

全国高校化学グランプリ 2010

二次選考問題 解答例と解説

主催

日本化学会化学教育協議会

「夢・化学 -21」委員会

<<解答例と解説>>

化学の学問分野は、新しい考え方や新しい物質を作り出す力を持っていることが特徴といえる。新しい考えは今まで不可解であった現象を説明でき、新しい物質の創造に役立つ。このようにして作り出された物質は、薬となって困っている人を救ったり、美容の目的として髪を守り肌に潤いを与えたり、高分子化合物として暖い衣服になっている。電子産業にも化学の力は欠かせないのである。大型テレビ部品を眺めてみるとそのことがよくわかる。

現代は化学の力で支えられていると言っても過言ではなく、化学の人類への貢献は大きい。しかし、忘れてはならない事柄は、化学が人々に多大の害悪をも与える可能性を備えていることである。化学者の目標であるノーベル賞は、ノーベルがニトログリセリンの実用化で成した財産を基にしている。このことが化学の本質を表しているともいえる。化学を志すものは科学技術の持つ二面性を忘れてはならない。

1981年に受賞した福井謙一博士以来、約20年ぶりに日本人がノーベル化学賞を受賞した。「導電性高分子の発見と発展」で受賞された白川英樹博士である。身近な電気製品等に実際使用されている導電性高分子を発見したのが受賞理由であり、多くの人々にわかりやすい内容であった。そこで、この受賞理由になっている実際の高分子の合成と物性に関して、理解を深めるのが今回の試験の1つの目的である。

白川英樹博士受賞10周年を迎えるにあたり、我が国の誇る基礎・応用化学である導電性高分子の合成と機能に関して、参加者の化学的洞察力を問う内容である。この機会に理論・合成・応用と化学の本質に触れて貰えれば幸いである。

(I) 実験の背景に関して、以下の問いに答えなさい。

問 1. 導電性ポリマー膜について、導電性が高いことの応用例と、ポリマー変形による光吸収変化の応用例を、それぞれ3つずつ考案しなさい。

<解答例>

【導電性が高いことの応用】

有機物質による電子部品（導電体+半導体+絶縁体といろいろな形態を作れる）、エレクトロルミネセント素子部品(同じ)、自動車や携帯電話用電池(同じ)、写真フィルム、ホコリの付着を減らす写真フィルムや静電気防止塗料、ガソリンスタンドの静電気防止ホース、電波を通さない透明フィルム（導電体）、タッチパネル

【変形による光吸収変化の応用】

化学センサー（特定の化学物質と結びつくようにポリマーを化学修飾しておく）、pH 計(pH 応答性をもつようにポリマーを化学修飾しておく)、応力により透明・不透明がスイッチするめがね、位置センサー（押したら色変化）、ねじれセンサー(伸びたら色変化)、フォトレジスト（構造を変化させると光の透過率が変わる）

<解説>「考案しなさい」とは、なじみのない問いであったかも知れないが、原理を理解して自由な発想を期待したからである。なお、これらの内容は直前の講義で解説したものである。たとえば、変形によるポリマー色変化については、後で述べる電子共役系が切断されることにより発生する変化であることを解説した。

問 2. 問題冊子7頁の4項「導電性ポリエン分子の構造と電荷の動き」中の白川英樹博士の開発した導電性ポリアセチレンの説明に基づき、この実験で合成する膜が導電性を示す理由を簡潔に記述しなさい。

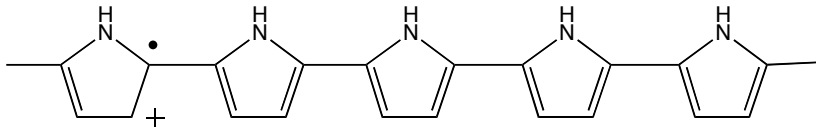
<解答例>ポリピロールもポリアセチレンと同様に、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が交互に連なったポリエン構造をもち、電子共役系がつくられている。ポリピロールを電解重合により合成するときに、ポリピロールの電子共役系から電極へと電子が奪われ（酸化され）、電解質の陰イオンを対イオンとして取り込みながら、ポリピロールは正電荷を持つようになる。この正電荷がポリエン構造の電子共役系の上を動くため、ポリピロール膜は導電性を示すようになる。

<解説>今回の実験では、ピロールの重合が陽極で進行（問3参照）し、 π 共役系のポリピロールを生成する。それと同時に生成したポリピロールが陽極で酸化され、正電荷を生じて、電解質の陰イオンを捉えて安定化する。つまり、白川博士らの行ったハロゲンによる p-ドーピングを電極反応で行っている。なお、導電性高分子に対し、電子受容体（酸化剤）または電子供与体（還元剤）を添加して電荷移動を起こし、導電性を発現させることをドーピングという。ポリマーを酸化して行うことを p-ドーピングといい、還元して行う場合には n-ドーピングという。

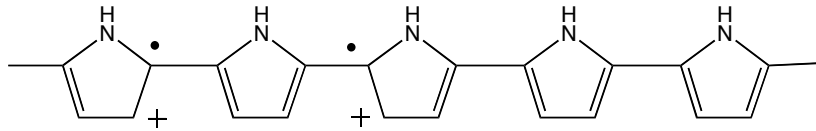
今回の実験では、二種類の酸化反応が起きていることを認識しておくことがポイントである。解答では、ポリピロールが電子共役系であること。それに加え、電極でポリピロール自体の酸化反応が進行し、生じた正電荷が電解質の陰イオンにより安定化され、正電荷を持つポリピロールができることを記述し

て欲しい。以下に、ポリピロールの酸化による正電荷を含む π 共役系の生成の様子を示す。

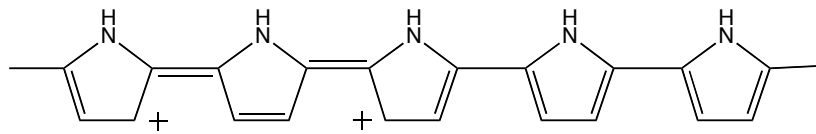
(1) π 結合 (2 電子) から 1 電子を奪い、正電荷とラジカルが生成する。



(2) もう一カ所 π 結合 (2 電子) から 1 電子を奪い、正電荷とラジカルが生成する。



(3) 不安定なラジカルは結合して π 結合を形成する。



問 3. 実験で行う電極酸化について以下の(1)~(3)に答えなさい。

(1) 2 分子のピロールが結合する電気化学的反応を下に示す。同様の反応が繰り返し起こり、ポリピロールが生成する。下の枠内に適切な語句、記号等を書き込みなさい。

<解答例>

A	陽	B	2H^+	C	2e^-
D	陰	E	H_2	F	2OH^-

<解説>問 2 の解説で示したように、まずピロールが酸化され、ポリピロールとなることを問題にしている。この電極反応の詳細は、複雑かもしれないが、化学式で書くと、極めて単純である。陽極でピロールが酸化されピロール同士が結合し、陰極では、水素が発生する。

(2) 上記 (1) の反応に関連して、実際に自分が行った実験 (SDBS を用いた場合) で、電極上でどのような変化を観察したか、またその変化が起きた理由について、簡潔に記しなさい。

<解答例>

陽極：電極表面が徐々に黒ずみ、膜が形成された。ピロールの酸化によってポリピロールが合成されて膜となり、それが光を吸収するため。

陰極：電極表面で気泡が発生した。水が還元されて水素の気体が発生したため。

<解説>問 3 の(1)での解答を実際どのように観察したかを聞いている。気泡の発生は、水素を直ぐに連想させるはずである。

(3) 電解重合において電極上に生成するポリマーの上にさらにポリマーが生成し、膜となるのは、何のどのような性質に基づくのか 30 字以内で説明しなさい。

<解答例>生成したポリピロールが電極で酸化され導電性を有するから。

<解説>ポリピロールは、絶縁体であるが、それが電極上で酸化され正電荷を持ち、導電性ポリマーとなる。繰り返しになっているが、今回の実験のポイントである。

(II) 「3. 実験」に関連した以下の問いに答えなさい。

問 4. 本実験では、導電性ポリマー膜の合成において、3 種類の電解質の効果を比較する。正しい比較をするために、実験条件において一定にすべきことを 5 つ記述しなさい。問題冊子に記載されていることを含めてよい。

<解答例>

- ・濃度（ピロール及び電解質）を電解液の間で一定に保つ
- ・電極の材質
- ・電極間の距離
- ・印加電圧
- ・通電時間

そのほか、電解液の温度（反応温度）

問 5. 実験で用いた電解液を何をどれだけ用いて、どのように調製したか下に簡潔に記述しなさい。

<解答例>

SDBS を含む電解液の調製：

SDBS 0.15 g を 0.05 mol/L ピロール水溶液 43 mL に溶解する。

SPTS を含む電解液の調製：

SPTS 0.15 g をビーカーに移し、0.05 mol/L ピロール水溶液 77 mL に溶解。

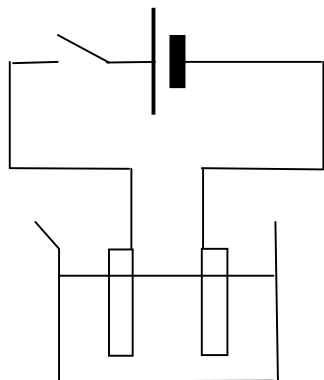
SBS を含む電解液の調製：

SBS 0.15 g をビーカーに移し、0.05 mol/L ピロール水溶液 83 mL に溶解。

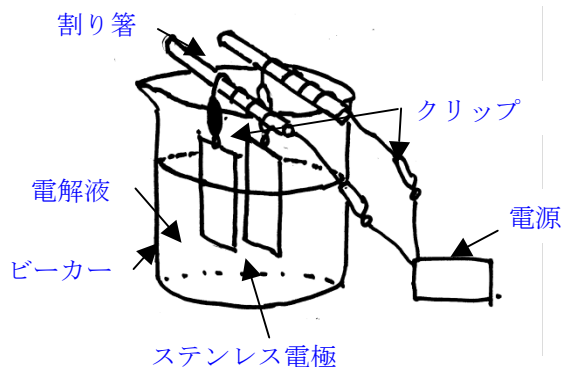
<解説>非常に簡単なモル計算である。溶解するのにピロール水溶液を用いるのがポイントとなる。あとは、モルの計算のみである。

問6. 自分が実際に行った電解重合の実験、及び導電性を確かめる実験での配線図を記しなさい。また、これらの実験装置を組むうえで、注意した点、工夫したことがあれば、記しなさい（図を用いてもよい）。<解答例>

電解重合



配線略図



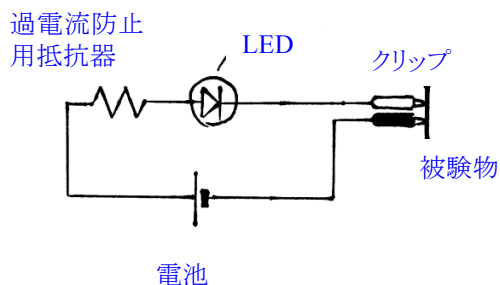
より具体的な配線図 (どちらも可)

工夫した点の例

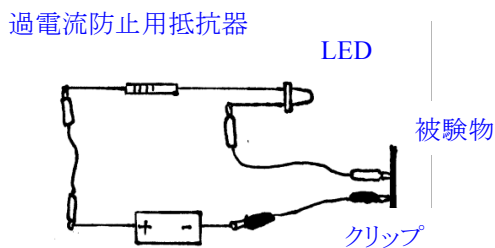
まず、3つの電解液を調製し、電解槽を3つ用意して、並列で電源に接続。同時に電解することで通電時間や温度変化が同じになるようにした。

一本の割り箸に二つのクリップをテープで固定し、電極間距離がどの電解でも同じになるようにした。

導電性確認



電池



電池ケース

(どちらも可)

工夫した点の例

隣り合う2本の抵抗器を並列にし、その合成抵抗値を使うことにより、膜の抵抗値の評価範囲を少しでも狭くするようにした。

2本のクリップを割り箸の小片を挟んでテープで固定し、膜の抵抗値を図るためのプローブとした。これにより測定電極間の距離を一定に保った。

膜の幅が抵抗値に影響する恐れがあると考え、膜幅を最小のものに揃えた。

実行したことではないが、2個のLEDが配付されていれば、LEDの輝度を直接比較することによって、より確かな導電性の評価ができる。

<解説>解答として、期待したのは、電解重合において並列に3つの電解を同時に行う受験者がでることであった。

問7. 実験 3.1 及び 3.2 の結果を、下表に、分かりやすくまとめなさい。

<解答例>

電解質	電解条件	観察したこと等、特記事項	導電性の比較	明るさの近い抵抗値
SDBS	<ul style="list-style-type: none"> 電解液：0.01mol/L SDBS, 0.05mol/L ピロール水溶液、69ml 電極：ステンレス板（作用極、対極とも）、電極間距離約13mm 印加電圧DC3V(単3、2本) 通電時間15分 電解中の液温 25℃ 	<ul style="list-style-type: none"> 通電開始1分、電池の正極に接続した電極表面に膜の生成観察 2分頃から電池の負極に接続した電極表面に微細な気泡発生(付着) 通電終了後、正極に接続した電極に光沢のある一様な黒膜を観察 	LEDの輝度からSDBSが最も導電性の高い膜を生成	1cm間隔のプロローブで測定 1kオームと10kオームの間、1kオームに近い
SPTS	<ul style="list-style-type: none"> 電解液：0.01mol/L SPTS, 0.05mol/L ピロール水溶液、67ml 電極：ステンレス板（作用極、対極とも）、電極間距離約12mm 印加電圧DC3V(単3、2本) 通電時間15分 電解中の液温 25℃ 	<ul style="list-style-type: none"> 通電開始2分頃、電池の正極に接続した電極表面に膜の生成観察 1分頃から電池の負極に接続した電極表面で気泡多数発生 通電終了後、正極に接続した電極に光沢のある一様な黒膜を観察 	2番目に導電性が高い膜を生成	1cm間隔のプロローブで測定 10kオームと100kオームの間、100kオームに近い
SBS	<ul style="list-style-type: none"> 電解液：0.01mol/L SBS, 0.05mol/L ピロール水溶液、68ml 電極：ステンレス板（作用極、対極とも）、電極間距離約11mm 印加電圧DC3V(単3、2本) 通電時間15分 電解中の液温 25℃ 	<ul style="list-style-type: none"> 通電開始2分頃電池の正極に接続した電極表面に局部的に膜の生成始まる 1分頃から電池の負極に接続した電極表面で気泡発生 通電終了後、正極に接続した電極に光沢のないむらのある黒膜を観察 	導電性は最低	1cm間隔のプロローブで測定 100kオームより大（あるいはほぼ同じ）

問 8. 問 6 において、3 種類の電解質を用いたときに、それぞれ生成した薄膜の導電性に差がでくる理由を考えてみよう。3 種類の電解質の分子構造で異なる点を挙げ、それがそれぞれの電解質分子のどのような特徴となるか。この特徴が、導電性の大小にどのように関わるかを考えなさい。

<解答例>

【構造の異なる点、特徴】

ベンゼンスルホン酸ナトリウムと他の電解質を比較すると、明らかに異なるのは、ベンゼン環上のアルキル基の有無と、そのアルキル基の長さである。アルキル基の長短は、疎水性に影響を及ぼす。長い方が、疎水性が強い。

【導電性の差となる理由】

導電性は、ベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた場合が一番低い。ついで *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムであり、一番導電性の良いのは、4-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。一つの考え方として、4-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは、長鎖アルキル基によって生成するポリマーにその疎水性のため取り込まれやすくなるため、と考えることができる。

<解説>導電性高分子の導電性は、電荷移動の担い手でキャリアと呼ばれるもの（ここでは正電荷と呼んでいるものなど）の量や密度、動きやすさなどに影響される。また、高分子の長さやコンホメーション（結合の回転によって生じる分子の空間形態）、高分子間の相互作用やモルホロジー（高分子の凝集の仕方によって生じる構造形態）、膜厚などとも密接に関連している。今回の電解重合は、ピロールの重合と生成したポリピロールの酸化の二つの反応が進行する複雑な系であり、電解質の違いは、これら全てに影響を与える可能性がある。今回の実験では、おそらく解答例に書いた通り 4-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いたときに最も導電性が良かったであろう。一方で、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウムを用いたときに最も良い導電性を示したとの論文も報告されている。すなわち、実験条件によって結果も変わり、電解質の違いが与える影響も一様ではない。今回の実験では、時間と装置・器具の制約に加え、導電性以外の膜の評価も行っておらず、実際に、導電性に与える影響を正しく評価するには、様々な因子を考えたいので、条件の異なる多くの実験を行い考察・検証する必要がある。しかしながら、ある実験結果に対して、論理的思考のもとに考察し仮説をたてることは重要である。そこで本問では、電解質の分子構造の異なる点に着目したとき、得られた実験結果に対して論理的にどのような解釈が可能かについて問うことにした。

構造の異なる点は、アルキル基の置換とそのアルキル基の長さが違うということである。このアルキル基の疎水性を解答として求めることにした。二つ目の設問は、その構造の差がどのように影響を与えるのかということ考察して貰うことにした。理由としては、様々なことが考えられるが、一つの可能性として上記のような答えを挙げておく。

なお、先にも述べたように、多くの場合、実験結果に影響を与える因子は複数あり、それらが複雑に関連している。ひとつの実験結果だけから結論づけることなく、いつでも様々な角度から検証するという姿勢を身につけてほしい。

問 9. 「実験 3.3. 得られた導電性膜に関する実験」において最終的に得られた膜の導電性の結果を書きなさい。なぜ、試料にそのような変化がおこったか、その理由を書きなさい。

＜解答例＞3.1 の実験で得られた膜と比べて、導電性は低かった。これは、電池の極性を逆にすることによって、酸化されて正電荷を持っていたポリピロールが還元され、正電荷の量が減る（正電荷がなくなる）ためである。

＜解説＞脱ドーピングである。電極を反対にすることで、正電荷が還元され、「未酸化ポリピロール」となる。

問 10. 下の余白に、実験 3 で合成し剥がしとった膜を、簡単な説明（電解質等）と共に貼付けなさい。

（解答例略）

4 枚の膜を貼付し、電解時に添加した電解質名を記載。

受験生にとっては、予想外の問題であったかと思う。ただ、充分皆さんの消化可能範囲の実験であったかと思う。出題者としては、このグランプリにおいて、この実験ぐらい自由な発想で、柔軟な対応をするということも大切ではないか、と改めて問いたかった。