

高分子の分子量: 低分子との違い

低分子・タンパク質



ポリマー

分子量

決まった値
(単分散)

ある程度の分布を持つ
(重合度の違いによる)

質量分析
スペクトル

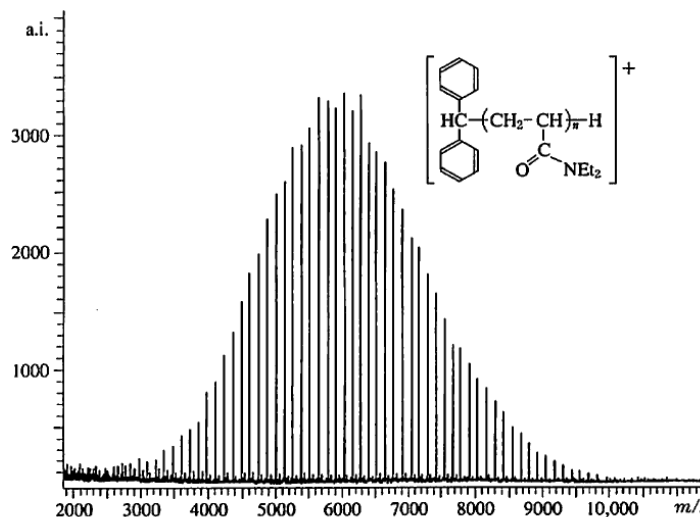
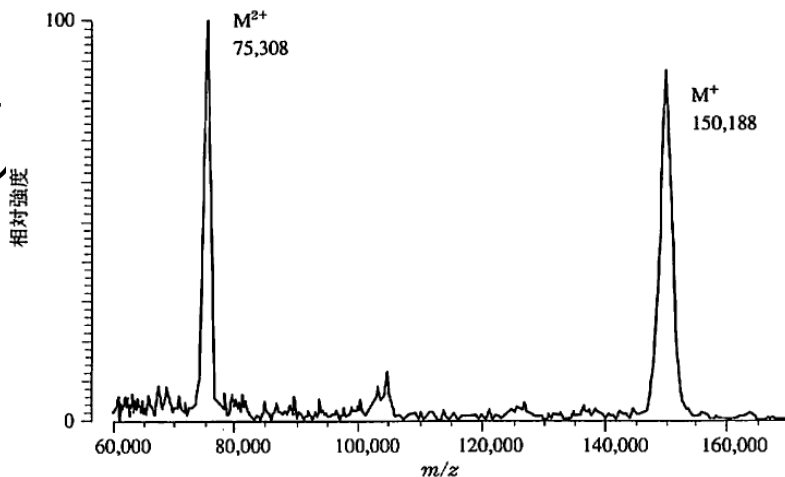


図4-18 ポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)のMALDI-TOFMS
(平均分子量 6300)



田中 耕一 (島津製作所)



"for their development of soft desorption ionisation methods for mass spectrometric analyses of biological macromolecules"

マトリックス支援レーザー脱離イオン化法
(Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization, MALDI)

ポリマーの分子量分布

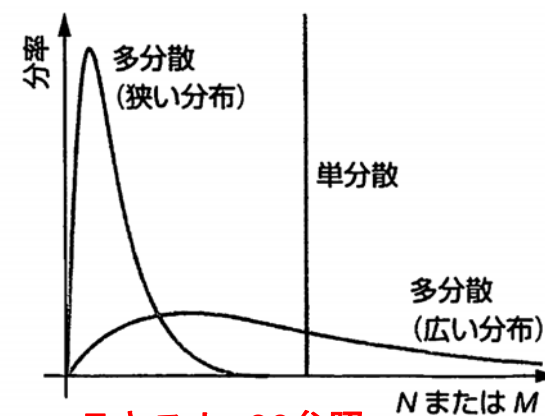
$$\text{数平均分子量 } M_n = \frac{(\text{ポリマー全体の重さ})}{(\text{ポリマー全体の分子数})}$$

ポリマー1本あたりの
正確な平均分子量
→

$$\text{重量平均分子量 } M_w = \frac{(\text{重さ}) \times (\text{分子量}) \text{の和}}{(\text{ポリマー全体の重さ})}$$

重いポリマーをより
重要視して計算
(加重平均)
→

$$\text{多分散度} = M_w/M_n :$$



テキストp36参照

図 1.28 高分子の分子量分布の例

N は重合度, M は分子量

参考記事: 化学ポータルサイト Chem-Station

<http://www.chem-station.com/blog/2010/06/post-165.html>



平均分子量に関する例題

問 分子量10000の分子30個、20000の分子40個、50000の分子30個からなる
高分子の数平均分子量・重量平均分子量・多分散度を求めよ(有効数字3桁)。

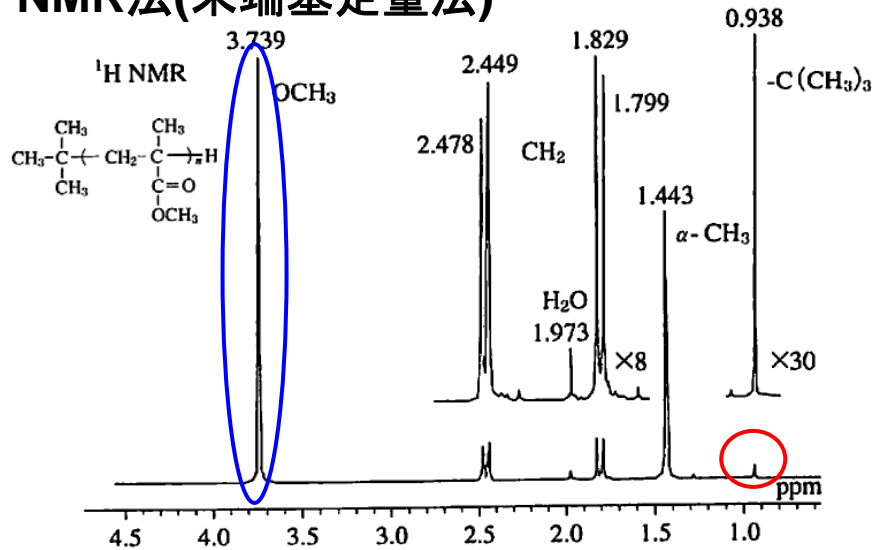
数平均分子量 $M_n =$

重量平均分子量 $M_w =$

多分散度 $M_w/M_n =$

平均分子量の測定法①

NMR法(末端基定量法)



溶媒；重ニトロベンゼン，測定温度 110℃

質量分析法

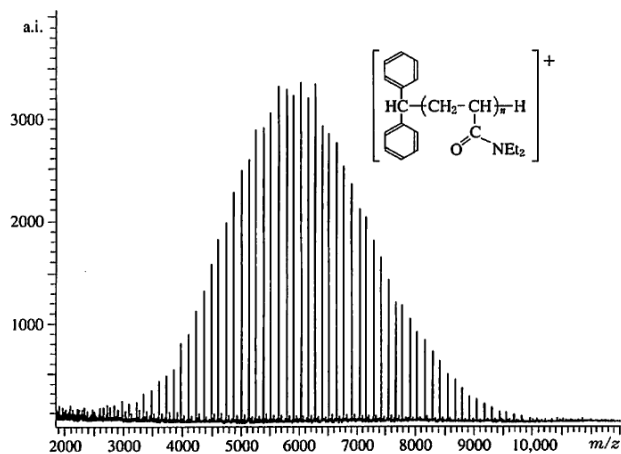


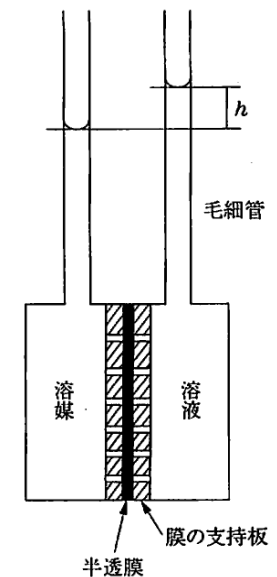
図4-18 ポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)のMALDI-TOFMS
(平均分子量 6300)

浸透圧法

$$\pi V = nRT$$

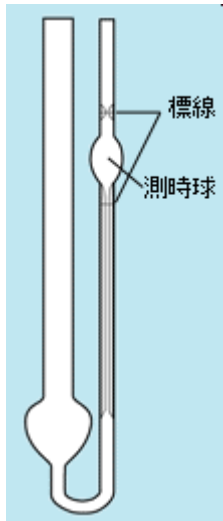
$$= wRTM$$

π : 浸透圧 (atm)
 V : 溶液の体積 (L)
 n : 溶質のモル数 (mol)
 R : 気体定数0.082
 T : 絶対温度 (K)
 w : 溶質の重さ(g)
 M : 分子量 (g/mol)



平均分子量の測定法②

粘度法:

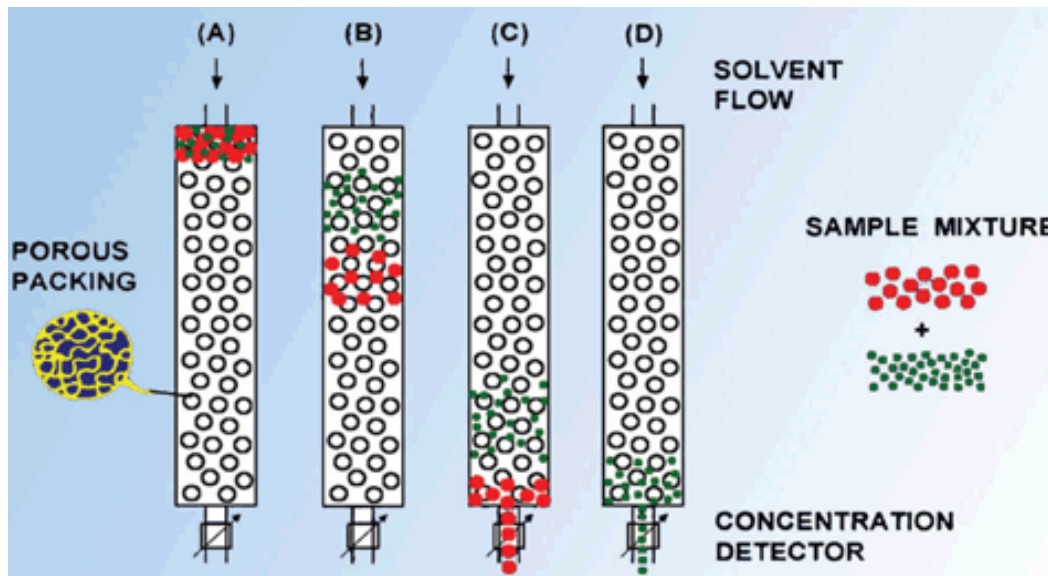


内径および長さの決まったガラス管の中を
粘性のある高分子溶液が通過するために要する時間(～固有粘度)を測定

→

Mark-Houwink-桜田の式 (教科書1章演習問題参照)

GPC法(ゲル浸透クロマトグラフィー)



分子ふるい:

小さな分子ほど引っかかってしまうため
出てくるのに時間がかかる

→

高分子の構造

一次構造:

二次構造:

三次構造:

(参考:タンパク質分子どうしは分子間会合して四次構造も形成する)

高分子の一次構造①

タンパク質の一次構造:

アミノ酸どうしの間は常にペプチド結合であるため、結合の仕方による差はない。

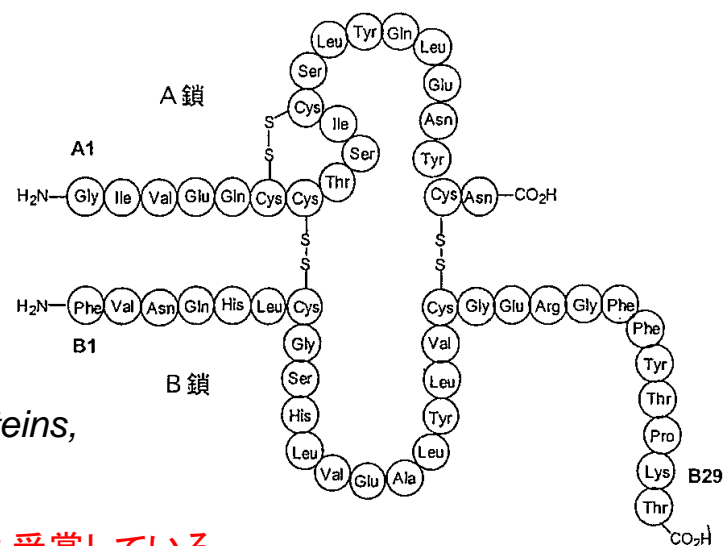


Frederick Sanger



"for his work on the structure of proteins, especially that of insulin"

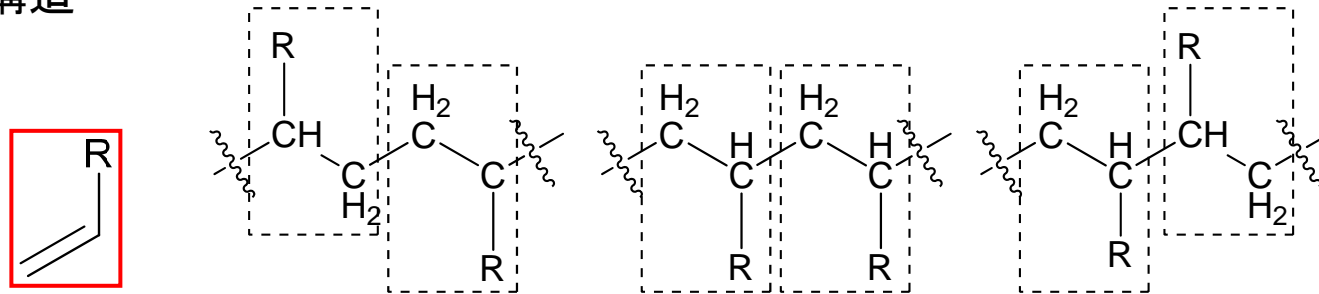
DNAの塩基配列決定により二度目のノーベル賞も受賞している



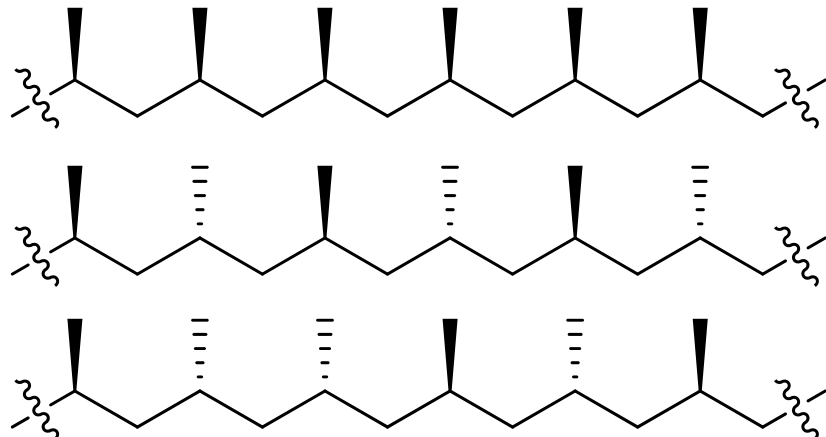
高分子の一次構造②

ポリマーの一次構造:モノマーの結合の仕方による分類が可能

(i) 頭尾構造

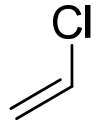


(ii) タクティシティ(tacticity):頭一尾構造における隣り合った置換基の向き



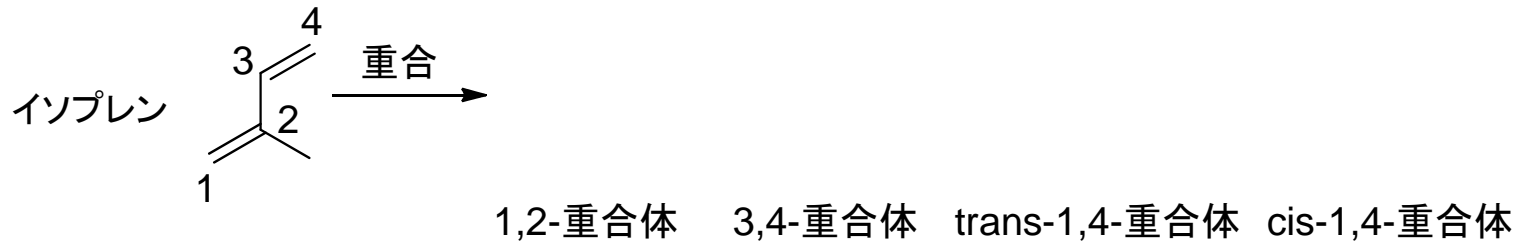
高分子の一次構造に関する例題

問 以下のモノマー「塩化ビニル」から構成されるポリマーのアイソタクチック構造を書け



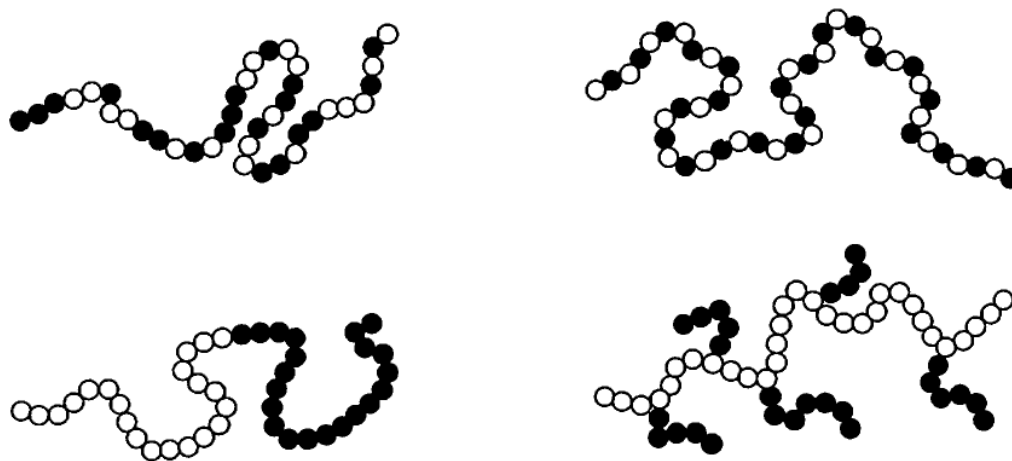
高分子の一次構造③

(iii) 付加位置の違い(重合部位が二箇所以上ある)



(iv) 共重合体(コポリマー)のつながりかた

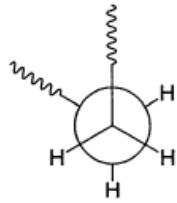
共重合体 =



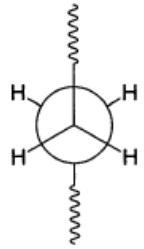
高分子の二次構造

炭化水素の構造

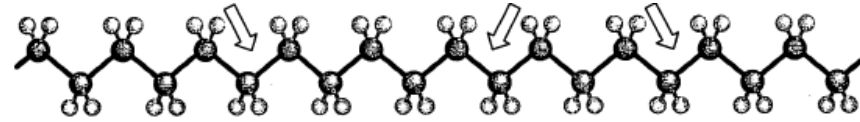
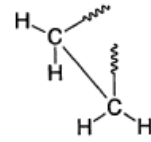
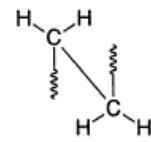
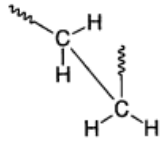
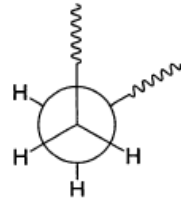
ゴーシュ (G⁻)



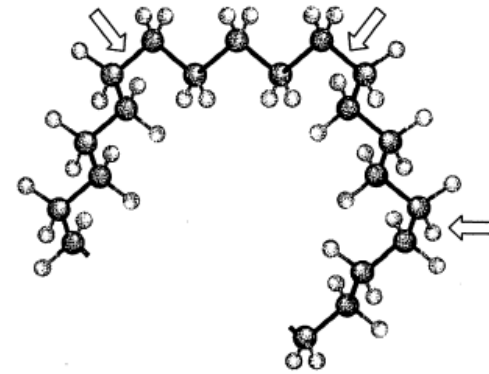
トランス (T)



ゴーシュ (G⁺)

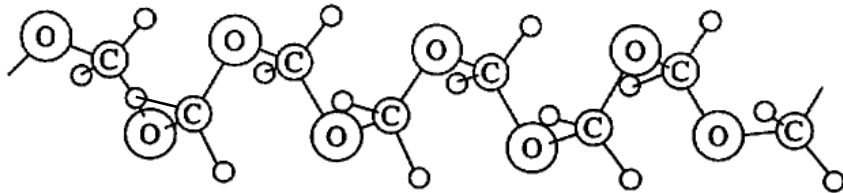
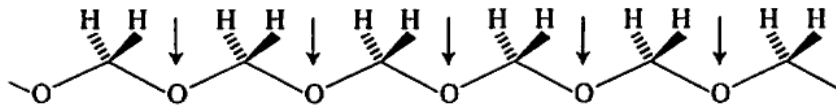


(a) すべての主鎖結合がトランス配座のポリエチレン

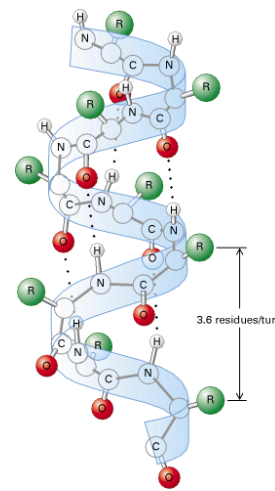


(b) 矢印で示す3か所がゴーシュになったポリエチレン

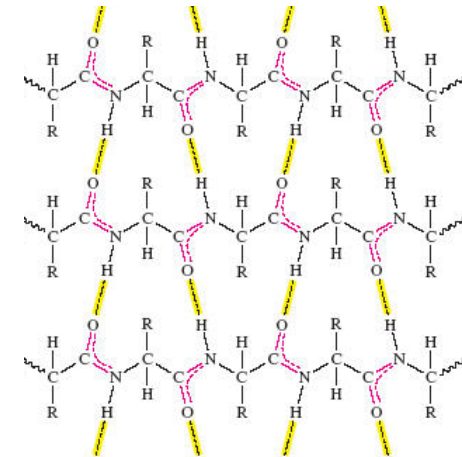
ポリオキシメチレンの構造



タンパク質の二次構造



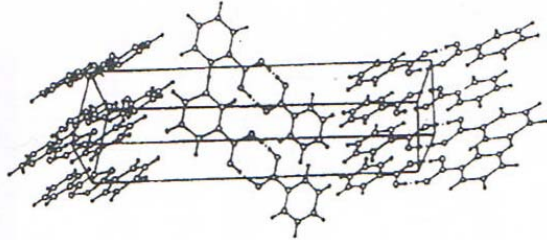
α -ヘリックス



β -シート

高分子の三次構造

低分子の結晶

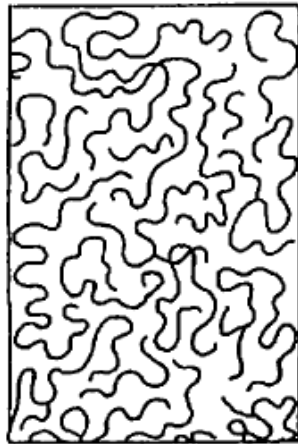


規則正しく並んでおり、同じ構造が続く

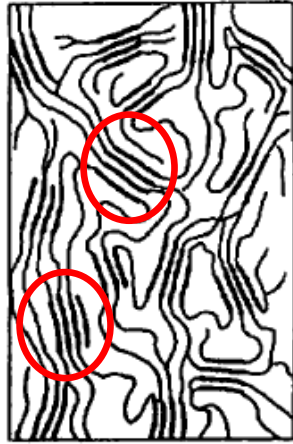
=

→

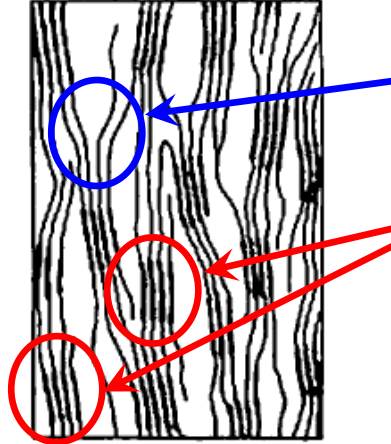
高分子の凝集状態



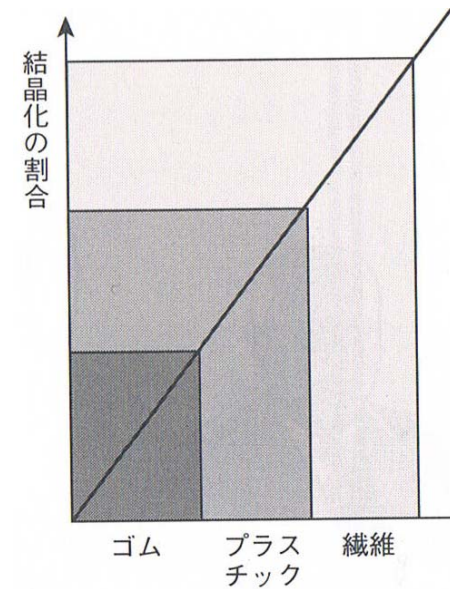
非結晶
(ゴム)



方向性のない結晶
(プラスチック)



方向性のある結晶
(繊維)



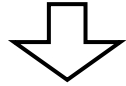
全体のうち一部分だけが規則正しく並んでいる
規則正しく並んでいる部分の量により性質が異なる

→

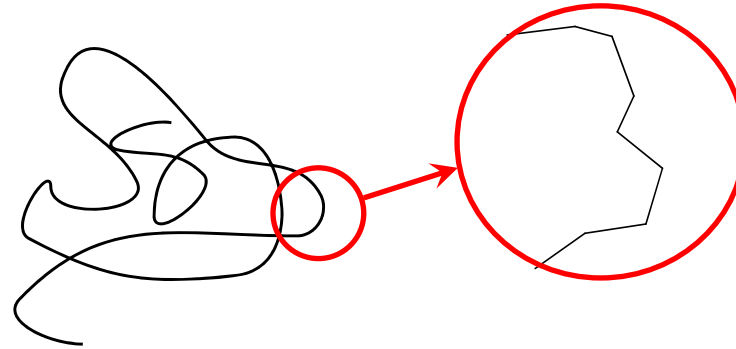
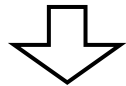
溶液中での高分子のふるまい

高分子はランダムな形をしている

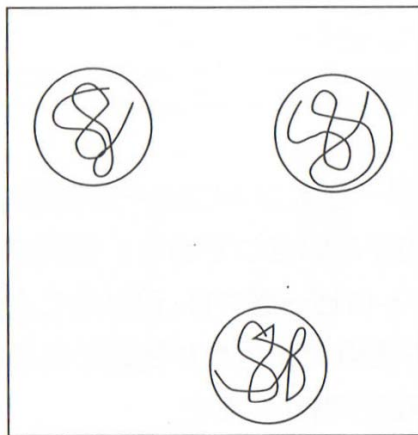
低分子における分子間相互作用:



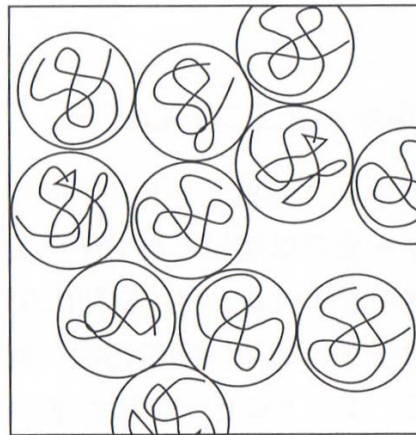
高分子では全て分子内相互作用に
→



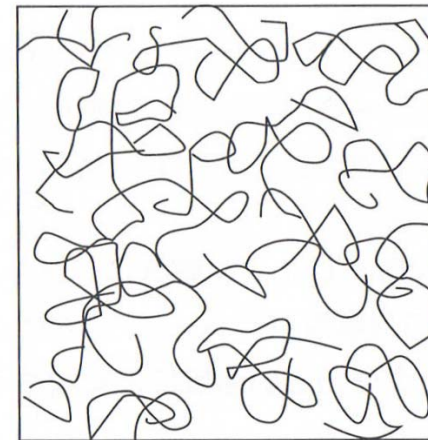
溶液中ではランダムコイルどうしが近づき、濃度が高いと絡み合う



希薄溶液



準希薄溶液



濃厚溶液