

強者の戦略

森 上総です。先週の問題いかがだったでしょうか。問題を解くだけなら……そうですね、問2にだけ注意すれば満点が狙えるのではないのでしょうか。早速ですが、前回の問題の解答・解説です。

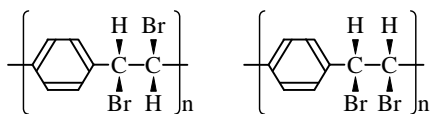
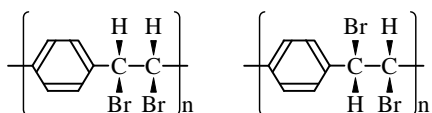
<解答>

問1

3.9%

問2

構造



理由

主鎖に連続した共役二重結合をもつ高分子が導電性をもつが、臭素付加により共役二重結合が失われるため。

問3

62%

<解説>

問1

ポリアセチレンの重合度を n_{PA} とし、PPV の重合度を n_{PPV} とする。

同じ分子量であるので、

$$26n_{PA} = 102n_{PPV}$$

となる。よって、

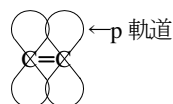
$$\frac{n_{PA}}{n_{PPV}} \doteq 3.92$$

問2

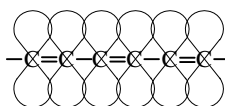
構造に関しては、臭素付加をさせた際に不斉炭素原子が生じることに注意する。

理由に関して。単結合と二重結合が交互に並んだ結合を共役二重結合という。

p 軌道をもつ炭素原子どうしが結合すると、次のように p 軌道どうしの重なり合いが生じ、 π 結合ができる。このような結合をしているのが炭素-炭素二重結合である。



二重結合と単結合が連続すると、紙面上では単結合のように描かれる部分でも p 軌道どうしの重なり合いが生じる。



この重なっている p 軌道上を電子が移動することができるのでポリアセチレンやポリパラフェニレンビニレンは導電性をもつ。しかし、臭素付加すると π 結合の連続性が失われるので、導電性がなくなる。

問3

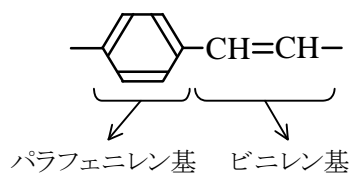
繰返し構造 1 個分の式量は 260, 繰返し構造 1 個分に付加する臭素の式量は 160 であるので、

$$\frac{160}{260} \doteq 61.5$$

強者の戦略

いかがだったでしょうか。問題自体の難易度は、そうですね「中程度」といったところでしょうが、この問題は前回述べた通り題材がアツいです！「え、導電性高分子でしょ？ 知ってますよ、10年前の白川先生のノーベル化学賞の受賞理由になった、アレですよ」なんて声が聞こえてきそうです。確かに、ポリアセチレンはその際に話題になった物質ですね。では、本問の題材になっているもう一方の物質、ポリパラフェニレンビニレンについては御存じですか？ 実は、今年2010年のノーベル化学賞と関係があります！

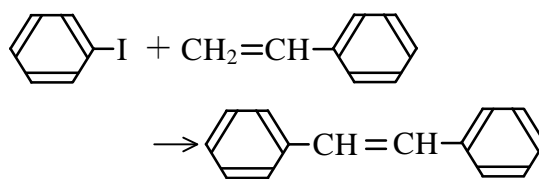
ポリパラフェニレンビニレンは、パラフェニレン基とビニレン基が連続した構造をしており、解説で述べた通り、共役二重結合をもちますから導電性を持ちます。



このポリパラフェニレンビニレンは高い導電性を持ち、有機EL素子などに利用されています。

ところで、このポリパラフェニレンビニレンはどのようにして合成されるのでしょうか？ 高校化学で習う、縮合重合や付加重合で合成するのは無理ですね。合成に今年のノーベル化学賞受賞者であるヘック氏によるヘック反応が用いられています。

ヘック反応とはパラジウム錯体を触媒として塩基存在下でブロモベンゼンやヨードベンゼンなど（ハロゲン化アリールといいます）で、アルケンの水素を置換する反応です。詳細な反応条件はここでは省略しますが、次のような反応を起こすことができるわけです。



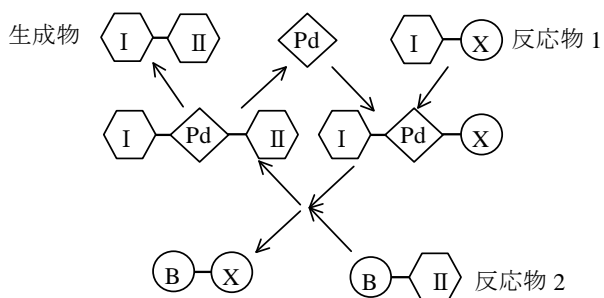
強者の戦略

ポリパラフェニレンビニレンの合成には、このヘック反応が必須なわけですが、この際に触媒としてパラジウム錯体を用いた点が、その後のクロスカップリング反応の発展に大きく寄与したとの評価を得ました。

さて、せっかくなので、クロスカップリングについても少し、大雑把にはなりますが言及しておきましょうか。鈴木カップリングを例にとりましょう。

まず、新たに合成する有機化合物の原料となる有機化合物 I と有機化合物 II を準備。単結合を形成したい部分の一方にハロゲン X，もう一方にホウ素 B を結合させておきます。ここでは I にハロゲンを結合させ I-X，II にホウ素を結合させて B-II としておきましょうか。

これらに触媒となるパラジウムを加えると、まず I と X の間にパラジウムが割り込んだ状態、I-Pd-X といった状態に変わります。ここに B-II が近付くと、ホウ素とハロゲンが結合して、BX となり抜けまます。一方で、残ったものどうしも結びつき、I-Pd-II といった状態になります。その後、パラジウムは脱離し I-II となり、晴れて I と II は結合する、といった次第。



「要するに……」って感じで、ざっくりと文字化すると、これだけのことですが、用いる触媒、反応を起こす条件などが異なれば、どこかで反応が止まり上手く反応が進行しません。思考錯誤の末に開発された手法であり、鈴木先生や根岸先生がノーベル賞受賞に至ったのもうなずけます。