多糖類は生体の構造をつくったり保つ役割をしている。

セルロースは地球上で最も多い高分子であり、植物の細胞壁を構成している。また、木綿や麻などに利用される。(絹は天然物じゃない！?)

それに対して生物化学でもやったように蟹の甲羅を作っているキチンなども構造多糖類である。また、動物の体内では軟骨などタンパク質と結合して接着剤として働いているものもある。

セルロースについて述べる。

①セルロースの安定性について



(図は Wikipedia から借用 ↓は授業中にいっていたことだから出るかもしれない)

セルロースは左図のように非常に対称性のいい形をしている(グルコースの1位と4位が結合しているため)。対称性がいいというのは結晶性があるということである。

結晶性があると水にはとけにくくなるらしい。NaClとかはイオンになるからともかく、高分子の場合は非晶質の方が溶けやすい。さらにセルロースではセルロース鎖間で水素結合がたくさんあり、そのために鎖間結合が強く溶けにくくなる。それで、セルロースは安定だから構造多糖類として生体の構造をつくるのにつかわれる。(これに対して後でも述べるが貯蔵多糖類は溶けやすい為に加水分解されてエネルギーに使いやすい高分子である。)

セルロースは半合成高分子といわれるらしいが、これは_____

②演示実験～セルロースの溶解と析出

演示実験でやったのはセルロースを一週間かけていったん Schweitzer 試薬(シュバイツァー試薬 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) に溶解させて、その溶液にセルロースを溶かさないう質溶媒として希硫酸をいれてセルロースを希硫酸の層に析出させるというものである。セルロースは①でいったように希硫酸などにはなかなか溶けない。しかし Schweitzer 試薬の Cu が β -D-グルコース間の1-4結合にアタックすることで結合を一部解くことができ、これによりセルロースを溶かせるのである。

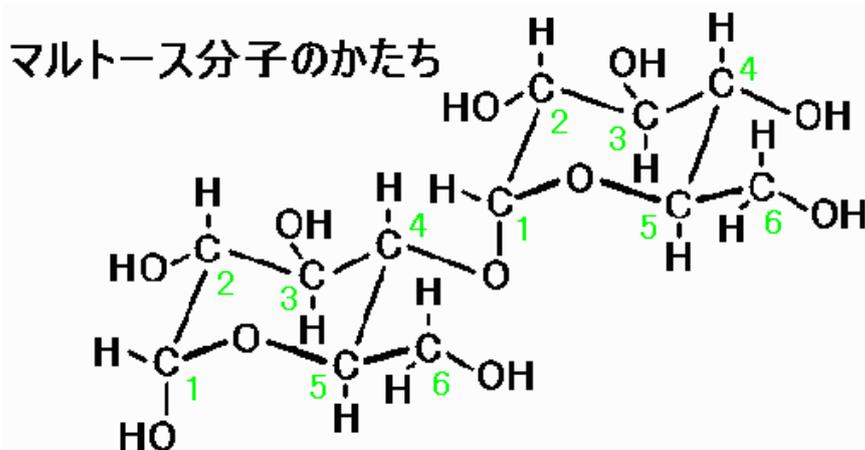
ただ、セルロースを Schweitzer 試薬に溶かすのは時間がかかるので、先生があらかじめ溶かしてきて、授業でやったのは希硫酸を溶液に入れてセルロースを析出させるということだけである。理想的には希硫酸の層に出てくるセルロースがレーヨン(繊維)として析出するといいいが、白色粉末にしかならなかった。これは Schweitzer 試薬を用いたセルロース

の析出全般に言えること？らしいが、銅を用いることによってセルロースの脱水結合した箇所が酸化分解されてしまいセルロースの分子量が小さくなって、溶解しやすくなるという性質のためだとか。

こういったことを避けるためにセルロースの合成はCS₂を用いて行うことが多い。

Ⅲ. 3 貯蔵多糖類について

貯蔵多糖類はデンプンなどである。デンプンはα-D-グルコースが1-4結合したアミロースからできている。1位の炭素と4位の炭素につくOHが（同じ方向を向いてしまっ



ている為か？)、グルコースはひっくり返らないで結合する。だから対称性がわるく、水に溶けやすい。そのため加水分解してグルコースに分解され、エネルギーとして

利用しやすい。(図は <http://www.osaka-kyoiku.ac.jp/~sawada/starch/Molecule.html> から借用)

また、デンプンにはアミロースだけではなく、アミロースを構成するグルコースの6位の炭素が別のα-D-グルコースの1位と1-6結合したアミノペクチンも含まれている。このアミノペクチンはアミロースがさらに分岐しているものである。分岐度がアミノペクチンよりも大きいものはグリコーゲンと呼ばれる？。

Ⅲ. 4 タンパク質について

① タンパク質の形状

タンパク質はアミノ酸のペプチド結合によりできている。

代表的なアミノ酸としてグリシン(側鎖 H)、アラニン(側鎖 CH₃)、システイン(側鎖 CH₂-SH)、チロシン(CH₂-Ph-OH)が挙げられていたので、これらの図をかけたほうがいいのかもかもしれない。

これらのアミノ酸がタンパク質になったときの構造は水素結合、疎水性相互作用、ジスルフィド結合などによって決まられている。木野先生の生物化学でやった。

このタンパク質の高次構造により繊維状タンパク質と球状タンパク質が作られている。

②ペプチド結合の作り方

アミノ酸を脱気下で加熱して脱水反応を起こさせてもポリペプチドは得られない。

そもそもポリペプチドの重合はアミノ酸のN末端のNの不対電子がC=Oにアタックしてできるものである。しかし、アミノ酸を水に溶かしてしまうとアンモニウム塩(双生イオン)となって、N末端がNH₃⁺になってしまい、Nのロンペアが消えてしまう。そのため脱水反応を起こさせるというやり方ではポリペプチドは得られない。

それではペプチド結合はどのようにしてできているのだろうか。

ペプチド結合は普段は活性エステルを用いて作られる。

IV. 高分子の重合反応について

重合には付加重合や重縮合などさまざまなものがある。授業では付加重合(アニオン、ラジカル、ちょっとカチオン)と、重縮合について取り上げていたので、それを書く。

IV. 1 アニオン重合

ブチルリチウムを用いて以下の図のようにスチレンの重合反応を起こす。

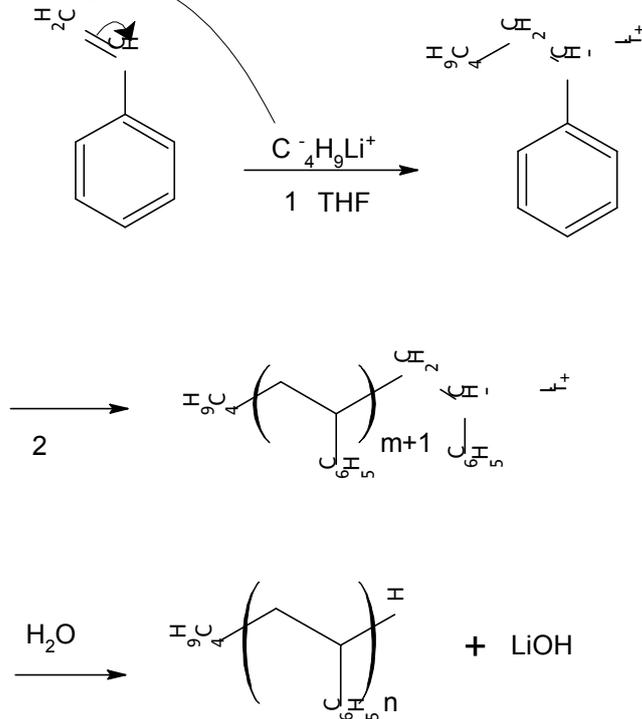
ここでTHF(テトラヒドロフラン)をもちいるのはこの物質は乾燥させた状態で溶媒になれるかららしい。ブチルリチウムは水と激しく反応してブタノールになる。この反応はときに爆発?することもあり、危険。だから乾燥下での反応が必要になる。

さて、下の図で1はブチルリチウムのアニオンがスチレンのオレフィンにアタックして結合する開始反応である。これによってできる生成物はまたアニオンをもっている。

このアニオンが他のスチレンのオレフィンにアタックすることによって、さらに反応が起こる。この2の反応を重合反応と呼ぶ。

この重合反応は永久に続くわけではない。(フラスコの中で反応しているわけで、物理的にもそれは当たり前である。)このアニオン反応では、どれくらい重合反応が進むかがきれいに決まっていて、できる高分子の分子量はきれいにただひとつに(ただひとつではなくてもかなり限られた範囲に?)決まる。そのときの重合反応の進み具合を重合度と呼ぶ。

先に述べたように、アニオン反応では重合度がきれいに以下の式によって定まる。そして、

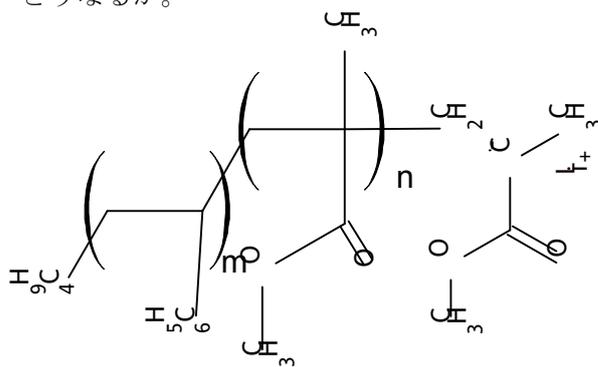


重合がいくところまで
 いて、高分子の成長がと
 まったあと、水を停止剤と
 して少量入れると左図の
 ようにイオンが加水分解
 されてスチレンの重合体
 ができる。このとき、ブチ
 ルリチウムは水と激しく
 反応してしまうので、停止
 剤として入れる水は少量
 にすることに注意する。

$$\text{重合度} = \frac{\text{消費されたモノマーの分子量(反応量)}}{\text{開始剤(BuLi)の分子量}}$$

により重合度(図の n や m + 2)は簡単にひとつに決まってくる。たとえばスチレン 100mol に対して 1 mol の BuLi を入れたとするとその重合度は n=100 になるというわけである。

これに対して仮に最後の停止剤として水を入れる代わりに、他のモノマーを混ぜた場合はどうなるか。



メタクリル酸(C=CにCH₃とCOOHがつく)メチルを加えた場合、左図のようにスチレンとメタクリル酸メチルの共重合体となる。この共重合体はスチレンを重合した後にメタクリル酸メチルを重合させたのでこのようにスチレンのオリゴマーとメタクリル酸メチルのオリゴマーが分かれた**ブロック共重合体**になっている。

仮に、最初にブチルリチウムとスチレンとメタクリル酸メチルを同時に入ればスチレンとメタクリル酸メチルはランダムな順番で重合していたはずである。

また、このときの重合度 m,n は簡単にきまってくる。たとえばスチレンリゴマーの 100

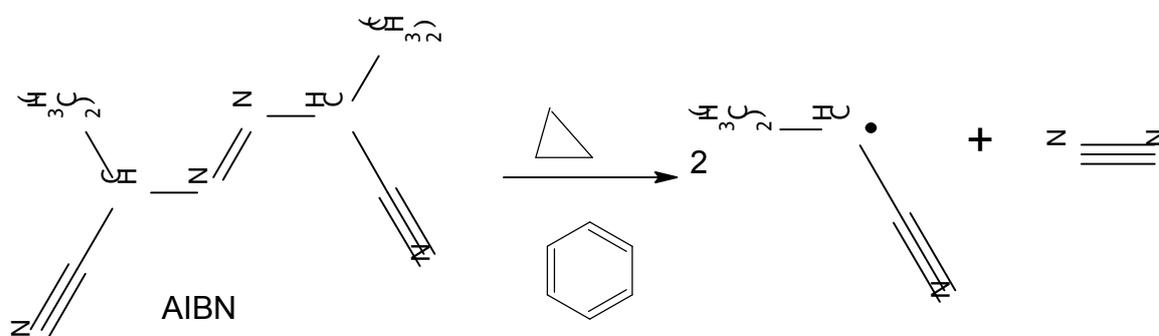
倍のモルを入れれば 100 個入るらしい。ここら辺は意味不明だった。

このようにアニオン重合はきれいに分子量が決まってくるのが特徴である。

この高分子を分析する方法には①ゲル濾過法②マスペクトルなどがある。分子量によって分けることができる。

IV. 2 ラジカル重合

アニオン重合ではブチルリチウムのアニオンにより重合を開始し、進めていったが、ラジカル重合ではラジカルによって反応を進めていく。ここでは AIBN を分解してラジカルをつくり、スチレンを重合していく反応についてみていく。



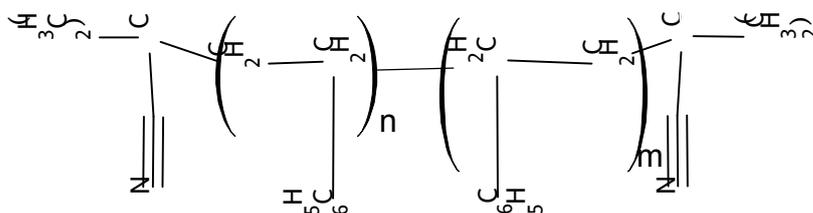
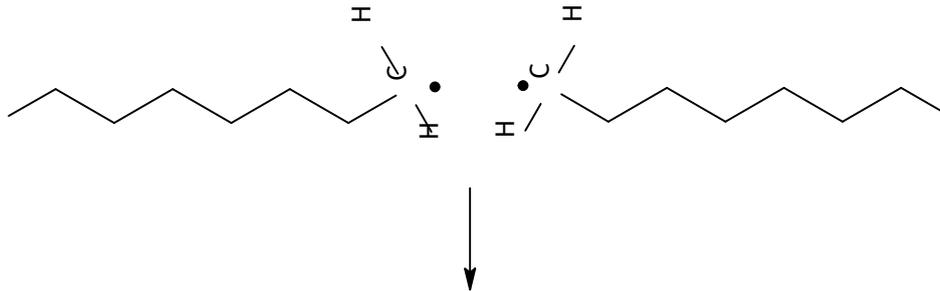
このようにベンゼン下で AIBN を分解するとラジカルができる。この反応は 50 度くらいで行く反応らしく、温度によってラジカルの生成量が調節できる。また、ベンゼンを用いるのはたくさんラジカルができるからといていたがよくわからなかった。

さて、このようにして作ったラジカルをアニオン重合のときと同じように重合していく。構造式は、アニオン重合のときのブチルが $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ のラジカルに変わり、末端のアニオンがラジカルになるだけである。

しかし、これだけの差なのにアニオン重合とラジカル重合には分子量という意味で大きな差がある。それについて述べる。

アニオン重合が分子量がきれいに決まったのに対して、ラジカル重合はいくつかの異なる分子量を持った高分子ができ、分子量分布が生じるのがアニオン重合との大きな違いである。これはアニオン同士は負電荷同士なのでくっつかないのに対して、ラジカルは中性であり、以下のように結合してしまうからである(ただし下の図は授業中に各自考えておくようにいわれて自分で勝手に書いていただけなのでまったく当てになりません)。これによって分子量のばらつきが出る。ただ、このばらつきも計算できるらしく、でたらめに出て

くるわけではなく、ある一定の枠の中に収まるらしい。



IV. 3 カチオン重合

さまざまな____酸→カチオンが形成→C=C 結合にアタック→付加重合

IV. 4 重縮合

- アジピン酸とヘキサメチルジアミンの重縮合によるナイロン6, 6の合成。
→ジカルボン酸とジアミンの重合
→アミンとカルボン酸が分子内にひとつずつでも、双生イオンを生成しないようにすれば(先に出てきたアミノ酸と違って?) 反応させることもできる。
- その他小柳津先生はエンジニアリングプラスチックを常温で作るという研究を学部でやったらしい。