

大阪大学理学部 化学科 一日体験入学

「身の回りを化学の目で見れば」

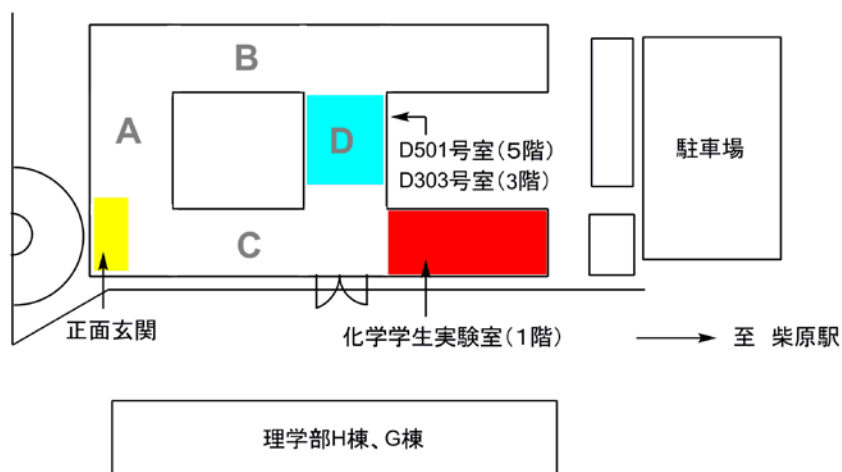
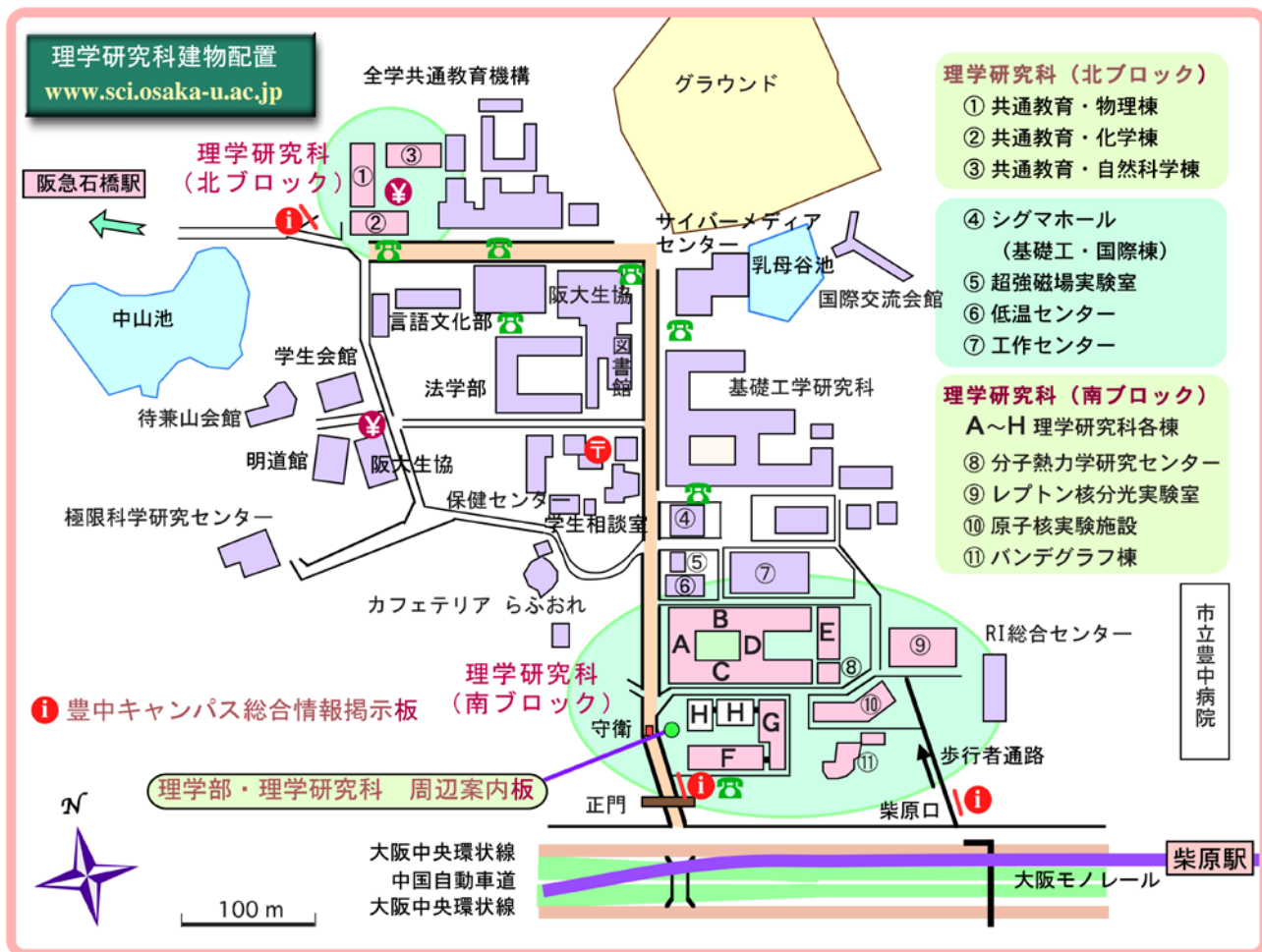
日時: 2010年7月31日(土) 10時～17時

会場: 大阪大学理学部化学科

主催: 大阪大学理学部化学科, 日本学術振興会

共催: 大阪大学総合学術博物館, 日本化学会

豊中キャンパス地図



スケジュール

9 : 30～10 : 00	受付・集合（理学部正面玄関） D501 大講義室へ移動
10 : 00～10 : 30	大阪大学理学部化学科の紹介 井上 正志 教授
10 : 30～11 : 20	講演「日常生活の中での高分子」 佐藤 尚弘 教授
11 : 20～11 : 40	午後の実験の説明・班分け、担当の先生との対話
11 : 40～13 : 00	昼食・休憩 c 棟 1 階化学学生実験室または指定の場所に移動
13 : 00～14 : 30	体験実験 1（13 : 00 までに指定の実験台に集合）
14 : 30～14 : 50	休憩・移動
14 : 50～16 : 20	体験実験 2
16 : 20～16 : 25	D303 講義室に移動
16 : 25～17 : 00	アンケートに記入・懇談（D303 講義室）
17 : 00	解散

大阪大学理学部化学科の紹介

大阪大学理学部化学科長 井上 正志 教授

(高分子科学専攻高分子物理化学研究室)

配布資料「大阪大学 理学部紹介 2011」もご覧下さい。



豊中キャンパス正面入口
背後の理学研究科棟



理学部化学科ビルディング

講演

日常生活の中での高分子

高分子科学専攻高分子集合体科学研究室 佐藤 尚弘 教授

1 はじめに

高分子とは、何千何万という多数の原子が化学結合でつながった巨大な分子のことである。そのような分子が実在することが化学の分野で認められてから、まだ80年ほどしか経過していない。いま身の回りを見渡してみれば、高分子材料でできた製品で溢れており、この「高分子」という概念が、如何に迅速にかつ多大な影響を我々の生活にもたらしたかを改めて感じずにはいられない。例として自動車を考えよう（図1）。まず車体では、ホイールカバー、ドアミラー、ドアハンドル、ヘッドライト、タイヤ、ブレーキパッド、モーター部品、冷却水リザーバータンクなど、また内装では、エアフィルター、エアバック、スピーカーコーン、アクセルペダル、フロアマット、シート、ドア内装材、シートベルト、スイッチ類、カーナビ表示と、いたるところに高分子材料が利用されており、高分子なしには車は考えられない。さらに、従来金属で作られていた部品も、どんどん高分子材料で置き換えられてきている。これは、高分子が金属に比べて軽く、そのため燃費を稼ぐのに有利なためである。

本稿では、高分子材料がどのように利用されているかについて紹介した後に、様々な応用を可能にしている高分子材料の持つ特性が何に起因しているかについて説明する。



図1. 高分子材料がふんだんに利用されている自動車

2 繊維と阪大理学部

我々人類は、木綿、絹、羊毛などの天然繊維を、高分子であるという認識を持たないまま、大昔から衣料用に利用してきた。

「高分子説」が化学者に認められた1930年以降、有名なカローザスのナイロンなど、合成繊維が数多く発明されてきた。1930年当時、繊維業は日本の主力産業であり、大阪はその繊維産業の中心地であった。そして新しい合成繊維の出現は、当時の繊維企業には重大な関心事であった。

大阪帝国大学は、ちょうどそのような時期に創立しており、繊維科学研究所が繊維



図2. 大阪帝国大学理学部の建物

企業の寄付により創立間もない大阪大学理学部に設立されたのは、そのような事情に基づいていたと思われる。図2に、当時中之島にあった理学部の写真を掲げる。この理学部の右手奥に繊維科学研究所の建物が増設され、高分子研究が阪大で開始された。その後、理学部化学科内に高分子関連の講座ができ、1959年には高分子学科の新設につながった。昨

年度は、高分子学科（現在の大学院高分子科学専攻）ができて 50 周年目に当る。また、その母体である繊維科学研究所（現在の高分子研究所）が創設されて 75 年になり、さらに加えて、高分子学科の創設に尽力された村橋俊介名誉教授が 101 歳の天寿を全うされたのも 2009 年 1 月と、阪大理学部の高分子研究においてまさに節目の年となった。

話を、繊維の応用に戻そう。石油から作られるナイロンやポリエステルなどの合成繊維の登場は、衣服を安価にし、昔は破れた着物に継ぎ接ぎしながら着続けていたのが今では懐かしい。また、高強度・高弾性率繊維と呼ばれるアラミド繊維や炭素繊維の発明は、繊維材料の新しい用途を開発した。ゴルフクラブ、スキー用品、スノーボード、釣竿から防弾チョッキ、飛行機の機体に至るまで、軽くてじょうぶというその特性が遺憾なく発揮された製品が次々と開発されてきた。

図 3 は、明石海峡大橋の写真である。この世界最長の釣橋を支えているケーブルは、高強度亜鉛メッキ鋼線（直径 5.23mm）を 36,830 本束ねたものが利用されている。もしも、この明石海峡大橋よりもずっと長い釣橋、たとえばヨーロッパとアフリカ大陸をつなぐためにジブラルタル海峡に架ける釣橋を建設するならば、明石海峡大橋に使われている金属製のケーブルは利用できないことがわかっている。密度が高すぎて、長くすると自重で切れてしまうのである。金属製ケーブルに代わる候補として考えられているのが、やはり高分子製の超強力繊維である。



図 3. 明石海峡大橋

3 しなやかな高分子材料

前節では、高分子材料の丈夫さを強調したが、丈夫さだけが高分子材料の特徴ではない。逆の極端な例として、ゴムを取り上げよう。ゴムは、高分子に化学的な架橋反応を施した分子状の網目でできている。ゴムと一言でいっても、柔らかい輪ゴムやゴムボールから靴底の材料やエボナイトと呼ばれる硬い素材まで、幅広い力学的物性を持っている。丈夫さとしなやかさを兼ね揃えているところに、高分子材料が幅広い用途を持つ理由がある。その原因については後に述べる。

ゴムの主要な用途に、車のタイヤがある。車のタイヤは、ブレーキをかけたときに大きな摩擦力が生じて車を迅速に停止させる必要があるとともに、走行中には転がり摩擦をできるだけ少なくして、車の燃費を稼ぐという要求もある。両者は、一見相矛盾する要求のように思えるが、各メーカーは、タイヤの力学物性を細かくコントロールして、これらの要求に答えるべく努力を重ねている。

現在の車のタイヤは、ほとんどが石油から作られる合成ゴムでできているが、飛行機のタイヤにはいまだに天然ゴムが利用されているそうである。飛行機のタイヤには、着陸時に非常な衝撃がかかるが、その強い衝撃を吸収しながらパンクしない力学強度が必要で、その性能を合成ゴムではいまだに出せないとのこと。天然ゴムと化学的にはほとんど同一である合成ポリイソプレンには、まだ何か足りない。天然ゴムに含まれる極微量のタンパク質が、その力学的性質に影響を与えているのではないかとされているが、詳細はい

まだに不明である。

ゴムと同じように、架橋高分子として利用されているものとして高分子吸水剤がある。子育ての際に、この高分子吸水剤でできた紙おむつは非常に便利である。この材料が大量の水を吸収できるのは、ゴムが大変形できるのと同じ起源を持つ。これについても次節で述べる。

4 高分子鎖の形について

先に述べたように、高分子とは非常に多数の原子が化学結合してできており、その高分子鎖の分子構造は非常に複雑である。「高分子説」が化学者の間で中々認められなかったのも、この複雑さに原因の一つがあった。ここでは、高分子鎖の形についてごく簡単に説明し、高分子材料の持つ多様な物性の起源について考察したい。

図 4(a)には、低分子である n -ブタンの分子を示す。グレーの玉が炭素原子、白玉が水素原子を表す。炭素原子と炭素原子をつなぐ単結合回りには回転ができる。図中の白の矢印の方向からこのブタン分子を眺めると、図 4(b)のように見え、2 番目と 3 番目の炭素原子間の結合回りで回転が起こると、末端の炭素原子は図中の細い矢印に従って位置を変える。実際には、この結合回りの回転は（立体障害により）自由には起これず、図 4(b)に示した配置、およびそれから左右に 120° 回転した状態のみが安定に存在できる。すなわち、 n -ブタン分子は 3 種類の異なった形（回転状態）をとることができる（両端の結合周りの回転によってメチル基の水素原子の配置が変化するが、いまはこの水素原子位置については考えない）。

図 4(c)は、 n -ブタンの主鎖を伸ばしてできるポリエチレン分子である。 n -ブタン分子と同様に、主鎖の結合回りの回転によって、ポリエチレン分子も異なった形（回転状態）をとることができる。一つの結合当り 3 種類の回転状態があるので、たとえば主鎖結合数（両末端を除く）が 100 のポリエチレン分子の場合、 $3^{100} = 5 \times 10^{47}$ の異なった回転状態が存在することになり、一般にその形は非常に複雑になる。

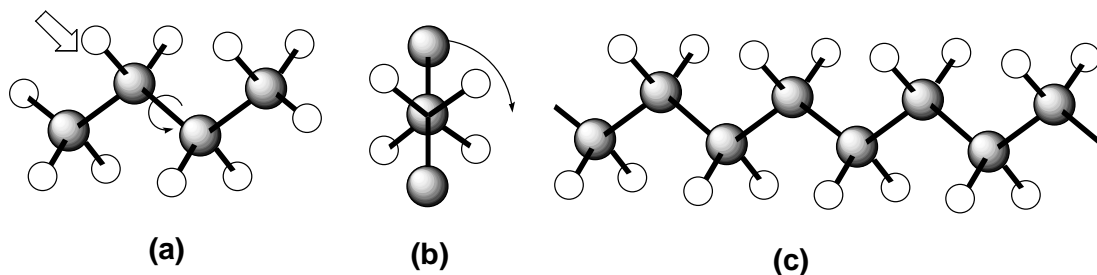


図 4. n -ブタン分子とポリエチレン分子の模式図

図 5 には、主鎖結合が任意の方向に規則性なく向けるとした自由連結鎖モデルを示す。ポリエチレンを代表とする屈曲性高分子と呼ばれる高分子は、一般にこのようなランダムコイルと呼ばれる不規則な分子構造をとる。このランダムコイルの平均的な分子サイズを表すのに、図 5 に矢印で示した両末端間ベクトル \mathbf{R} の二乗平均量である二乗平均両末端間距離 $\langle R^2 \rangle$ が利用される。自由連結鎖モデルでは、この $\langle R^2 \rangle$ の平方根は

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = b\sqrt{N}$$



図5. ランダムコイルの両末端間ベクトル

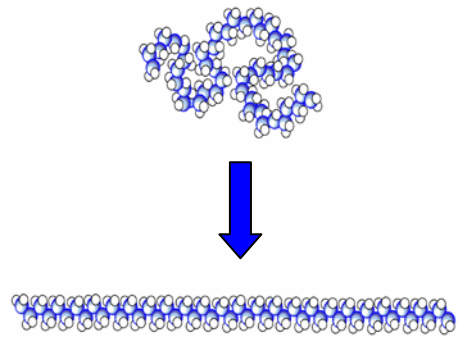


図6. ランダムコイルと伸びきり鎖

で与えられる。ここで、 b は結合長、 N は結合数である。他方、伸びきり鎖の場合の両末端間距離は

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = bN$$

と書ける（ただし、 b は結合ベクトルの伸びきり方向への投影長）。したがって、ランダムコイルから伸びきり鎖への変形により、 $N = 100$ の場合には 10 倍伸張し、 $N = 10,000$ の場合には 100 倍伸張できることになる。

ゴムは、このような屈曲性高分子が網目鎖の単位となっている。図7に示すような網目鎖を外力により引き伸ばすと、単位網目鎖の結合数 N が大きいほど大変形が可能となる。輪ゴムやゴムボールでは、架橋密度が低く、単位網目鎖の結合数が多いので、柔軟に変形できるのである。また、高分子吸水剤の場合も、網目鎖の大変形により網目内に大量の水を内包できるわけである。高分子材料のしなやかさは、屈曲性高分子の複雑な鎖の形（ランダムコイル）に起因している。

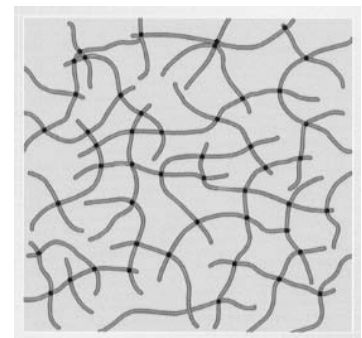


図7. 高分子網目鎖

他方、高強度繊維の場合には、強い外力に抗して変形しないことが要求されるため、ランダムコイル状態は不利である。そこで、高強度繊維は初めから伸びきり鎖状態の高分子鎖を集めて繊維にする必要がある。実際には、ランダムコイル状態の高分子鎖を伸びきり状態にすることは容易ではない。しかしながら、高分子の中には、溶液に溶かして少し濃度を上げると、自発的に配向する高分子が存在する。これを液晶性高分子と呼ぶ。アラミド繊維は液晶性高分子の代表例であり、図8に示すように液晶溶液から紡糸をすると、非常に向きの揃った伸びきり鎖の束からなる繊維を作ることができる。このような繊維の製法を液晶紡糸法という。

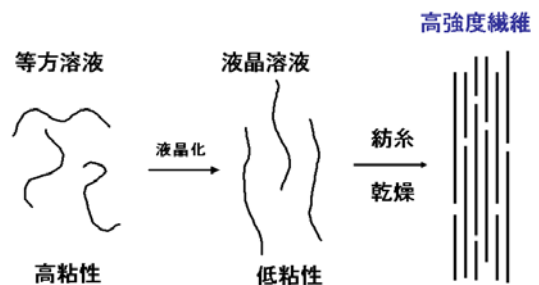


図8. 液晶紡糸法

防弾チョッキ用の繊維は、この製法によって製造されている。一旦伸びきり鎖の状態になれば、高分子は強い共有結合によってできているので、外力に対して金属にも匹敵する高い弾性力を生み出すことができる。

化学実験を行う前に

化学実験では火災（引火、発火、爆発）の原因となる危険物や酸・塩基などの劇・毒物、高温、低温、放射線など取扱いを間違えてしまうと事故につながるものが沢山あります。しかし、このような化学実験も専門的な知識を持って、適切な設備・装置・器具・保護具を用いて定められた手順に従えば、安全に楽しく行うことができます。

安全に実験するためには、予め実験内容を良く理解し、定められた方法や手順に従うことが必要です。

午後から行う化学実験のために以下をよく読んで、楽しい化学実験を体験しましょう。

1. 昼休みや休憩時間を利用してテキストの自分のテーマのページを良く読んでおいて下さい。（全てを理解できなくても、流れをつかむことが大切です。）
2. 髪の毛の長い人は後ろで束ね、コンタクトレンズの人は眼鏡に替えておきましょう。また安全な服装を心がけましょう。
3. 実験前には担当の先生の説明・注意を良く聞き安全な実験となるよう心がけましょう。（白衣の着用は先生の指示に従ってください。）
4. 実験中は保護眼鏡をかけましょう。（眼鏡の上からもかけられます。）
5. 実験中も先生の話をよく聞き、分からないことがあったら積極的に質問しましょう。よくわからないまま操作することは大変危険です。

もし、万が一怪我や火傷をしたら・・・

すぐに担当の先生を呼んで指示に従ってください。できるだけ早い応急処置が被害を最小限にします。

火傷をした場合はすぐに水道水などで冷やしてください。

試薬が手についたり、目に入ってしまった時は、すぐに大量の水道水（流水）で洗い流してください。（最低でも15分くらいは洗います。）

大阪大学理学部化学科
一日体験入学
「身の回りを化学の目で見れば」



体験実験テーマ

1. 「試験管でできる炎色反応」 12
担当：冬広 明先生（化学専攻無機化学研究室）
2. 「家でもできる化学実験」 14
担当：岡村 高明先生（高分子科学専攻高分子反応化学研究室）
3. 「水+高分子=?」 16
担当：橋爪 章仁先生（高分子科学専攻高分子集合体科学研究室）
4. 「細胞から DNA を抽出しよう！」 18
担当：野尻 正樹先生（化学専攻生物無機化学研究室）
5. 「夜の顔は別の顔—紫外線で光る錯体」 20
担当：佃 俊明先生、井頭 麻子先生（化学専攻錯体化学研究室）
6. 「導電性プラスチック」 22
担当：浦川 理先生（高分子科学専攻高分子物理化学研究室）
7. 「太陽電池でエコを体験しよう」 24
担当：小川琢治先生・田中啓文先生・田中大輔先生（化学専攻物性有機化学研究室）
8. 「赤外分光器を用いた肌の潤い測定」 26
担当：大濱 光央先生（技術部分析測定室）
9. 「放射線を体験してみよう・身近な放射線」 28
担当：高橋 成人先生（化学専攻放射化学研究室）
10. 「かおりのあるエステルの合成」 30
担当：松森 信明先生・土川 博史先生（生体分子化学研究室）

1. 試験管でできる炎色反応

炎色反応ってご存じですか？

見たことがある方も多いかもしれません。食塩 (NaCl) の溶液を金属の針につけて炎であぶると、黄色のきれいな色が見えるやつです。その黄色は高速道路のトンネルの中の照明の色と同じもので、ナトリウム (Na) が大きなエネルギーをもらって光っているものです。食塩を他の塩に替えるとまた違った色になります。

リアカー (リチウム (Li) 赤)

無き (ナトリウム (Na) 黄)

K村 (カリウム (K) 紫)

.....

とだけ覚えさせられて化学が嫌いになりかけている方も多いようです。何色かを覚えることはさほど重要なことではないので、嫌いになりかけている方は教科書でも実験でもおもしろいと思ったところから楽しみましょう。

【今日やる実験】

今日は塩を炎であぶって色を出すのではなく、試験管の中で化学反応のエネルギーをもらって色を出す実験をします。

【使う薬品】

★塩素酸カリウム (KClO_3) : 花火に使う酸化剤・・・というか、花火自体が炎色反応です。

★硫黄 (S) : 塩素酸カリウムで酸化されて (SO_2) を出し、その時にエネルギーを発生します。 SO_2 は石油コンビナートから出る有毒ガスで公害を引き起こしてきました。それは原油に硫黄分が含まれているためで、最近では煙突で排出する前に処理をします。だから今日の実験はドラフトの所で行ないます。



◆◆◆喘息や喉が弱い人は吸わないように！！◆◆◆

★種々の塩：もちろん花火の発色のネタで、上2つの薬品の化学反応のエネルギーをもって光ります。

【実験のやり方】

塩素酸カリウム5 g と色のネタである塩1 g をよく混ぜて乾いた試験管の中に入れます。それをバーナーでゆっくり加熱し溶融させます。その溶融液に硫黄を少量ずつ放り込みます。

【本にのっている炎色反応の色】

リチウム	紅		
ナトリウム	黄		
カリウム	淡赤紫	カルシウム	橙
ルビジウム	濃紅	ストロンチウム	真紅
セシウム	青	バリウム	薄緑

【実際に行ったネタの薬品と炎色反応の色をメモしておきましょう】

●いつか今日の実験を思い出して観察しましょう

今日光った色は「単色光」とよばれ、太陽の光（＝連続光）と異なります。単色光の明かりしかない世界では「物体の色」というものは存在しません。試しにトンネルの中のナトリウムランプの光で着ている服の色を見てみましょう。白黒映画（?!）というか濃淡しか分からないはずです。その時車内灯（＝電球だからちょっと赤っぽい連続光）が点いていると邪魔になって分かり難いかもしれません。ただし蛍光塗料の入った服や車の表示板（緑の蛍光塗料が塗ってある）などは別で、単色光に当たって蛍光を発し色が見えます。

今年も花火のシーズンがやってきました。みなさんも1度や2度どこかに花火を見に行く機会があると思います。その時、花火の色は「化学」なんだと思っ出してくださいね。

（無機化学研究室 冬広 明）

2. 家でもできる化学実験

【はじめに】

化学実験といえば学校の実験室でやるものと考えがちですが、その気になって家の中を見渡すと洗剤や調味料には化学薬品として十分使えるものがあります。例えばカビ取り剤は次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) と水酸化ナトリウム (NaOH) の水溶液に界面活性剤を加えたものです。トイレの酸性洗剤 (例えばサンポール) と混ぜると



となり塩素ガスが発生し、換気の悪い風呂場などでは大変危険で、注意書きに「混ぜるな危険」と書いてあるのはこのためです。家にあるものの成分について化学の知識があるとこのような危険を侵すことなく安全にしかも有効に利用することができます。今回は一般家庭にあるもので簡単な実験を試みましょう。

【一瞬で消える】

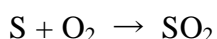
この実験は身の回りの酸化剤、還元剤を用いた実験です。皆さんがよく知っているヨウ素でんぷん反応を使って目に見えるようにしました。

準備するもの：片栗粉 (でんぷん)、マッチ棒、竹串、ふた付きのガラス瓶、ヨードチンキ (またはイソジン)、ハイポ (チオ硫酸ナトリウム、金魚を飼うときのカルキ抜きに使います)、糸

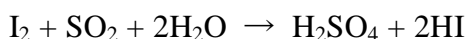
1. ふた付きのガラス瓶に水約 20 mL と片栗粉を混ぜてヨードチンキを数滴滴下し、青色の溶液とする。
2. マッチ棒 3 本を束ね竹串に糸で固定する。
3. 瓶の上にふたを (すき間ができるように) 置く。マッチに点火し素早く瓶のすき間から入れ、瓶の中で燃焼させる。
4. 中の気体を逃がさないようにマッチを除いた後、素早くふたを閉める。
5. 瓶を振ると青色が消える。
6. マッチ棒を燃やす代わりにハイポの水溶液を加えて色の変化をみる。

何が起きているのか？

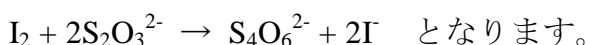
マッチの中には硫黄が入っていて、これを燃焼させると 2 酸化硫黄が生じます。



これが水に溶解すると H_2SO_3 となりヨウ素を還元します。I₂ になれば色は無色です。



またチオ硫酸ナトリウムを加えた場合は



【炎色反応で塩素を検出】

塩素を含むプラスチックや樹脂は燃やすとダイオキシンを発生する可能性があり、環境

への影響を考え、塩素を含まない代替の材料が使われるようになってきています。身の回りで塩素を含むプラスチック製品はどれだけあるか炎色反応 (Beilstein テスト) で調べてみましょう。

準備するもの：銅線、ガスバーナー (ガスコンロ)、ラップ (サランラップ、ポリラップなど)、PET ボトル、発泡スチロール、ポリ袋、その他プラスチック製品

1. 銅線をバーナーで加熱する。
2. 熱いままプラスチックのサンプルに軽くつける。
3. 再びバーナーの炎の中に入れる。
4. 青緑色の炎ができれば塩素の存在を示す。

何が起きているのか？

銅はバーナーで加熱した位では気化しません (b.p. 2595 °C)。ところが塩素を含む化合物と高温で反応させると一部が塩化物となり気化しやすくなり (CuCl: b.p. 1366 °C) 炎色反応が観測されます。ここで注意しおかないといけないことは、炎色反応はあくまで銅の色で塩素の炎色反応ではないということです。

【十円玉をきれいにしよう】

きれいな十円玉もしばらく置いておくと茶色になってしまいます。これは表面が酸化されてしまうことによります。ほとんどの場合は酸化銅は表面だけで磨けばすぐにきれいな銅色になります。酸に浸けると錆はとれますが、今回は調味料を使って十円玉をきれいにしてみましょう。

準備するもの：錆びた十円玉、シャーレ (ビーカーやガラスコップ、皿などでもよい)、食塩、旨味調味料 (味の素)、醤油、万能 (pH) 試験紙

1. 十円玉をシャーレにとり食塩水で浸す。少し表面がきれいになるがあまり効果がない。
2. そこに味の素を振りかける。表面がきれいになるのを観察する。pH を調べて中性であることを確認する。
3. シャーレに十円玉を置き醤油をかけてみる。

何が起きているのか？

調味料が酸として働いていないことは pH の測定からもわかると思います。皆さんは海水や塩水に鉄を浸けておくと錆やすいことは知っていると思います。金属の一部がイオンとなって解け出し、溶存している酸素により酸化されるからです。十円玉を食塩水に浸すと表面から $[\text{CuCl}_2]^-$ のような錯塩を形成し溶解します。味の素のような旨味調味料はグルタミン酸ナトリウム ($\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa})\text{COOH}$) を原料にしています。また醤油のような旨味の成分にもこのようなアミノ酸が多く含まれています。アミノ酸はアミノ基 (NH_2) とカルボキシル基 (COOH) を持ち、これらは金属に配位することができます。このような2つの部位で配位するものをキレート配位子と呼びますが、このような配位子は Cl^- のような単座の配位子に比べ配位力が強く、その分、銅を溶かす能力もすぐれています。

(高分子反応化学研究室 岡村 高明)

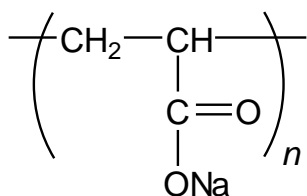
3. 水+高分子=?

【はじめに】

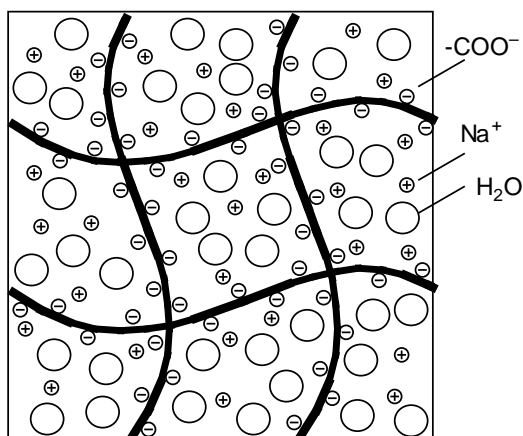
私たちの身の回りには、水と高分子がたくさんあります。私たちも水と高分子でできています。そんなありふれたものですが、少しの工夫でいろんなものに変身します。その七変化の様子を体験してみましょう。水と高分子からどんな七変化が見られるでしょうか、、、

【高吸水性樹脂のふしぎ】

吸水性樹脂はポリ(アクリル酸ナトリウム) という水溶性高分子からなり、たくさんのカルボン酸ナトリウム (-COONa) をもった三次元網目構造をしています。その網目の中にたくさんの水分子を取り込むことができるため、すぐれた吸水作用を示します。このような吸水性樹脂は、紙おむつや保冷剤に利用されています。



ポリ(アクリル酸ナトリウム) の
化学式と吸水性樹脂の概念図



実験 1

- (i) 吸水性樹脂 0.5 g に純水 20 mL を加え、かき混ぜます。どのようになるでしょうか？
- (ii) かき混ぜてできたものに、純水、塩化ナトリウム水溶液、塩化カルシウム水溶液のうちいずれかひとつを 20 mL 加え、かき混ぜます。どのようになるでしょうか？

【温度を感じる高分子】

砂糖を水に溶かすとき、温度が高いほどたくさんの砂糖を溶かすことができます。このように、物質が水に溶ける量は温度によって変化します。これは、物質と水との相互作用（結合）の強さが温度によって変化するためです。ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) という水溶性高分子は、温度が高いほど水との相互作用が弱くなり溶けにくくなるという、ちょっと変わった性質を持っています。この水溶性高分子の性質を利用して医薬品などの開発が行われています。



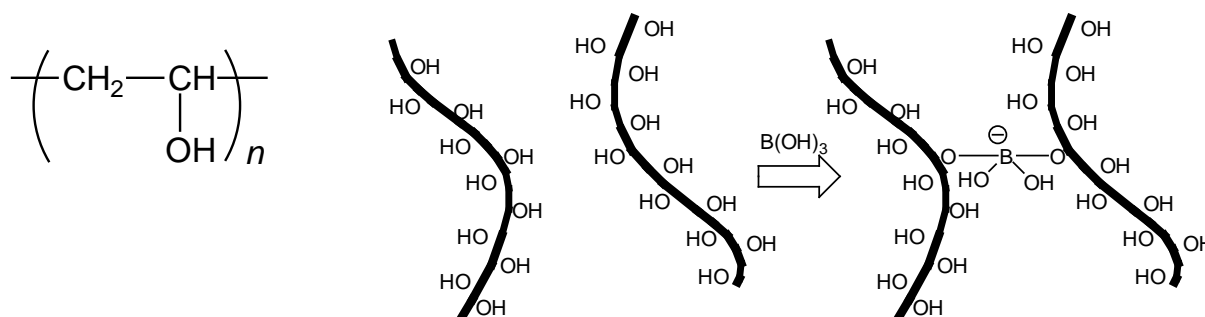
ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) の化学式と温度を感じる高分子の概念図

実験 2

サンプル水溶液 1, 2, 3 を温水浴で加温してみましょう？ どのような変化がありますか？ また、変化が起こる温度はそれぞれ何度ですか？

[スライムを作ってみよう]

ホウ酸一分子は最大で4つのアルコールの水酸基 (OH) と反応します。洗濯のりに使われているポリ(ビニルアルコール) はたくさん水酸基を持つ水溶性高分子です。ポリ(ビニルアルコール) 水溶液にホウ酸を加えると、ホウ酸はポリ(ビニルアルコール) の水酸基と反応し、三次元網目構造 (ゲル) を形成します。



ポリ(ビニルアルコール) の化学式とスライムの概念図

実験 3

(i) 2種類のポリビニルアルコール水溶液をビーカーに 20 mL ずつとります。その2つはどのように違いますか？

(ii) それぞれのポリビニルアルコール水溶液に Borax を 2 mL ずつ加え、すばやくかき混ぜます。どのようになるのでしょうか？ また、2つのポリビニルアルコール水溶液で違いはあるのでしょうか？

[実験上の注意]

この実験で使用する試薬には毒性はありませんが、試薬が手についた場合、かならず手をよく洗って下さい。

(高分子集合体科学研究室 橋爪 章仁)

4. 「細胞からDNAを抽出しよう」

化学専攻 野尻

DNA の検出

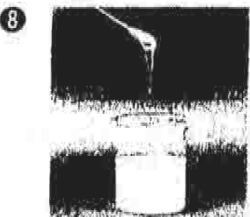
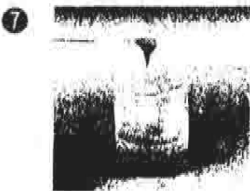
目的 遺伝子 DNA を生物の細胞から抽出し、DNA を観察する。

材料 冷凍したニワトリの肝臓、ブロッコリー、大腸菌など

方法



⑤、⑥ ガーゼでろ過、冷却、冷エタノールを加える。

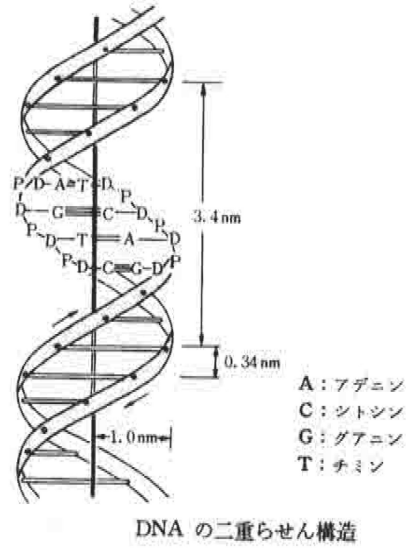
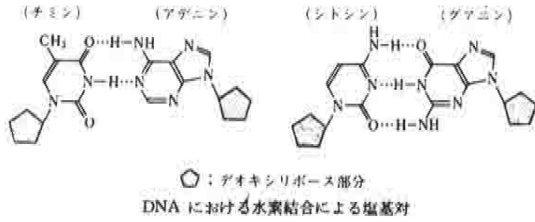


- ①凍らせたニワトリの肝臓をすりおろす。凍らせることで細胞を破壊し、DNA を抽出しやすくする。
- ②乳鉢中でトリプシン溶液を約 30 ml 加えて肝臓をすりつぶす。タンパク質分解酵素トリプシンの働きで DNA と混在しているタンパク質を分解する。
- ③食塩水を約 40 ml 加えて軽く混ぜる。12% の食塩水は DNA をよく溶かす。
- ④ビーカーに移して、100°C で 5 分間煮沸する。加熱により未分解のタンパク質を凝固させて除く。
- ⑤ 4 枚重ねのガーゼでろ過し、ろ液をよく冷却する。ろ過に要する時間を少なくするためにガーゼを利用する。精製時は、ろ紙を利用する。
- ⑥冷エタノールを静かに入れ、ガラス棒で静かにかき混ぜる。エタノールによって、DNA は沈殿する。低温の方が沈殿しやすい。
- ⑦ガラス棒にまきついたのが、粗 DNA である。DNA の沈殿は、繊維状なのでまきとることができる。
- ⑧これを別のビーカーにとり、③～⑥の操作をくり返し DNA を精製する。ろ紙などで十分にエタノールを取り除く。エタノールが残っていると、次に食塩水を加えたとき、粗 DNA が溶けにくくなる。

考察 抽出した DNA の電気泳動を測定してみよう。

(参考資料)

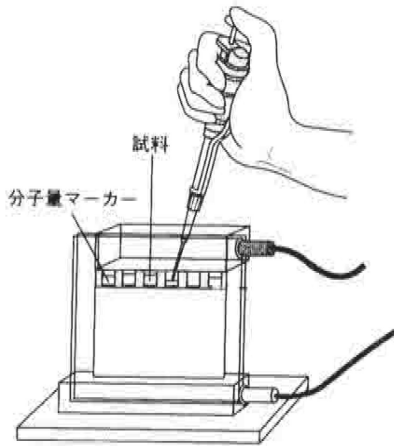
1) DNA の一般的な構造



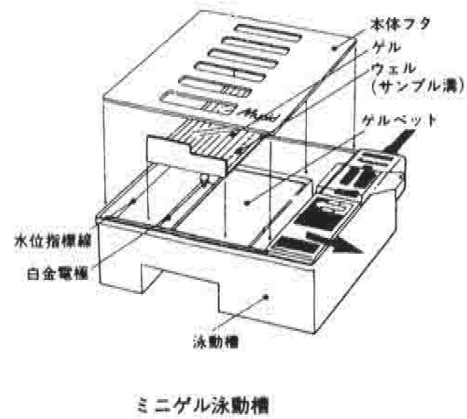
2) 電気泳動

抽出した DNA を電気泳動装置で泳動すると、DNA の大きさの順に分けることができます。

a) ポリアクリロアミドゲルに DNA を載せているところ

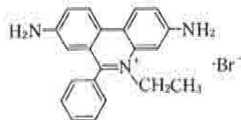


b) 電気泳動装置

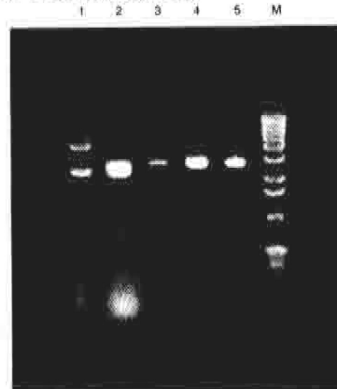


c) DNA を染める色素

エチジウムブロミド [ethidium bromide]



d) DNA の泳動の例



レーン1: ボイル液
レーン2: アルカリ-SDS法 (RNase処理なし)
レーン3: アルカリ-SDS法 (RNase処理あり)
レーン4: アルカリ-SDS法 (RNase処理とPEG液)
レーン5: 塩化セシウム平衡密度勾配泳動法
レーンM: サイズマーカー (1kbラダー)

5. 夜の顔は別の顔— 紫外線で光る錯体

暗いお化け屋敷の中に突如現れる「青白い」幽霊の姿。でも、明るい場所で見ると「白」装束のはずなのに、なぜ「青く」見えるのでしょうか？これは、紫外線を当てることによって、白装束に付着している物質を「青く光らせている」からなのです。

このように紫外線を当てると光る化合物は、時計の文字盤などに使われる蛍光塗料の原点といえるものです。この実験では、錯体と呼ばれる金属化合物を実際に合成し、暗い場所で紫外線をあてて光らせてみましょう。どんな顔（色）を見せてくれるのでしょうか？

★試薬

ヨウ化銅(I)

トリフェニルホスフィン (PPh₃)

4,4'-ビピリジン (4,4'-bpy)

*2,2'-ビピリジン (2,2'-bpy)

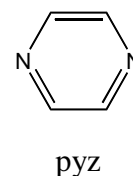
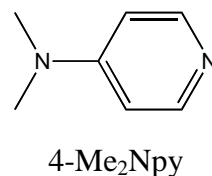
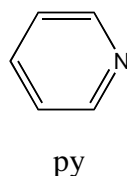
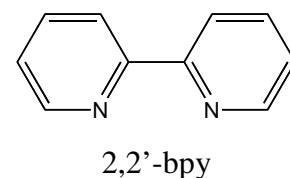
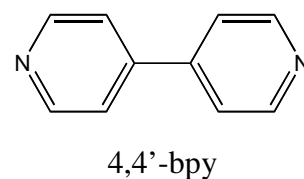
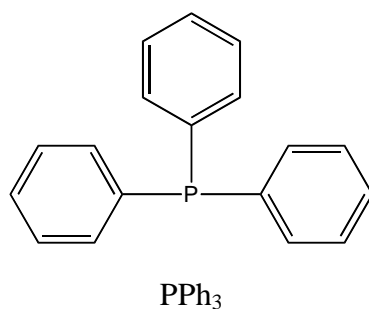
*ピリジン (py)

*4-ジメチルアミノピリジン (4-Me₂Npy)

*ピラジン (pyz)

ジメチルホルムアミド (DMF)

アセトニトリル



★器具

50 ml 三角フラスコ 2個

2 ml 駒込ピペット 2本

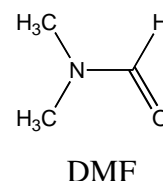
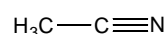
ガラス棒 1本

50 ml メスシリンダー

15 ml サンプル瓶

ろ紙

洗びん



★実験操作

<銅溶液の調製>

1. ヨウ化銅 0.1 g、トリフェニルホスフィン 0.15 g を量り取り、50 ml 三角フラスコに入れる。
2. ジメチルホルムアミド (DMF) 30 ml をメスシリンダーで量り取り、加える。
3. 超音波洗浄機にかけて、溶解させる（無色の溶液となる）。
4. この溶液の半分を目分量でもう一つの 50 ml 三角フラスコに分ける（溶液 A、溶液 B）。
5. 溶液 A をピペットで取り、ろ紙にしみ込ませる。

<4,4'-ビピリジン溶液の調製>

6. 4,4'-ビピリジン 0.1 g を量り取り、15 ml サンプル瓶に入れる。
7. ここにアセトニトリル 10 ml を加え、溶解させる（無色の溶液となる）。

<その他の化合物（*印）の溶液の調製>

8. *印の化合物 0.1 g を量り取り、15 ml サンプル瓶に入れる。
9. ここにアセトニトリル 10 ml を加え、溶解させる（無色の溶液となる）。

<[Cu₂I₂(PPh₃)₂(4,4'-bpy)]_nの合成>

10. 4 で作った銅溶液 B に、6 で作った 4,4'-ビピリジン溶液をピペットで 1 滴加える。
11. 沈殿が生じたら、攪拌し、さらに 1 滴ずつ 5 滴まで加える。
12. しばらく放置して沈殿を沈降させる。

<ろ紙上での反応>

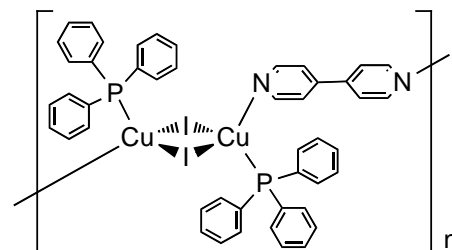
13. 5 で作ったろ紙を紫外線ランプで照らして、その色を観察する。
14. 5 で作ったろ紙に、4,4'-bpy、2,2'-bpy、pyz、py、4-Me₂Npy 溶液を 1 滴ずつ滴下し、色の変化を観察する。
15. 14 のろ紙を紫外線ランプで照らして、その色を観察する。

☆時間があまったら...

16. 操作 1 の溶液を調製する際、トリフェニルホスフィンを加えずにヨウ化銅のみを溶かした溶液を用いて 5、14、15 と同様の操作を行う。

★何が起きているのでしょうか？

ヨウ化銅(I)は無限構造（閃亜鉛鉱型構造）を持ち、そのままでは溶けませんが、トリフェニルホスフィンを加えると銅(Cu)とリン(P)の間に結合が作られ、無限構造でなくなるため、溶けるようになります（操作 3）。ここに 4,4'-ビピリジンを加えると、今度は右図のような鎖状の構造となり、再び溶けなくなって沈殿します。（操作 1 2）。



[Cu₂I₂(PPh₃)₂(4,4'-bpy)]_nの構造

この錯体は紫外線ランプを照射すると黄色に発光します。また、4,4'-ビピリジンの代わりに、窒素(N)が入った類似の化合物を加えると、別の色で発光したり、発光しなくなったりします。このように化合物の種類を少し変えるだけで、様々な色の発光物質を作り出すことができます。

(田 俊明・井頭麻子)

6. 導電性プラスチック

【はじめに】

私たちの身の回りにあるプラスチックのほとんどは電気を通さない絶縁体です。しかし、白川英樹博士らが発見した“導電性高分子”と呼ばれる物質は、電気が流れる不思議なプラスチック材料で、現在ではいろいろな分野で使われるようになってきました。この体験実験では、電解重合という方法により導電性高分子の一つであるポリチオフェンを合成し、その電気抵抗測定や色の変化を観察してもらいます。そしてどのようなしくみで電気が流れるのかを理解してもらいます。

【ポリチオフェンとその製法】

ポリチオフェンは図1に示すようにチオフェンが規則正しく結合（重合）した、いわゆる高分子です。この高分子を作製する方法のひとつとして、電解重合法があります。これは図2に示すように、チオフェンおよび適当な支持電解質を有機溶媒に溶かした電解液に直流電流を通電することで、陽極板上で重合反応を起こし、ポリチオフェンを析出させる方法です。

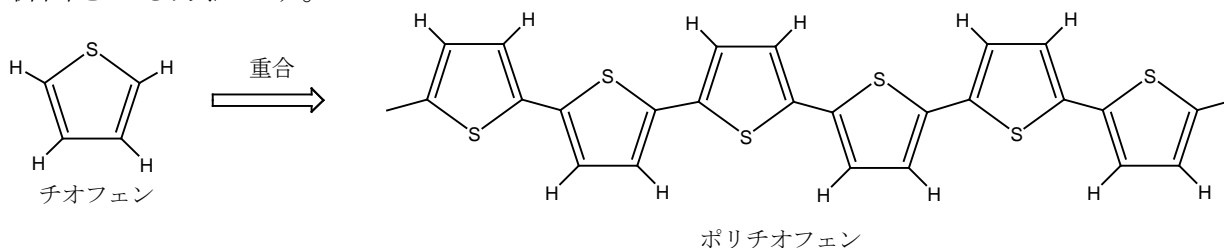


図1 ポリチオフェンの重合

【ポリチオフェンの導電性】

ポリチオフェンはそれ自身では絶縁体ですが、適当な電子受容体（電子を引き抜く物質）が導入されると（ドーピングされるといふ）、導電性を持つようになります。今回行う電解重合反応では、電解質中のアニオン（陰イオン、 BF_4^- ）がドーパントとして自動的に注入され、ポリチオフェン自身は電子を引き抜かれたカチオン（陽イオン）状態となっているため（電荷移動錯体という）、導電性をしめします。

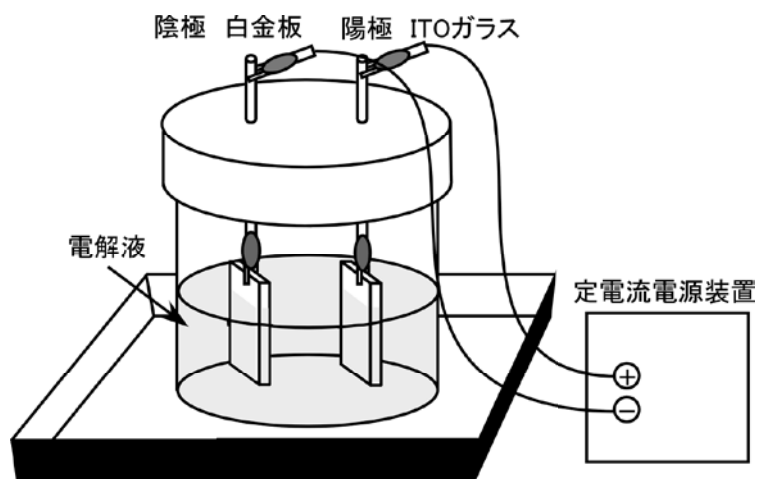


図2 電解重合装置

【実験】

1. 電解液調整

全てのガラス器具がよく乾燥していることを確認する。まずビーカーにホウフッ化テトラブチルアンモニウム 0.20g (電子天秤により秤量) を入れる。次にドラフト中でチオフェン 0.25ml とニトロベンゼン 30ml を加え、ガラス棒でよく攪拌し、反応試薬を溶解させる。これでおおよそチオフェン 0.1M, ホウフッ化テトラブチルアンモニウム 0.02M の溶液になるはずである。

2. 電解重合

1で調整した電解液をトールビーカーに移し、バット中で氷冷する。次に、図2に示したように白金板およびITO(indium-tin oxide)ガラス基板をワニロクリップにつるし、クリップから伸びているリード線を定電流電源装置につなぐ。この時ワニロクリップが液面に浸らないように注意せよ。ITOガラス基板については、それぞれの面の抵抗をテスターで調べ、導電性のある面が白金板を向くように配置せよ。電解重合時には、白金板側を陰極に、ITOガラス基板側を陽極とする。接続したら、10mAの直流電流を1分間印加する。これにより、 BF_4^- がドーピングされたポリチオフェン膜がITOガラス基板上に形成される。シャーレ内に適量のメタノールを入れ、ITOガラス基板をはずしてこれに浸け、ポリチオフェンの膜を軽く洗う。洗いすぎると試料が剥がれたり、脱ドーピングが起こったりするので注意せよ。また、電解液中にメタノールが混入しないように注意すること。

次に脱ドーピング試料を作製する。別のITOガラス基板を上記と同様に接続し、10mAの直流電流を1分間印加し、もう一度ポリチオフェン膜を作る。脱ドーピングするために、直ちに両極板間の極性を逆にし、10mAの直流電流を30秒間程度印加する。この後、ドーピング試料と同様にメタノールで洗浄する。

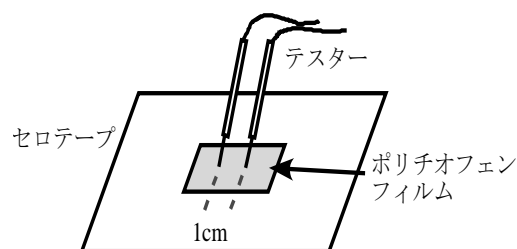


図3 ポリチオフェン薄膜試料の電気抵抗測定

3. ドーピング・脱ドーピング試料の電気抵抗測定

ITO基板上に作製したドーピングおよび脱ドーピング試料を、セロテープではがして用いる。ITOガラス基板の試料面にセロテープを貼りフィルムを付着させ、注意深くはがしとる。その後、約5分間乾燥させたのちにテスターで電気抵抗を測る(図3参照)。抵抗が大きすぎて測定不能の場合は抵抗の下限値を求める($\infty \Omega$ 以上、というように表す)。ドーピング・脱ドーピング試料の抵抗比を求める。

【考察】

- ★ドーピング・脱ドーピング試料における見た目の違いは？
- ★上記試料で見た目の違いがあらわれる理由を考えてみよう。
- ★導電性の高分子がどんな材料に応用できるか考えてみよう。

(高分子物理化学講座 浦川 理)

7. 太陽電池でエコを体験しよう

はじめに

化石燃料を全く必要としないで発電できる太陽電池は、近頃すっかりエコの代名詞になってきています。でもどうやって太陽光が電気になるのか気になりませんか？その仕組みについて理解しつつ、最近新しく出てきた有機色素増感太陽電池を実際に作ってみましょう。色素増感太陽電池では色素が発電の重要な役割を担っています。どんな色素を使えば、発電ができるのか？紅茶や花びらなどいろいろな色素を使って試してみましょう。そして電気製品を動かしてみましょう。

太陽電池の特徴

太陽電池材料で最も多くつかわれる材料はシリコンです。シリコン系材料は太陽電池全体の約 90%で使われています。その他化合物半導体、有機半導体、色素増感有機太陽電池などのタイプがこれに続きます。

太陽電池のメリットは、①故障がない、②設置場所を選ばない（小面積でも大面積でも対応可能）、③発電場所と消費場所が近い（送電ロスがほぼない）などがあげられます。一方デメリットは、①効率が悪い（発電は昼間だけ、しかも天気任せ）、②発電コストが高い（高純度シリコンはまだまだ高い）などがあげられます。

太陽電池の構造は図1に示すように n 型半導体側に透明電極を用い、pn 接合部分に光を当てることで電気を発生させます。pn 接合部分には常に電界がかかっている状態で、光を当てることにより電流が流れる仕組みです。

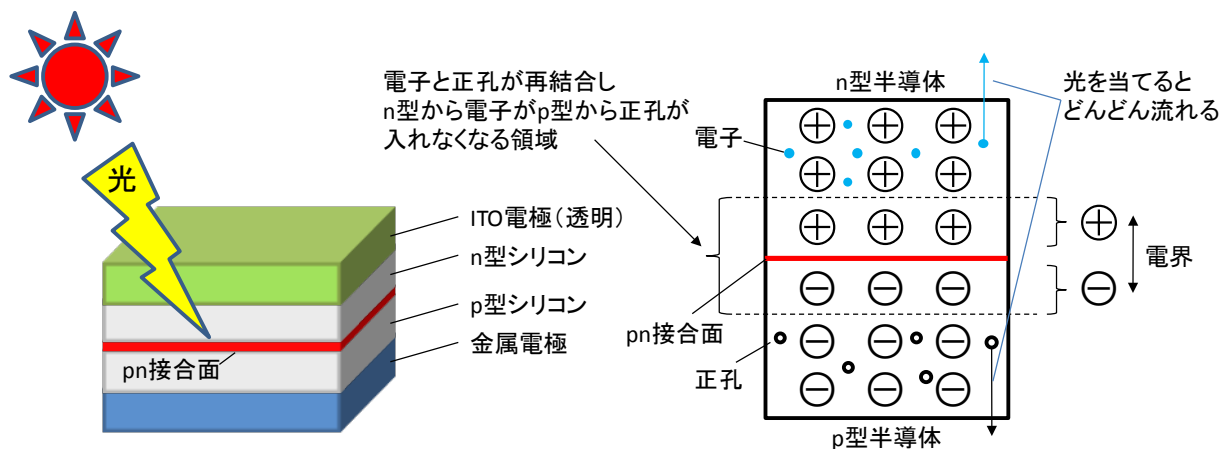


図1：(右) シリコン系太陽電池の構造 (左) 発電の仕組み

今回の実習では作製時間が速くて安価だと注目されている有機色素増感太陽電池を実際につけて（図2）、動かしてみましょう。

実験手順

- ①透明導電性プラスチックフィルム（ITO-PET フィルム）の導電面をテスターで調べる。
- ②ITO-PET フィルムにセロハンテープを貼って台紙に固定
- ③ITO-PET フィルム上にテープでスペーサーを作製した後、酸化チタンペーストを塗布
- ④金属板の三辺をセロテープで保護し黒く塗る。
- ⑤用意された花びらをビーカー中で色素抽出。紅茶葉も同様。（手分けしよう）
- ⑥酸化チタン膜が乾燥したら色素溶液を十分に滴下。事前に用意された色素も使用
- ⑦酸化チタン膜が色素を吸いとったら余分な液体を紙で吸い取る。
- ⑧金属板のグラファイト部分に電解液滴下。
- ⑨色素部分と電解液部分が合うように、ITO-PET と金属板を接触させてクリップで止める。このときセロテープで保護していない部分を各 5mm ずつずらしておく。
- ⑩電線は、赤は赤同士つなぎ金属板に、黒は黒同士つなぎ ITO-PET フィルムに各々つなぐ。
- ⑪太陽光を当てて発生電圧を測ってみよう。色素によって電圧・電流値がどう違うかも調べよう。最後に電気製品を動かしてみよう。動くかな？

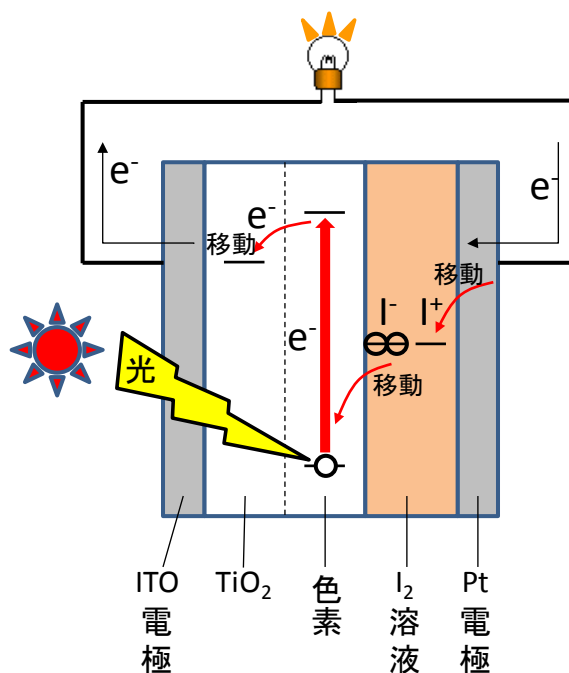


図2：有機色素増感太陽電池のしくみ。図中の横棒は電子のエネルギー準位を表わす。

考えてみよう

- ①太陽電池の発生電圧は色素によって差異はあるだろうか？理由は？
- ②電圧発生時の電流値は色素によって差異はあるだろうか？理由は？
- ③効率の良い太陽電池とはどのようなものだろうか？提案してみよう。

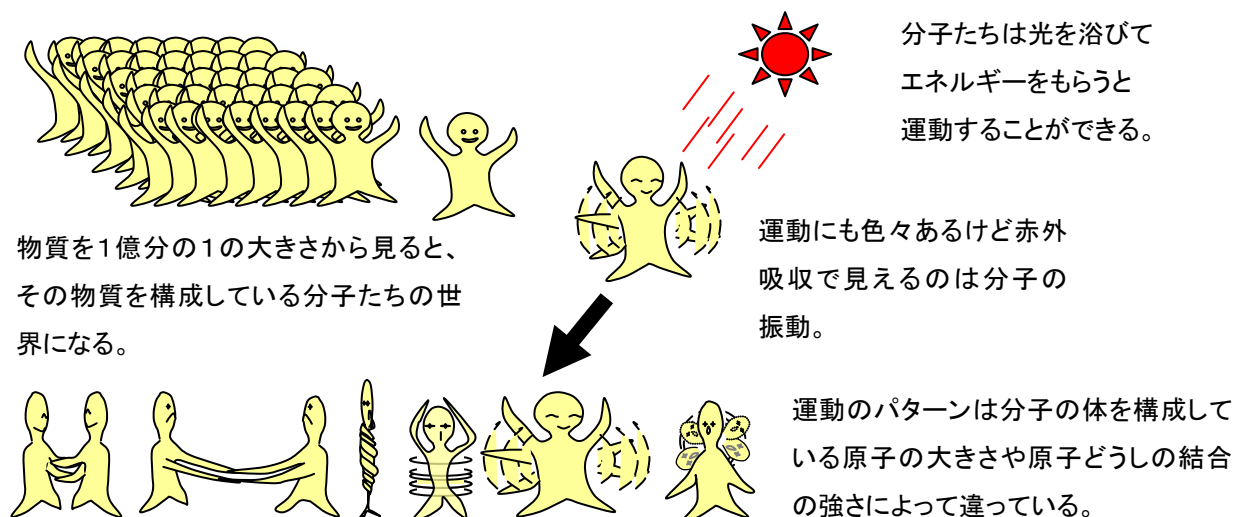
(物性有機化学研究室 小川琢治・田中啓文・田中大輔)

8. 赤外分光器を用いた肌の潤い測定

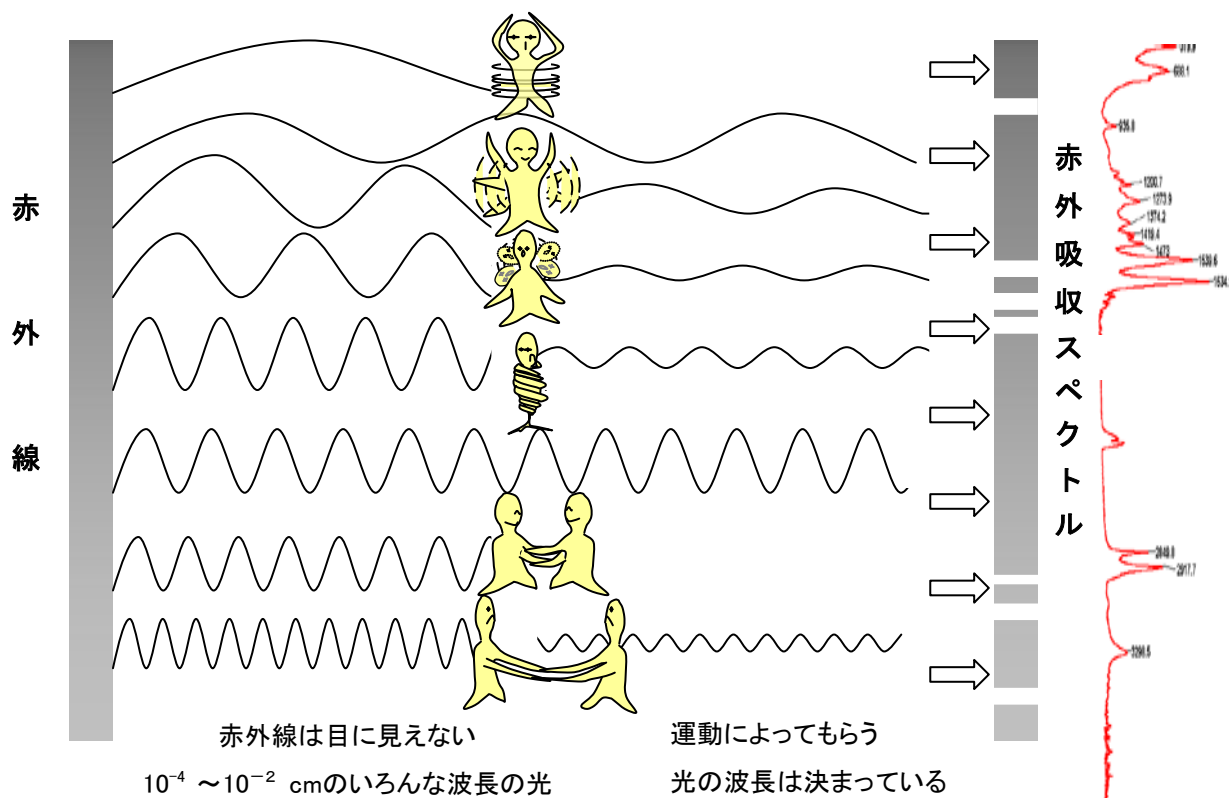
1. はじめに

固体、液体、気体などほとんどの物質は赤外線を吸収します。赤外分光器を用いて吸収された赤外線（赤外吸収スペクトル）を測定しその物質の構造などを調べるのが赤外分析です。今回の夢化学では、皮膚の表面を測定し、皮膚を構成している物質を調べます。

2. 光と分子の運動



3. 赤外吸収スペクトルの原理



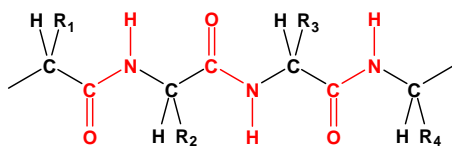
4. 分子の代表的な官能基と波数

分子を構成している原子の結合にはいくつか決まったものしかなく、その種類を官能基と言います。次に高分子などの分子によく現れる官能基と赤外吸収の位置（波長の逆数をとって波数 cm^{-1} で表し、カイザと読みます）を示します。測定したスペクトルの吸収位置を見て、その分子に含まれている官能基を考えます。

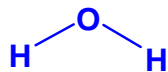
-OH(アルコール)	3650~3600 cm^{-1} (伸縮振動)
-NH	3500~3300 cm^{-1} (伸縮振動)
-CH, -CH ₂ , -CH ₃	3000~2850 cm^{-1} (伸縮振動)、 1500~1300 cm^{-1} (変角振動)
-C=O (ケトン)	1750~1650 cm^{-1} (伸縮振動)
C=C	1680~1600 cm^{-1} (伸縮振動)
-C-Cl(塩素)	800~600 cm^{-1} (伸縮振動)
R-C(=O)-NHR1	1700~1500 cm^{-1} (アミドの特性振動)
C-O-C (エーテル)	1250~1100 cm^{-1} (伸縮振動)
⬡ (ベンゼン環)	~700 cm^{-1} (変角振動)

5. 肌の赤外スペクトル

皮膚の表面は角質層と言います。その成分はたんぱく質、水、脂肪などです。赤外分析のATR法により皮膚表面から0.5 μm ~1.5 μm までの皮膚を構成している分子の赤外スペクトルを測定し、その水のピークとたんぱく質のピークの強度を測定し、お肌の潤い指数を求めます。この指数が大きいと肌が潤っているとと言えます。

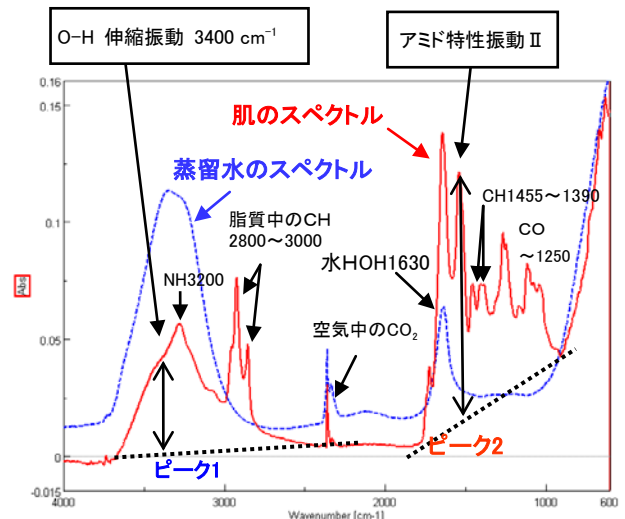


たんぱく質の基本構造



水の構造

$$\text{お肌の潤い指数} = \frac{[\text{ピーク1}(3400 \text{ cm}^{-1})\text{の強度}]}{[\text{ピーク2}(1540 \text{ cm}^{-1})\text{の強度}]}$$



6. プラスチックの識別

皮膚以外にも身の回りのプラスチックなどを測定し、その種類を調べます。

(技術部分析機器測定室, IR・ラマン室 大濱光央)

9. 放射線を体験してみよう・身近な放射線

“放射能”という言葉の皆さんのイメージはどんなものでしょうか？原爆の実験や東海村の JCO 事故などショッキングな事件と結びついて思い出すかもしれません。しかし、私たちは実のところ、大昔からたくさんの放射線に囲まれて暮らしてきました。例えば宇宙から降り注いだり、土や岩石、家の壁からも出ています。それだけではなく私たちの体からも放射線がたくさん出ています。それに気がつかないのは普通の光のように目に見えないものだからです。しかし、放射線を見るための装置を使えばそれを実感できます。

このテーマでは各自が霧箱を作製し、それを用いて放射線を観察するとともに、私たちの身のまわりの放射能（環境放射能）をアルファ線検出器、ベータ線（ガンマ線）検出器を用いて測定します。

放射線は霧箱の中でどのように見えるだろうか？

身のまわりの物の放射能を調べよう。

放射線の種類によって性質のどんな違いがあるか調べてみよう。

例えば、私たちの体に必要な元素としてカリウムがあります。カリウムの中にはカリウム-40 という放射線を出す同位体が 0.01%ほど含まれています。カリウムは木や紙、コンクリートといった私たちの生活にはなくてはならない材料にも多く含まれる元素です。

次に、図1によく知られている放射線の性質の違いを示します。

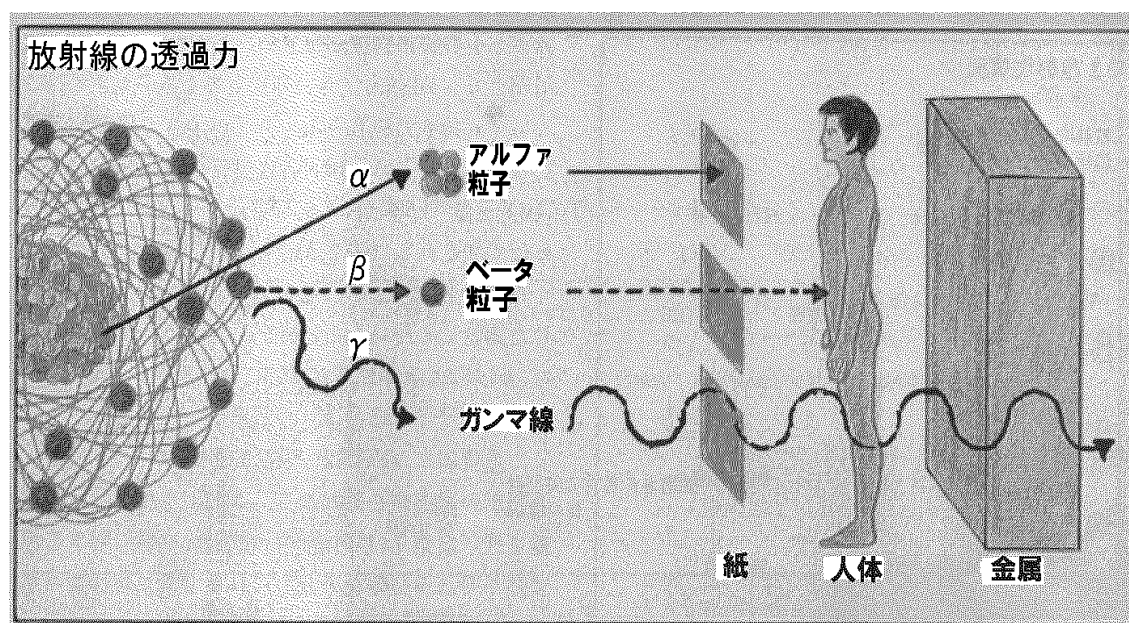


図1. アルファ線、ベータ線、ガンマ線の性質の違い

霧箱を用いた放射線の観測

アルコールを少量入れた透明の容器をドライアイスの上に乗せ、数分間静かに置いておくと、容器の底がドライアイスで冷やされ、容器の中の空気に温度勾配が生じ、ある高さにアルコール蒸気が過飽和となる層ができる。放射線がこの層を通過するとイオン化した気体分子が核となってアルコール蒸気が凝結し、下の図2に示した霧箱の中に白く細い飛跡がスーと流れるのが観測される。

観測手順

- ① 身近にある材料を用いて霧箱を組み立てる。
- ② 放射線の線源として市販のランプのマンテル、集塵機で集めた空気中の塵、モナズ石を用る。
- ③ 組み立てた霧箱にアルコールを少量入れ、ドライアイスの上に置きアルコールの過飽和状態を作り出す。
- ④ 注意深く線源の近傍を観測すると白く細い飛跡が観測される。

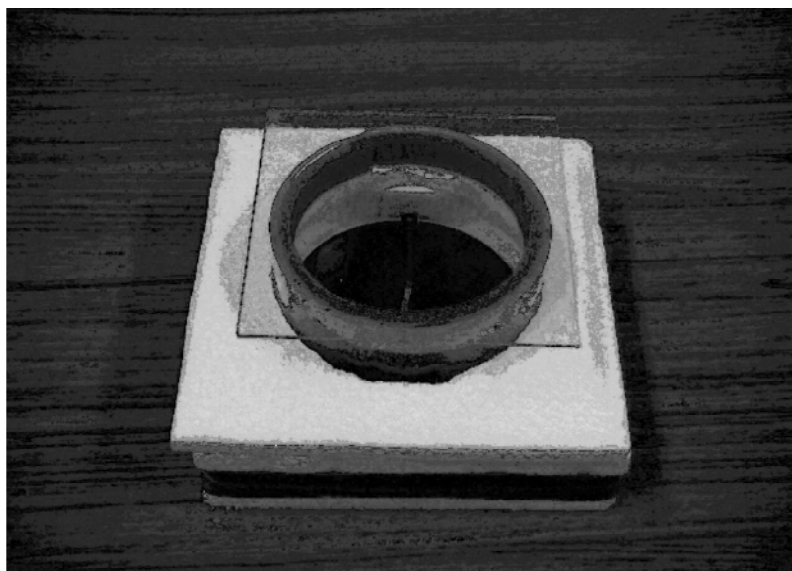


図2. 組み立てた霧箱

身のまわりの放射線発生源

- | | | |
|-----------|--------|---------|
| ①花崗岩 | ②温泉場の土 | ③モナズ石 |
| ④ウラン鉱石 | ⑤乾燥昆布 | ⑥塩化カリ肥料 |
| ⑦リン酸カリ肥料 | ⑧湯の花 | ⑨目覚まし時計 |
| ⑩ランプのマンテル | ⑪空気中の塵 | |

(化学専攻放射化学研究室 高橋成人)

10. におりのあるエステルの合成

【はじめに】

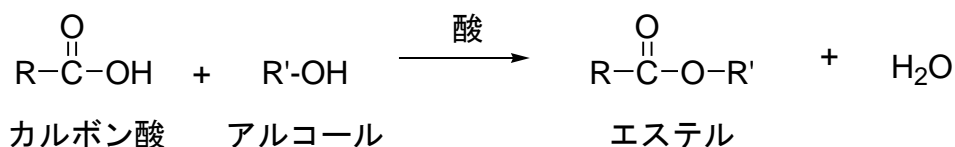
“におい”とは何でしょう？

芳香、悪臭、シャネル No5、これらのおいの正体は空気中を漂う化学物質なのです。すなわち、私たちは化学物質を“におい”として感知しているわけです（ちなみに、“味”も化学物質を舌で感じていることとなります）。

花や果物にはさまざまな揮発性の化学物質が含まれており、それらが混ざり合って特有の香りとなります。バナナやパイナップル、ナシなどの香りの主成分はエステルと呼ばれる物質であることが知られています。また、昆虫の中には、仲間同士の情報伝達にその種に特有の化学物質（フェロモン）を使っているものがあります。

このような自然界に存在している“におい物質”は、酵素とよばれるタンパク質によって合成されていますが、人工的に合成することも可能です。エステルの合成には、酸触媒存在下、カルボン酸とアルコールから合成する方法、酸無水物とアルコールから合成する方法、酸塩化物とアルコールから合成する方法、などがあります。

カルボン酸とアルコールを少量の酸触媒と加熱してエステルを合成する方法は、フィッシャーのエステル化反応とよばれ、以下の化学反応式で表されます。酸触媒としては硫酸などが用いられます。



今回はこの反応を用いて、特有のおいのするエステルを合成します。原料のカルボン酸やアルコールにもにおいがありますが、生成したエステルはそれらとは全く違ったにおいになります。

では、なぜ原料のカルボン酸やアルコールと生成物のエステルでにおいが違うのでしょうか？またエステルでもアルキル鎖の長さなどによってにおいは違ってきます。化学物質の形や大きさ、官能基などによってにおいは変わってくるのです。このような匂いを私たちがどのように感じているのか、そのメカニズムについても当日は少しだけ説明します。

【実験】

試薬

カルボン酸、アルコール、濃硫酸、10%炭酸ナトリウム水溶液

器具

試験管、ビーカー、ピペットなど

一般的な操作

- ①試験管に駒込ピペットを用いてカルボン酸 1 ml とアルコール 1 ml、濃硫酸（危険！）5 滴程度を入れて、均一になるように軽く振り混ぜます。
- ②アルミホイルでふたをし、80℃の湯浴で5分間加熱します（やけど注意！）。
- ③試験管を湯浴から取り出して室温まで冷まし、10%炭酸ナトリウム水溶液 5 ml を少しずつ加えます（泡が出るので注意）。
- ④ふたをして軽く振り混ぜ、試験管立てに置いてしばらく放置します。
- ⑤二層に分かれたら、上の層をパスツールピペットで別の試験管に移します。このとき下の層が入ってこないように注意してください。
- ⑥この試験管の匂いを嗅いでみましょう（鼻を直接試験管の上に持って行かずに、手であおって匂いを嗅いで下さい）。

観察

以下の点について観察してみましょう。

- 1、原料のにおい。
- 2、反応途中の様子（色や匂いの変化など）。
- 3、生成物のにおい。
- 4、その他に気が付いたことなど。

当日は4種類のエステルを合成してみます。何のにおいか当ててみてください。

なお、詳しい実験操作については当日プリントを配布します。

（生体分子化学研究室 松森 信明、土川 博史）