

平成 2 1 年度
量子・物質工学実験 A
(物質・生命情報工学系)

電気通信大学
量子・物質工学科
2009 年 6 月

実験に当たって

担当教員（カッコ内は居室）

ガイダンス+安全教育+演習：石田（東6-821）

実験A「アゾ染料の合成と分析」：牧（東6-827）、仲村（東6-639）末永 TA、浜 TA（東6-837）

実験B「DNAの抽出」：仲村（東6-639）

実験C「電解重合」：佐野（東6-905）、石田（東6-821）

実験の時間は 13:00~17:45 である。最初に各実験室で出席をとり、引き続き当日の実験の諸注意を説明する。遅刻者はその日の実験に参加できない。なお、実験室は 18:30 に施錠する。

一般的注意

1. A~C の 3 テーマについてすべて実験し、ノートの検印とレポートの提出(後述)をすることが、単位認定の条件である。不幸にして急病などで欠席した場合は、病院などで受診した証拠（レシートや診断書など）と共に速やかに届けること。この場合のみ予備日に再実験を実施する。
2. 実験の前日までに必ず予習して、どのような手順で実験を進めたらスムーズに行えるか、よく考えておくこと。
3. できるだけ実験白衣を用意すること（実験白衣が用意できない場合は、汚れたり、穴があいても構わない服装とすること）。袖は絞って、実験器具などを引っ掛けないようにすること。靴は動きやすいものを履いてくること（ハイヒールなどは不可）。
4. 事故対策
 - (a) 実験中は必ず**防護メガネ**をかけること。
 - (b) 実験室内では走らない。狭いところもあるので、十分注意して動くこと。
 - (c) 引火性溶媒に注意すること。また、火災の消化は失火者以外のものが行うこと。
 - (d) 火傷やケガをしたときのために保険証や保険証の番号の写しを持参すること。
 - (e) 換気にこころがけること。また、必要に応じてドラフトチャンバーを使用すること。
5. 薬品や器具の廃棄と回収
 - (a) ガラス屑
不燃物（ガラス）のバケツに捨てる。5cm 以上のガラス管、ガラス棒は捨てずに保存すること。
 - (b) 薬品
 - i. 実験で合成したもの
回収するので所定の容器へ。
 - ii. 廃棄薬品
酸、アルカリは中和して捨てる必要がある。担当教官の指示により中和の後大量の水と共に下水へ捨てる。有機物および重金属を含むものは所定の容器に廃棄する。有機

物および重金属を絶対に流しに捨ててはならない。処理法が不明の場合は、必ず担当教官に確認すること。

(c) 掃除

掃除当番を決めるので、当番は自分の実験が終わってから実験室の清掃を行う。(基本的には可燃ごみの回収)

6. 器具の補充

器具を破損した場合は必ず教官に報告し、補充してもらうこと。(勝手に戸棚などから取ってこない)

7. 休憩

休憩は一旦実験を中断して取ること。加熱放置してはならない。実験室内に飲食物を持ち込むことは禁止。また、食事前にはよく手を洗うこと(薬品が手に付着していることがある)。実験室のある東6号館は全館禁煙(ベランダも禁煙)。喫煙は東5号館1階(屋外)で。

8. 器具の洗浄と乾燥

洗浄はその日のうちにしておくこと。急に乾燥した器具が必要となっても短時間では乾燥できない。また、次週に使う人のことも考えること。

9. 共通の器具と個人の道具

共通の器具であるメスシリンダーや天秤などを各自の実験台に持っていないこと。個人の道具として持っている便利なもの: はさみ、ナイフ、マジック、ライター、タオル、電卓

10. 他人の(他班の)実験は決して真似をしないこと。相手の実験が正しいとは限らない。

実験結果の報告

◎ 17:30 までにその日行った実験のノートを検閲する。**終了の黒印を受けたものはその日の実験は完了**である(基本的にその日に黒印を受けられるように書き直しを命ぜられる)。

◎ 実験Bと実験Cについてはレポートを作成して提出すること。

期限: 次の実験日の13時

提出場所: 学生実験室のレポート受け

実験ノートの書き方

1. 各自、この実験専用のノートを用意する(バインダー形式やバラバラになるのものは禁止)。前半の物理系実験で使ったものを引き続き使用してもよいが、十分に頁があること。
2. 表紙に氏名、学籍番号、班番号を明記する。
3. 最初の右ページを目次とする。
4. 次のページから通し番号を記入しておく。

5. 左ページ（予習のページ）

左ページに、これから行う実験の実験走査や試薬の物性データ、反応機構、用いる試薬のモル計算など、予習したことを実験開始までに記入しておく。

6. 右ページ（実際に行った実験について記入するページ）

右ページには、実際に行った操作、観察事項、結果および考察を記入する。自分が行った捜査や観察結果はその場で直ちに記入すること（通常、操作を行った後で記入することになるので、表現は全て過去形となる）。

記載事項

実験題目、実験日、気象条件、用いた器具、試薬、実験操作（自分が計った数量（温度、圧力、時間、容量、重量、モル数）や、自分が行った操作）、観察事項、結果（収量、収率、融点、沸点、物質の状態）、考察（得られた結果に対して、なぜこのような結果が得られたのかについて「科学的」に書くこと）。

以下のことは一切禁止する

- ★ 実験終了後、思い出しながらまとめて書くこと
- ★ 左ページと異なることのみを書くこと
- ★ テキストの丸写し
- ★ 紙切れにメモしておいて、後でノートに記入すること

7. 修正

実験ノートに記載したことを修正する場合（誤字などについても）、消しゴムや修正液を用いてはならない。また、ノートを破ってはならない。修正は修正箇所一本線を引き、後で見返すことができるようにしておくこと（消去してしまったデータは決して元に戻らない）。

8. 参考書

後藤俊夫訳、フィーザー、ウィリアムソン 「有機化学実験」 丸善
日本化学会編 「実験化学講座」（全30巻） 丸善

実験日程

- 6月 6日（土）ガイダンス+安全教育+演習（石田）803会議室
- 6月13日（土）有機化学系（牧）737実験室
- 6月20日（土）有機化学系（仲村）737実験室
- 6月27日（土）物理化学系（佐野）737実験室／生命情報系（仲村）733実験室
- 7月 4日（土）生命情報系（仲村）733実験室／物理化学系（佐野）737実験室
- 7月11日（土）予備日、レポート締め切り日

注：6/27と7/4は名簿の前半と後半で入れ替える；前半は物化-生化の順、後半は生化-物化の順
テーマによって、何人編成で班を割り振るかは、担当の先生の指示に従う。

平成 21 年度 量子・物質工学実験 A 履修者名簿
 (物質・生命情報工学系実験)

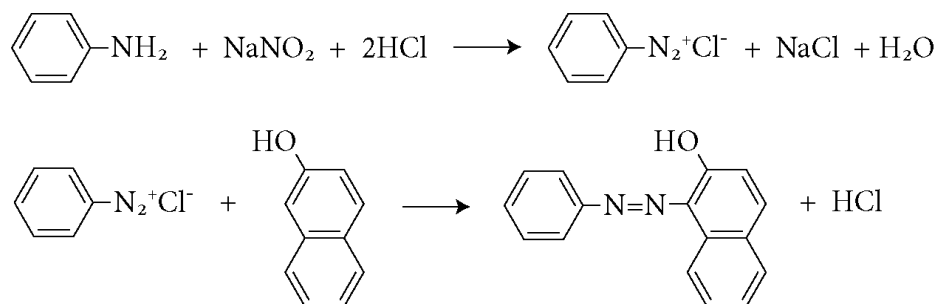
平成 21 年 6 月 1 日現在

学籍番号	氏名		前後	班	6/6	6/13	6/20	6/27	7/4	7/11 予備
0723002	池ヶ谷 直哉	イカガナチヤ								
0723003	今政 彰一	イマサ ショウイチ								
0723004	梅沢 幸司	ウメザワ コウジ								
0723005	太田 一聖	オオダ イッセイ								
0723006	大場 祐治	オオバ ユウジ								
0723007	加藤 信之	カトウ ノブユキ								
0723008	門倉 強	カドクラ ツヨシ								
0723009	木須 洋一	キス ヨウイチ								
0723010	小泉 大地	コイズミ タチ								
0723011	古柳 智隆	コヤナギ トモカ								
0723012	小山田 竜一郎	コヤマダ リウイチロウ								
0723013	佐々木 千春	ササキ チハル								
0723014	島津 享平	シマヅ キョウヘイ								
0723015	須藤 紘基	スドウ ヒロキ								
0723017	千葉 文矢	チバ フミヤ								
0723018	中村 敦	ナカムラ アツシ								
0723020	早川 伸之	ハヤカワ ノブユキ								
0723021	林 修平	ハヤシ シュウヘイ								
0723022	藤田 陽子	フジタ ヨウコ								
0723024	三上 功悦	ミカミ コウエツ								
0723025	蓑島 竜則	ミノシマ リウノリ								
0723026	山田 英典	ヤマダ ヒデアノリ								
0623017	村上 達也	ムラカミ タツヤ								
0623012	中井 一雅	ナカイ カズマサ								
0523005	岡田 孝介	オカダ コウスケ								
0423001	赤羽 馨	アカハネ カオル								
0423018	増井 彬	マスイ アキラ								
0723002	池ヶ谷 直哉	イカガナチヤ								
0723001	東 祐宜	アズマ ユウキ								
0723016	田村 達弘	タムラ タツヒロ								
0723019	西 彰太郎	ニシ ショウタロウ								
0723027	和田 ちひろ	ワダ チヒロ								

実験 A

アゾ染料の合成

アゾ基 (-N=N-) を含む染料はアゾ染料と総称され、合成染料中、最多数を占める。本実験ではアニリンから誘導したジアゾニウムイオンと 2-ナフトールのカップリング反応から、1-フェニルアゾナフタレン-2-オールを合成し、融点測定および薄層クロマトグラフィーにより、合成物の同定を行う。さらに紫外可視吸収スペクトルにより、吸収極大の波長とモル吸光係数を調べる。



【器具】 50ml 三角フラスコ、100℃温度計、試験管、湯浴、200ml と 50ml ビーカー、ブフナーロー
ト、吸引ピン、融点測定用キャピラリー、融点測定器、TLC(Thin Layer Chromatography)
用薄層板、25ml メスフラスコ、1ml ホールピペット、ガラス棒

【試薬】 HCl、NaNO₂、NaOH、2-ナフトール、EtOH (エタノール)、クロロホルム、ヘキサン

【実験操作】

○ジアゾニウムイオンの調製

- ① 50ml 三角フラスコにアニリン 1ml をとり、これに 6mol/l 塩酸 10ml を加えて溶解させる。
 - ② 溶液を氷水で冷やし、温度を 10℃以下にする。
- # 別に亜硝酸ナトリウム 0.8g を試験管に取り、水 3ml に溶かす。これを②で調製した溶液に一気に加え、氷冷しながら 10 分間よく攪拌する。この溶液は次のカップリング反応まで氷冷しておく。

○カップリング反応

- ④ 200ml ビーカーに 2-ナフトール 1.6g をとり、これに 10%水酸化ナトリウム水溶液 25ml を加えて溶かす。
 - ⑤ この溶液を氷水で冷やし、温度を 5℃以下にする。
 - ⑥ 溶液をよくかき混ぜながら、③で調製したジアゾニウム塩の水溶液を加える。なお、このとき溶液の温度を 3~8℃に保つようにする。
 - ⑦ 溶液をときどきかき混ぜながら、30 分間氷冷する。
 - ⑧ 析出した固体を吸引ろ過し、50ml の水で 2 回、エタノールで 1 回洗浄する。
-) 得られた結晶をシャーレに入れて風乾し、収量および収率を求める。

第 1 日目の実験はここで終える。

【第2日目】（「アゾ染料の合成」の続き）

○融点測定

合成したサンプルと標準試料の融点を測定し、比較する。

【実験操作】

⑩片端を封じたキャピラリーに試料を入れ、融点測定器の温度計の近くに装填する。

+ ガスバーナーで予想融点よりも 20℃ほど低めまで加熱した後、昇温速度 1~2℃/min で加熱し、融解始めと終わりの温度を 0.1℃の桁まで読みとる。

【実験操作についてのコメント】

* について：キャピラリーに試料を入れるには、時計皿の上に結晶を置き、これをスパチュラのへらで細かく砕き、キャピラリーの口で結晶を押さえるようにして内部に押し込み、逆さにして封じ端を軽く実験台に落として詰める。キャピラリーに 2~3mm 程度の長さに詰める。

+ について：融け始めは結晶の下に少し液体が認められるところ、融け終わりは最後の結晶が融けたところを意味する。なお、この化合物の融点は 130℃程度である。融点測定は 3 回行い、平均値を融点として報告する。

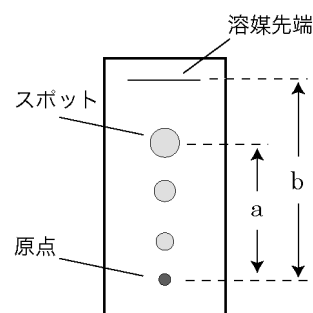
○薄層クロマトグラフィー

合成した染料と数種類の染料を薄層クロマトグラフィーにより同定する。

【クロマトグラフィーについて】 現在の分離・精製方法においてクロマトグラフィーの果たす役割は極めて大きい。その多くは吸着や分配平衡における平衡定数の差が化合物によって異なることを利用している。代表例として吸着による分離の原理を述べると、今、成分 A と B の混合物があるとする。A と B とは吸着する性質が異なり、例えば A は吸着しがたく離れやすく、B は吸着しやすく離れがたいとする。この混合物をある吸着相（固定相）におき、移動相（溶媒）で展開すると吸着と脱離の差により A のほうが B よりも移動の距離が大きくなり分離が可能となる。このような現象は今までにペーパークロマトグラフィーを経験していれば容易に理解できる。

【薄層クロマトグラフィーについて】 固定相として種々の吸着剤が用いられる。シリカゲル、アルミナ、珪藻土はよく知られている。移動相としての展開溶媒は有機溶媒や水などを用い、あまり沸点の高くないことが必要である。溶媒の誘電率と極性ととの比例関係から最適の溶媒を選択するが、混合溶媒もしばしば用いられる。

<Rf 値について> 化合物が同じであれば、同一条件下では同じ展開を示す。同一条件とは固定相、移動相、温度が一定であることを意味する。このとき展開距離を必ずしも一致させなくても、化合物の展開距離と溶媒の先端までの距離の比（移動率という）は一定となる。この移動率を Rf 値という。Rf 値が大きければその溶媒ではあまり吸着せずよく展開したことになる。通常、Rf 値は 0.1~0.8 の範囲の溶媒が適当である。



$$Rf = a / b \quad (0 \leq Rf \leq 1)$$

【実験操作】

- ⑫ 合成した化合物および標準試料約 **0.01g** をそれぞれ試験管にとり、クロロホルム **2ml** に溶解する。
0.01g を量るには **701** 号室にある精密天秤を使用すること。
- ⑬ 薄層板の下から **1cm** 程度の位置に試料をプロットする。プロットするための「筆」には毛細管を使用する。
- ⑭ ヘキサン：酢酸エチル = **20:1** の混合溶媒を **50ml** ビーカーに深さが **5mm** 程度になるように入れ、アルミホイルで蓋をして数分間放置する。
- ⑮ 試料をプロットした薄層板を、プロットした側が下になるようにして、展開溶媒を入れたビーカーに静かに入れて蓋をして展開し始める。
- ⑯ 溶媒の先端が薄層板の上端から **5mm** 程度に達したら、素早く薄層板を取り出し、薄層板から溶媒が完全に蒸発してしまう前に、溶媒の先端に印をつける。
- ⑰ 各試料の **Rf** 値を求める。

○紫外可視吸収スペクトル（この実験は二班共同で行う。二班で1つの試料。）

【実験操作】

- ⑱ 合成した試料のうち、おおよそ **5mg** を正確に秤り、**25ml** メスフラスコに完全に移し、ヘキサンを加え **25ml** とする。
- ⑲ 上記の溶液を **1ml** ホールピペットを用いて **1ml** 正確にはかりとり、別の **25ml** メスフラスコに入れ、ヘキサンを加えて **25ml** とする。
- ⑳ この溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定し、吸収極大の波長とその波長におけるモル吸光係数 ϵ を求める

実験 B

大腸菌染色体 DNA の抽出

- 1) 菌液 10ml を遠心管(Nalgen50PA)に移し、7000rpm(round per minute)、4℃、10 分間遠心する。
- 2) 上清(sup=supernatant) をデカンテーションで捨てる。ここまで、こちらで準備。
沈澱(ppt=precipitate)を 5ml の 50mM トリス-塩酸(pH8.0)-50mM EDTA 溶液に懸濁し、別のプラスチック遠心管(Corning15)に移す (デカンテーション)。
- 3) 0.5ml のリゾチーム溶液を加え、遠心管のチャップを絞める。ロッキングで穏やかに混合した後 (観察)、室温で 15 分間静置する。
- 4) 1ml の STEP 溶液を加え、よく混合し、50℃の恒温水槽で 1 時間保温する。時々穏やかに混合する (観察)。
- 5) 6ml の TE 飽和フェノールを加え、液が乳状になるまで約 10 分間混合し、3000rpm、室温、10 分間遠心する。
- 6) 界面に存在する物質(細胞膜、蛋白質など)を取らないように注意しながら (観察)、上層を未使用のプラスチック遠心管に移す。
- 7) 再度回収量と等量の TE 飽和フェノールを加え、良く混合し 3000rpm、室温、10 分間遠心する。
- 8) 上層を未使用のプラスチック遠心管に移す。容量を遠心管の目盛りで読み取る。
- 9) 1/10 容量の 3M 酢酸ナトリウム溶液を加え (観察)、さらに全体量の 2.5 倍量のエタノールを加えて穏やかに混ぜる。白い糸状の沈澱(DNA)が見えるはずである。
- 10) パスツールピペットで DNA を巻取る。

【試薬類】

1. 50mM トリス-塩酸(pH8.0)-50mM EDTA 溶液
2. 10mg/ml リゾチーム溶液
50mM トリス-塩酸(pH8.0)-50mM EDTA 溶液に溶解。
3. STEP 溶液
0.5% SDS-50mM トリス-塩酸(pH8.0)-0.4M EDTA-
1mg/ml プロテインナーゼ K
4. TE 飽和フェノール
TE(10mM トリス-塩酸(pH7.5)-1mM EDTA)で飽和したフェノール。フェノールはオキシキノリン で黄色に 着色してある。
5. 3M 酢酸ナトリウム溶液(pH5.2)
6. エタノール

【機器】

- ① 50℃恒温槽 (インキュベーター) 1 台、②ミキサー 1 台

【器具】

- ① 遠心管(Nalgen50PA) 1 本/班、②プラスチック遠心管 3 本/班
③ ピペット 10ml 4 本/班、1ml 5 本/班、④パスツールピペット 1 本/班

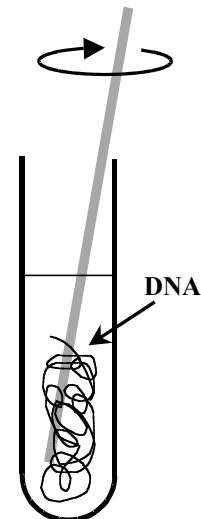


図1 パスツールピペットによる DNA の巻取り

実験 C

電解重合による導電性ポリマーの合成と エレクトロクロミック材料、リチウム二次電池への応用

目的と原理

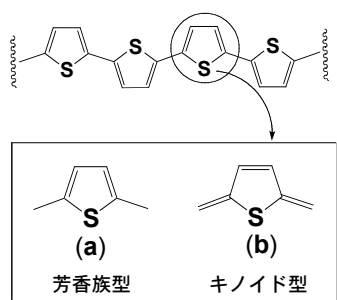
目的

チオフェンとアニリンの電解重合を行い、高導電性ポリマーフィルムを得る。このポリマーフィルムの高導電性の確認、および得られたポリマーの脱ドーピング反応による色の変化(エレクトロクロミック効果)を観察すると共に、電導度の変化を調べる。また電解重合で得られたポリチオフェン-フィルムを正極に用い、負極にリチウム金属を用いた二次電池を作成する。これらの実験を通して導電性有機ポリマーの合成法、電導機構、およびその応用について理解を深める。

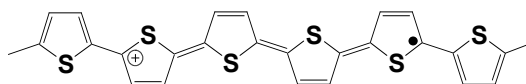
原理

(1)導電性ポリマーのドーピングによる結合変化とバンド構造

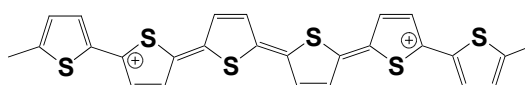
ポリアニリンやポリチオフェンのようなポリマーは、ポリマー自身が π 共役系を成し、全共役ポリマーと呼ばれている。一般に低分子の中性有機物質では、パウリの排他原理に従って、エネルギーの低い分子軌道から順番に2個ずつ電子が占有される(2つの電子は up spin と down spin を持つ)。電子占有された一番エネルギーの高い軌道は HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) と呼ばれ、電子占有されていない一番エネルギーの低い分子軌道は LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) と呼ばれる。このような低分子同士が無限に連なった中性の全共役ポリマーでは、低分子における HOMO がポリマーにおける価電子帯 (valence band) を成し、低分子における LUMO がポリマーにおける伝導帯 (conduction band) を形成する。通常、全共役有機ポリマーは価電子帯のトップと伝導体の底の間のエネルギー差 (バンドギャップ) が広く、価電子帯は電子によって満たされ、伝導帯は空である。従って、絶縁体になる。このポリマーを酸化すれば価電子帯から電子が奪われるため、価電子帯に電子の非占有部分 (ホール) が生じ (ホールが注入される)、また還元すれば伝導帯に電子が入り、共にポリマーの電導度が大幅に向上することが期待される。初期の導電性高分子の研究 (1970 年代後半) はこのような発想で行われたが、研究が進むにつれて無機半導体で見られる上記の考えは必ずしも有機ポリマーには当てはまらないことが明らかになった。



(c) ポーラロン構造



(d) バイポーラロン構造



ポリチオフェンを例にとり、ポリマーの酸化によって電導性が発現するメカニズムを説明すると次のようになる。ポリチオフェンの構造は芳香族型(a)とキノイド型(b)が考えられ、前者の方がエネルギー

的に安定である。ポリマーを酸化すると、芳香族型ポリチオフェン鎖の一部に結合状態の歪みが生じてキノイド構造ができる。そしてその部分から電子が一個奪われてポーラロン(c)と呼ばれる状態ができる。結合の歪みを生じたキノイド構造部分では、ポリマーの酸化エネルギーが小さくて済むためにポリチオフェンの構造内でこのようなことが起こる。さらに酸化されるとバイポーラロン(d)と呼ばれる状態ができる。

酸化によるバンド構造の変化をエネルギー準位の変化で見てみよう。キノイド構造部分の価電子帯のエネルギー準位はトップ付近に有り、酸化によってポーラロンレベルとして、バンドギャップ内にレベルが生じる(図1(b))。またこのレベルのLUMOとして、伝導帯の底付近のレベルがギャップ内に降りたもう一つのポーラロン準位が生じる(伝導帯は芳香族構造をベースにしたポリマーであるが、このポーラロン準位では、そのポリマーの一部がキノイド構造に変わっている。芳香族より不安定である構造を反映して、バンドギャップ内にレベルが生じる)。この段階でポリマーは正の電荷をもつので、対アニオンがポリマー中に入る。これをドーピングという(シリコンなどの真性半導体に不純物を入れることをドーピングと呼ぶのに倣って、この名称が付けられている)。ドーピングが進むとポリマー鎖の別の部分にポーラロン構造ができるよりも、ポーラロンの電子がもう1つ奪われる方がエネルギー的に有利なため、酸化によってバイポーラロン(図1(c))が形成される。さらに酸化とドーピングが進むと、一本のポリマー鎖中でバイポーラロン構造が多数でき、それらが重なり合うようになる。これに伴って、価電子帯と伝導帯からバイポーラロンレベルが供給されてバイポーラロンバンドになり(図1(d))、ついには価電子帯部分と伝導帯部分でそれらがほとんどつながって金属的なバンド構造になる(図1(e))。

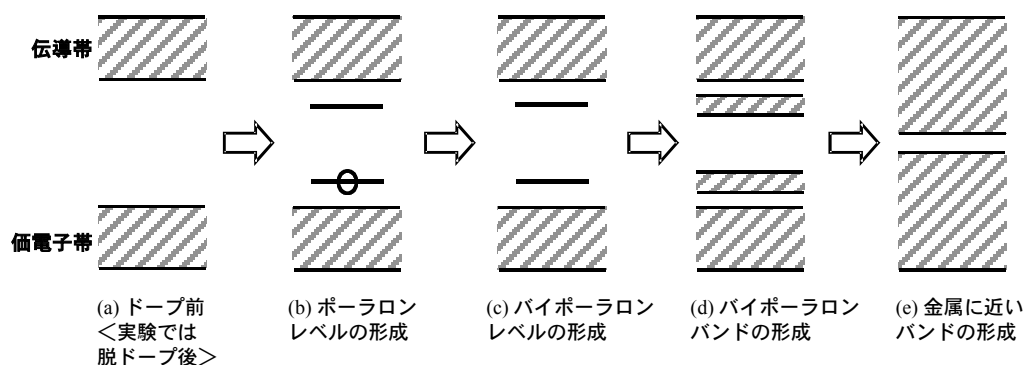


図1 アクセプタードーピングによるポリチオフェンのバンド構造の変化

(2) 導電性ポリマーの応用

有機物は一般に絶縁体であることがよく知られている。本実験の方法は簡単にフィルム状の高導電性有機ポリマーが得られるため、応用面で重要である。この分野の研究は、1977年に報告された、白川英樹(日)、A. G. McDiarmid(米)、A. J. Heeger(米)らの研究に端を発している。白川が開発したフィルム状ポリアセチレンにアクセプター性不純物(例えばヨウ素)をドーピングすると、電導度が 10^7 倍余り増加し、有機ポリマーであるにもかかわらず金属領域の電導度を示すことを発見した。この研究がきっかけとなり、本実験にあるポリチオフェン、ポリアニリンなど数多くの導電性ポリマーが開発された。現在では導電性ポリマーは、コンデンサー、電池、有機エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、写真フィルムの帯電防止剤、太陽光遮光窓ガラスなどに広く使われている。特にコン

センサー（例えば携帯電話用）と電池への応用は重要であり、有機物特有の軽量、安価、成形性の特徴がいかに発揮されている。

なお、上記の3人は「導電性ポリマーの発見と開発」によって2000年のノーベル化学賞を受賞している

《参考書》

1. 吉村 進、「導電性ポリマー」共立出版 (1987).
2. 岡野光俊、「現代化学」8月号, 31-33 (1990).
3. 山本隆一、松永 孜、「高分子新素材 One Pointポリマーバッテリー」、共立出版 (1990).

実験操作

0. 実験器具および試薬

サンプル管 (50 mL 用) 4 個、ネサガラス、ピンセット、セロテープ、ワニグチクリップ付リード線、電池 (9 V) 1 個、テスター、ラベル、ドライヤー、リード線、サインペン、液晶表示、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$) 0.7 g、過塩素酸リチウム (LiClO_4) 0.2 g、チオフェンのアセトニトリル溶液 (1 mol/L) 5 mL、アセトニトリル 15 mL、テトラヒドロフラン 20 mL、アニリン、塩酸、蒸留水、白金板、メスシリンダー、リチウム金属、ナイフ、抵抗 (250 Ω 、1 k Ω)

◆実験中は安全眼鏡を着用のこと

実験 1. 電解重合によるポリチオフェンの合成とエレクトロクロミック効果の確認

[1] 50 mL のサンプル管にテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを 0.7 g 入れ、アセトニトリル 15 mL を入れて完全に溶解させる。チオフェンのアセトニトリル溶液 5 mL を取り、上記のサンプル管に加える。ネサガラスを正極、白金板を負極にしてワニグチクリップのついたリード線を接続し、この溶液に挿入する。

このリード線を 9 V 電池に接続する (図 2) と、正極上にポリマーフィルムが析出する。重合時間は約 30 秒である。このとき、発泡や溶液の色の変化を観察せよ。これまでの過程を電解重合、ドーピング過程という。次に白金板を新たなネサガラスと交換して、電池との接続を以前とは逆にし、約 40 秒間電流を流す。この場合、負極で起こる過程を脱ドーピング過程という。両極上のフィルムの色変化 (エレクトロクロミック効果：印加電圧によって色が変わる現象) を観察せよ。

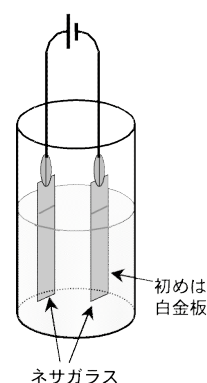


図 2 電解セル

[2] 正極上と負極上のポリマーの電導性：ネサガラス電極を溶液から取り出し、約 15 分間室温で乾燥する。次に両極のポリマーフィルムをネサガラスから剥離する。約 15 分間ろ紙の上で乾燥した後、テスターで電導性を比較する (急ぐ場合はドライヤーで乾燥させてもよい)。

【注意事項】 正極と負極は絶対にショートさせないこと。ワニグチクリップは溶液に触れないよう注意する。

【参考】 ネサガラス: 光学的に透明で電導性を示すガラス。ガラス表面に SnO_2 、 InO_2 等の光学的に透明な導電体を蒸着した一種の複合材料。導電性高分子との比較のため、ネサガラスの両面の電導性をテスターで調べておくとよい。

実験2. ポリアニリンのエレクトロクロミック効果

メスシリンダーにより 15 mL の水を計り、50 mL のサンプル管に入れる。ここに 3 mL の濃塩酸、続いて 2 mL のアニリンを加えて溶かす。次に白金板 2 枚を図 2 と同じ要領で液につける（ワニグチクリップが液につからないように注意せよ）。抵抗 ($200 \Omega \sim 1 \text{ k}\Omega$) を通して両白金板を電池に 5~10 秒間（抵抗値に依存する）接続すると、正極に緑青色のポリアニリンがフィルム状に付着する（ポリアニリンの付着した電極を以後ポリアニリン電極と呼ぶ）。薄い膜の方が後で行うエレクトロクロミズムの実験において速やかな色の変化が見られる。次に新たなサンプル管に 17 mL の水と 3 mL の濃塩酸を加える。これに上記の実験で用いたポリアニリン電極および白金電極を希塩酸（水 5 mL に濃塩酸 1 mL を入れる）で洗った後に挿入し、前者を電池の負極に、後者を電池の正極に抵抗を通して数秒間接続する。ポリアニリン電極では緑青色のポリマーが黄色に変わる。次に電池との接続を逆にすると、ポリアニリン電極の色は再び緑青色になる。この色の変化は上手に行うならば何百回繰り返すことができる。アニリンを含まない溶液でエレクトロクロミズムが観測されることから、色の変化を示すのがアニリンでなく、ポリアニリンであることが示される。余裕があれば、実験 1 [2] の操作と同様に、膜を剥離し、色調と電導性との対応を確認し、ポリアニリンのエレクトロクロミック効果を考察せよ。

実験3. 導電性ポリマーを正極に用いたリチウム二次電池の作製

白金電極 2 枚を用い、実験 1 の電解重合法で再び正極上に高電導性ポリチオフェンフィルムを作製する（ネサガラス上に導電性ポリマーを作製すると、充放電時の色変化を観察しやすいが、多少剥がれやすい）。このフィルムが電極に付いたままの状態室温で約 15 分乾燥する。次に 50 mL のサンプル管に過塩素酸リチウム 0.2 g を入れ、続いてテトラヒドロフラン 20 mL を加えて完全に溶解させる。この溶液に上記で作った電極に付いたポリマーフィルム、およびワニグチクリップでとめたりチウム片を入れる（リチウム片はナイフで 3~5 mm 角位の大きさに切り、ニッケル線をこれにさし込み、ニッケル線をワニグチクリップでとめる）（図 3）。

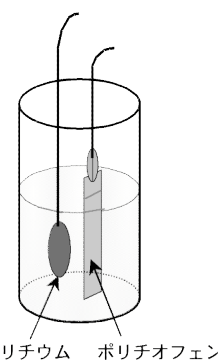


図3 リチウム-ポリチオフェン電池電解セル

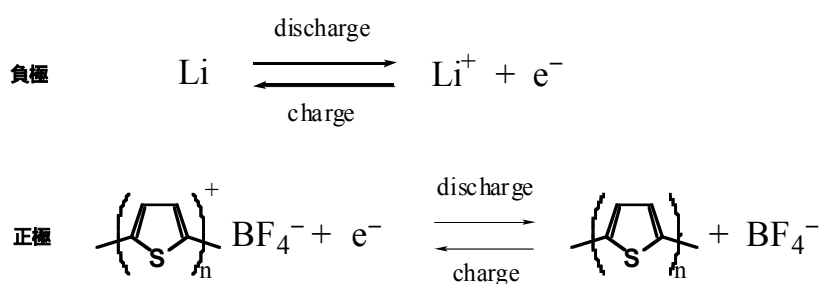
このセルは電池になっている。250 Ω の抵抗をはきんで、2つの電極をテスターにつないで、電圧と電流の時間変化を測定せよ。電流が充分小さくなったら、この電池を液晶表示に接続しても、表示は現れないであろう。

次に充電を行う。1 $\text{k}\Omega$ の抵抗を通してリチウム極を電池の負極に、ポリチオフェン極を電池の正極に約 10 分間接続する。この後、セルを再びテスターにつなぐと、より大きな電圧と電流が観測されることから、このセルは二次電池であることが判る。また、この状態で液晶表示につなぐと表示が現れる。

実験に使用したリチウム片、リチウムくずは、すべてメタノールの中に入れて処分せよ（絶対に水の中に入れてはならない！）。

【注意事項】リチウム片は吸湿性であり水と反応してその表面に LiOH ができる。また空気中の窒素や炭酸ガスとも反応してそれぞれ Li_3N 、 Li_2CO_3 を生成する。従ってリチウム片を空气中で扱う時は手早く行う必要がある。また、リチウム片が目に入ると強アルカリのため失明の恐れがある。従って実験時は安全眼鏡を着用し、なるべく目をリチウムに近づけないようにして行うこと。またリチウム片が直接身体に触らないように気をつけよ（火傷の恐れもある）。金属リチウムは水と激しく反応するので危険である。

《参考》一次電池＝使い捨て電池、二次電池＝充電可能電池。この電池の充放電反応を以下に示す。



Scheme リチウム-ポリチオフェン電池の充放電反応

実験結果の評価

レポートの基本構成： レポートは、①目的、②実際に行った実験結果の詳細の記述、③結果の評価と問題に従った考察の順にまとめること。

実験 1 の問題

- (1-1) [1]において色の変化が起こる理由を説明せよ。
- (1-2) 電解重合の反応機構を考えよ。
- (1-3) [1]において、電池との接続を逆転した後の正極上のポリマーは電導性が高く、負極上のポリマーは電導性が低い。この理由を説明せよ。
- (1-4) $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ の役割について説明せよ。

実験 2 の問題

- (2-1) 色の変化が起こる理由を説明せよ。
- (2-2) 電解重合の反応機構を考えよ。
- (2-3) 電気化学実験で白金を電極としてしばしば用いる理由を考えよ。

実験 3 の問題

- (3-1) 充放電反応の反応機構を説明せよ。
- (3-2) なぜリチウム-ポリチオフェン電池が機能するのか説明せよ。