



## 全国高校化学グランプリ 2010 二次選考問題



2010年8月21日(土)

時間：13:00～17:00(240分)

問題は、この表紙を含めて8頁ある。落丁や不明瞭な印刷は、直ぐに申し出て下さい。

一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには柔軟な思考力と実験を通しての鋭い観察力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身に付けてもらうことを願っています。

### 実験を安全に行うために

実験室では実験用保護メガネおよび白衣を必ず着用しなさい(保護メガネはメガネの上から着用可能)。薬品の取り扱い・廃棄など、実験上の注意事項は監督者の指示に従いなさい。

### 手順および注意

1. 実験とレポート作成は同時に進行してよい。全体を合わせて4時間(13:00～17:00)になるように各自時間配分をしなさい。
2. 13:00の開始の合図で始め、17:00の終了の合図で実験・レポートの作成を終え、レポートを提出してください。その後、15分程度で後片付けを行う。
3. 実験中、実験操作、実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
4. 実験は各自で行いなさい。他の人の実験操作を参考にしてはならない。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンを用いて記録しなさい。レポート冊子の破損・汚損があっても交換は行わないので注意をして記入しなさい。
6. 問題冊子、レポート冊子1ページ目には、座席番号と氏名を記入しなさい。
7. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合には、監督者に申し出なさい。
8. 実験に使用した試薬類、廃液は決して流しに捨てずに、所定の廃液回収容器に廃棄すること。

座席番号		氏名	
------	--	----	--



主 催

日本化学会化学教育協議会、「夢・化学-21」委員会

# 導電性ポリマーの合成

## 1. はじめに

2000年のノーベル化学賞は「導電性高分子(ポリマー)の発見および発展」に関して、白川英樹、アラン・ヒーガー、アラン・マクダイアミッドの3名に与えられた。今年は10周年になる。

導電性ポリマーは、高い導電性を持ち、光を吸収するため色を持つこともその特徴の一つである。また高分子材料であるため、成形や変形が容易である。こうした導電性や色は、外部からの作用によって変化するため、種々のセンサーとしても利用されている。

今回の実験で用いるポリピロールは、窒素を含む環状化合物の一つであるピロール  $C_4H_4NH$  が重合したものである(図1)。このポリマーは、電極上でピロールを反応させることで合成できる。このように、電気化学的手法を用いて重合する方法を電解重合法と呼ぶ。この方法でピロールを重合すると、この電解液に不溶のポリピロールが電極上に膜として生成する。それと同時にポリピロールの酸化も起こり、ポリマー中に正電荷が生じる。このとき、生じた正電荷と対をなすように電解液中の陰イオンがポリマー中に取り込まれ、正電荷が安定となる。この状態のポリピロールは、導電性を示す。一方、酸化されていないポリピロールはよい導電性を示さない。

今回の実験では、電解重合によって導電性ポリピロールを合成する際に、電解液中に存在する陰イオンの種類によって得られるポリマーの導電率が異なるかどうか、実験により確かめ、考察を行う。

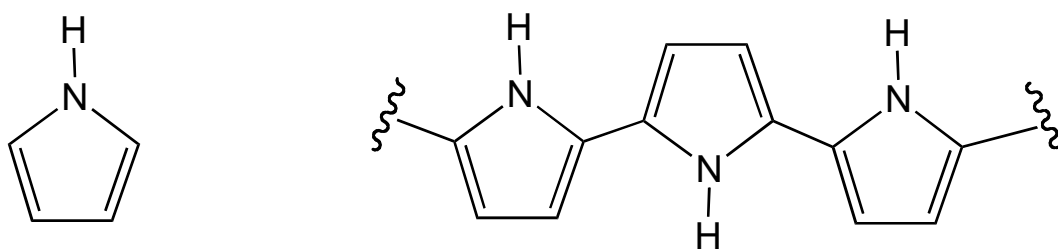


図 1. ピロールの構造 (左) とポリピロール (右) の部分骨格

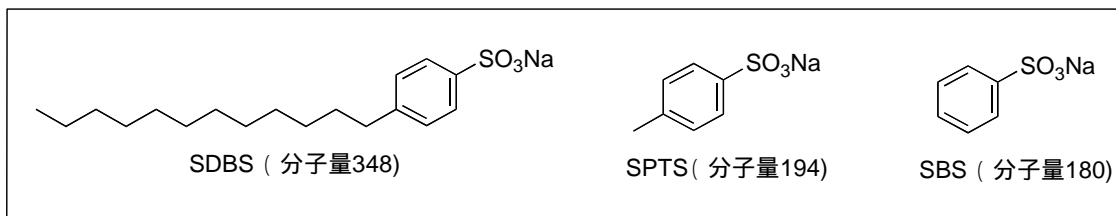
## 2. 試薬と器具

実験を始める前に試薬・器具をチェックすること。ないものは、この時点で、監督者に申し出て補充すること。また、実験操作を確認し理解すること。全部で最低4回電解重合を異なる電極を用いて行うことになる。

### < 試薬 >

電解液は、配付されている溶液とサンプル瓶の試薬を使って各自が調製する。原則として、手持ちのものを使うが、もし配付の溶液や試薬がなくなれば、監督者に申し出て、事情を説明すること。純水は、実験室にタンクがある。必要に応じて補充すること。

- ・ 0.05 mol/L ピロール 水溶液 500 mL
- ・ 4-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム  
(  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  , 分子量348 , SDBSと略記 , 0.15 g入り4本 )
- ・ *p*-トルエンスルホン酸ナトリウム  
(  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  , 分子量194 , SPTSと略記 , 0.15 g入り4本 )
- ・ ベンゼンスルホン酸ナトリウム  
(  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$  , 分子量180 , SBSと略記 , 0.15 g入り4本 )
- ・ 純水500 mL ( 洗浄瓶に入っている )



### < 器具など >

- |                              |                        |
|------------------------------|------------------------|
| ビーカー ( 100 mL 4個, 200mL 1個 ) | メスシリンダー ( 100 mL ) 1個  |
| プラスチック皿 1枚                   | ガラス棒 1本                |
| 小さじ 1個                       | 駒込ピペット ( 2 mL ) 1個     |
| ピンセット 1個                     | ステンレス電極 8枚             |
| 温度計 ( 100 ) 1本               | 電池ケース ( 単三電池 2 本入 ) 2個 |
| ラベル 1シート                     | 定規                     |
| アルミホイル片                      | 雑巾                     |
| クリップ付き電線 ( 赤 , 黒 ) 各4本       | 割り箸 3膳                 |

過電流防止用抵抗付きLED 1個	プラスチック手袋 ( 共通機に取りに行く )
メンディングテープ 1個	キムワイブ 1箱
ハサミ 1丁	廃液回収瓶 1個
参照抵抗器 ( 10 Ω , 100 Ω , 1 kΩ , 10 kΩ , 100 kΩ ) 1シート	

### 3. 実験

#### 3.1. 電解重合の実験

##### < A 電解重合を開始する前の準備 >

##### A-1 電解槽の準備

図2を参考にして電極にポリマー膜が生成するよう、電極 ( ステンレス板 ) ならびにわにぐちクリップつき電線、テープ、割り箸、ピーカーを用いて電解槽を準備する。電極板表面の汚れから守るために、片面に青色の保護シートが貼られている。使用直前にシートを外し、シートが張られていた面が向き合うように、2枚の電極を配置する。その際、電極表面に指紋や汚れをつけないように注意する。汚れがついたときはキムワイブでよく拭うこと。電極間距離は1 cm 程度にする。

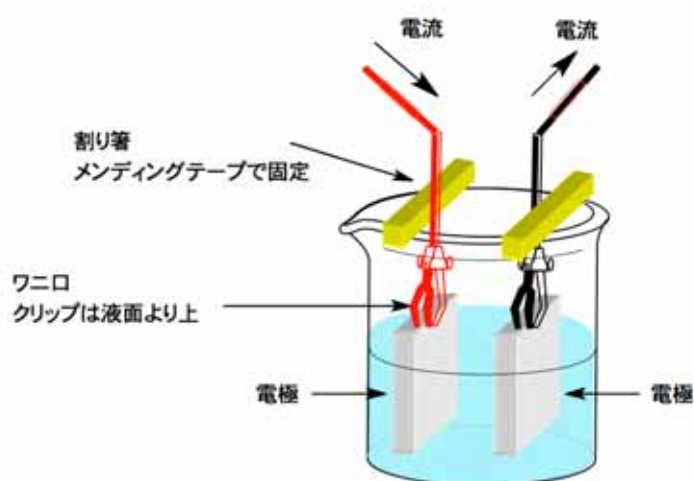


図2 . 導電性高分子の電気化学的合成

## **A-2 電解液の準備**

ピロール ( $C_4H_4NH$ ) および電解質としてSDBS, SPTS, SBSの1つが溶解している水溶液を電解液とする。おおよその濃度は, ピロール 0.05 mol/L, 電解質 0.01 mol/L とし, 各自与えられた試料と器具を用いて, 電解液を調製する。電解中, わにぐちクリップや銅線が液に直接浸らないよう気をつけること。SDBS, SPTS, SBSそれぞれについて電解液を調製する。

### **< B 電解重合操作 >**

電解槽に電池ケースより電線を接続する。電池ケース (3 V) のスイッチを“on”にすると3 Vの通電がおこり電極反応が始まる。電解のための通電時間は15分とする。どちらの電極に膜がどのように生成するのか, 観察し, 記録する。

### **< C 電解重合終了後の操作 >**

黒色の膜が生成した電極を電解用ピーカーから取り出し, プラスチック製の皿の上で, 洗瓶からの水を5回程度静かに吹きかけ, 膜を洗う。激しく吹きかける等, 水洗しすぎると膜が損なわれるので注意すること。黒色の膜は電極の両面に生成するが, 以後の評価は, 他方の電極と向き合った面に生成した膜を用いる。水洗後, 机上においたキムワイブに電極を置き, 膜が生成した電極表面にキムワイブを静かに, 軽く当てて, 水分を吸い取る。強く押し付けると, 膜をいためるので, 充分気をつける。その後, キムワイブの上で5分間程度放置し, 膜を自然乾燥させる。乾燥後, メンディングテープを膜の上に貼り, 膜をメンディングテープに電極からはがしとる。このテープに付着した膜を用いて, 導電性の測定を行う。また, 導電性の測定後, 実験レポートに, このはがしとった膜を貼付けて提出すること。

### **< D うまく合成できないときの注意点 >**

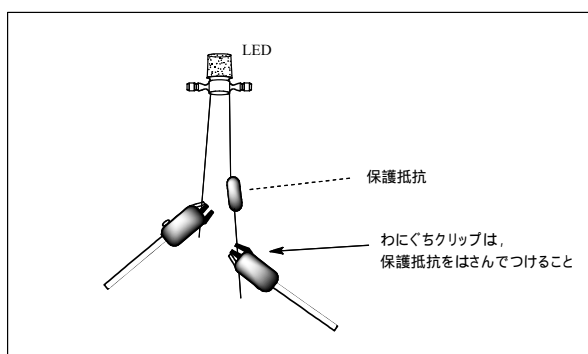
ポリピロールの膜がうまく形成されないことがある。その原因としては, 溶液濃度を間違っていたり, 電極表面が汚れている可能性が高い。その際には, 濃度の確認, 電極表面の汚れの除去, 電線への接続などの実験操作をよく確認した後に再実験する。実験を繰り返すための電極板や配付された試薬がなくなれば, 監督者に申し出ること。

### 3.2. 膜の導電性の計測

発光ダイオード(LED)など配付されている物品を使って、「試料の導電性を比較する」ため、以下の操作を行うこと。

#### <A 準備>

物質に導電性があるかどうかを判断するために、通常は、テスターと呼ばれる計器を用いる。しかし、今回は電流が流れると光る作用をもつLEDと3 Vの電源（電池2



個入り電池ボックス)を用いて導電性を確かめることにする。

LED使用上の注意： LEDと3 Vの電源電池を直接つなぐとLEDに電流が流れすぎて壊れるのでハンダ付けしてある保護抵抗を通して電池につなぐようわにぐちクリップの位置に気

をつける（左図）。LEDを点灯させるにはつなぐべき電池の正極，負極の方向がきまっている。LEDが点灯する接続の仕方を確認しておくこと。

LEDの発光は、正面から見ると明るく見え、横から見ると暗くなるので、正面から見るようにする。LEDに流れる電流が大きければLEDは明るく点灯する。流れる電流が変化するとLEDの明るさが変化することを、準備してある5個の抵抗器（10 Ωから100 kΩ）を用いて確かめる。

#### <B 導電性の確認>

電極からはがしとった3種類の電解質から合成した膜に関して導電性を調べる。異なる電解質によって作成した膜の導電性の大小をLED発光の明暗から判断する。ただし、膜は均一に生成していないので、はがしとった膜について数カ所測定して、判断する。また、合成した膜1 cmの距離について、導電性を評価してみる。LEDの明るさは電圧3 Vのとき、どの抵抗器（10 Ωから100 kΩ）に接続した場合に最も近いかで評価する。

### 3.3. 得られた導電性膜に関する実験

作成した中で最も導電性のよかった膜を与えた電解質について、新しい電極を用いて同じ条件で再度合成する。膜が形成された電極を「電極1」とする。その後、電解液に

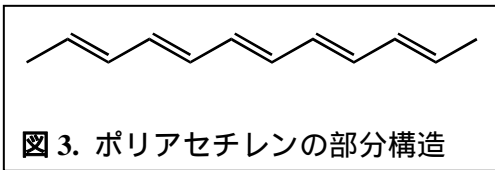
つけたまま電池の極性(+)、(-)を逆にする。そのまま、約5分間通電を続けた後、「電極1」の膜を電極からはがしとる。この際、膜はもろくなっているので、水洗も弱めに行い、キムワイプで水分を拭い取るのも注意深く行うこと。5分間放置して自然乾燥させた後、メンディングテープではがしとる。その導電性を3.2.Bと同様にして計測する。

#### 3.4. 終了時の注意

実験中廃液回収瓶に回収した使用済み溶液および残った溶液はドラフト内に備え付けの廃溶媒容器に入れる。また、すべてのガラス器具を実験終了後に洗剤で洗う。また、電極、割り箸等は、テープをはがし、分別後、所定の場所に廃棄する。廃棄については、この冊子の8頁の表を参照しなさい。

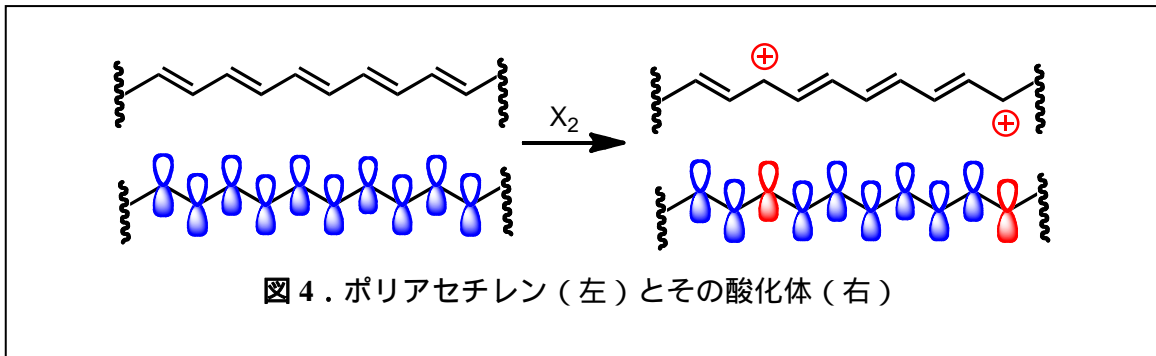
#### 4. 導電性ポリエン分子の構造と電荷の動き

ポリマー分子の導電性に大きくかかわっているのが電子共役系である。ポリアセチレン(PA)を例にして説明する。PAは図3に示すような炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に連なった構造をもつ。これをポリエン構造と呼ぶ。このポリエン構造では図4の下側の図のように電子の軌道（電子が存在する空間）が炭素原子の上下に雲のように広がっている。この電子の雲は、実際には図に示すよりも大きく広がっており、両隣



の炭素原子がもつ電子の雲と重なりあう。つまり図4左に示す青色の軌道は、電子が入っている軌道であり、電子軌道が端から端までつながっている状態になっている。しかしながら、PA

はそのままでは導電性を示さない。1977年になって、白川博士は、ヒーガー博士、マクダイアミッド博士らとの共同研究により、PAを臭素やヨウ素などのハロゲン分子と反応させると導電性を示すようになることを見いだした。ハロゲン分子( $X_2$ )は、そばにある分子から電子を引き抜きやすい性質を持つ。このため、ハロゲン分子により、PAの電子共役系から電子が引き抜かれ（PAは酸化され）、PA上に正電荷が生じる。図4右にその一例を示す。この図で、赤色で示した軌道には、電子が入っていないことを示す。この状態のPAに電圧がかかると正電荷が動き電流が流れる。これが導電性ポリマーに電流の流れる原理である。





## 後片付け

物品名	片付け
ピンセット	洗剤で洗浄後、純水置換。コンテナへ収納。
廃液用容器	廃液は各フロアの回収容器へ。瓶はそのまま実験台に置いておく
コンテナ	そのまま実験台に置いておく。
ハサミ	コンテナに収納。
定規	持ち帰り
ビーカー	ラベルはがす。洗剤で洗浄後、純水置換。逆さにしてコンテナへ収納。
ビーカー	ラベルはがす。洗剤で洗浄後、純水置換。逆さにしてコンテナへ収納。
駒込ピペット	洗剤で洗浄後、純水置換。コンテナへ収納。
ゴム帽	洗剤で洗浄後、純水置換。コンテナへ収納。
キムワイブ	そのまま実験台に置いておく。
割箸	付着したテープをはがし燃えるゴミへ。
ラベル	そのまま実験台に置いておく。
雑巾	そのまま実験台に置いておく。
ガラス棒	洗剤で洗浄後、純水置換。コンテナへ収納。
メスシリンダー	洗剤で洗浄後、純水置換。コンテナへ収納。
純水洗瓶	そのまま実験台に置いておく。
秤量皿	プラスチックゴミとする
サンプル瓶	中身はごと実験室内所定の回収袋へ。
廃液回収瓶	中身は各フロアの回収容器へ。瓶は水ですすいだから実験台に置いておく
電極	金属ゴミとする
スパチュラ	洗剤で洗浄後、純水置換。コンテナへ収納。
テープ	そのまま実験台に置いておく。
乾電池	そのまま実験台に置いておく。
電池ケース	そのまま実験台に置いておく。
LED赤	そのまま実験台に置いておく。
LED用抵抗	そのまま実験台に置いておく。
参照抵抗	そのまま実験台に置いておく。
電線	そのまま実験台に置いておく。
ピロール液	中身は各フロアの回収容器へ。瓶は水ですすいだから実験台に置いておく
アルミホイル片	金属ゴミとする
手袋	プラスチックごみ。

問題は以上である。