

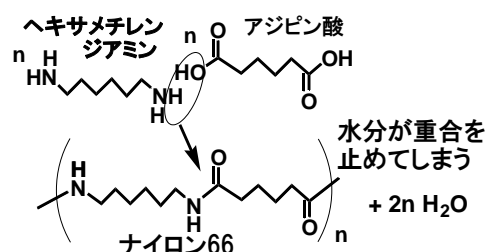
## 13. ナイロン66の合成

[目的] ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸クロライドとの反応により、ナイロン 66 が生成すること（重合反応）を学ぶ。

### [解説]

#### 1. ナイロン

絹糸のような繊維を人工的に作ることをめざし、米のデュポン社で 1927 年からカロザースがポリマーの合成研究を始めた。(分子が単独な状態を単量体 monomer, 2 分子が合体したものが二量体 dimer, 分子が多数連結したものを多量体 polymer という)。小さい分子を無限に連結させて巨大な分子を生成する反応を重合という。カロザースは 2 種類の分子を反応させて交互に連結させようとしたが、重合反応が途中で止まり、ある一定の長さを超えられない、という問題に直面した。種々検討したところ、反応の際に生じる水分が重合を止めていることがわかった。そこで、水分を徹底的に除去することで、人工繊維の合成に成功した。ただし、熱や薬品に弱いと商品価値はない。カロザースはさらに開発を進め、1934 年にナイロンを発明した。それは強く弾力性があり、高温にも耐えられる繊維であり、ストッキングなどの商品として販売され人気を博した。



ナイロンといっても、合成原料の種類によって色々なものができる。現在では、これらすべてをまとめてナイロンと呼ぶ。上の図のような 2 種類の分子からなる直鎖状の脂肪族ナイロンの場合には、ジアミン成分の炭素数を前に、ジカルボン酸成分の炭素数を後につけて区別する。上の例では炭素の数が両方も 6 個なのでナイロン 66 と呼ばれる。欧米ではナイロン 66 が主力であるが、日本ではナイロン 6 が主力である (図 1)。

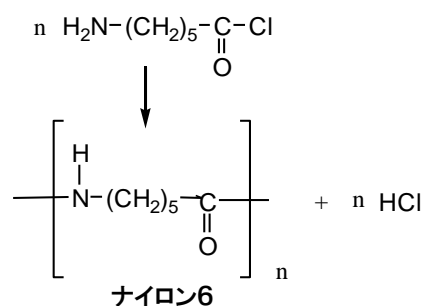
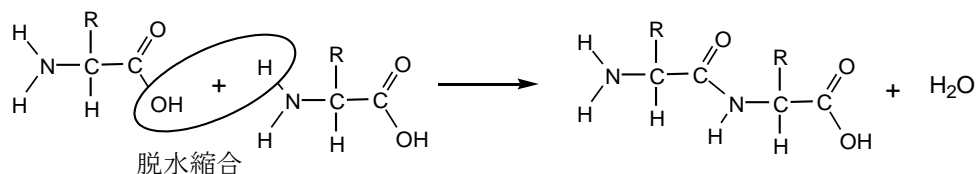


図 1. ナイロン 66 とナイロン 6

#### 2. タンパク質

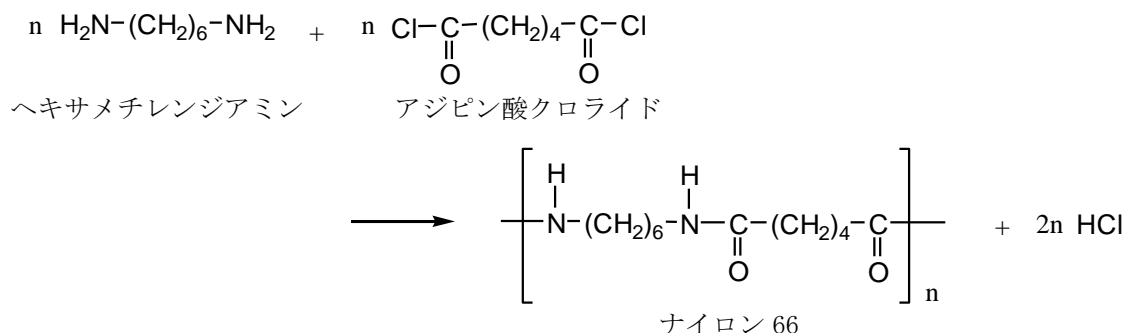
絹はカイコの繭から採れる絹フィブロインという物質であり、これはタンパク質の 1 種である。下の反応式に示すように、 $\alpha$ -アミノ酸 2 分子から水がとれて分子が連結する (これを脱水縮合という)。縮合したあとでも、分子の両端にはアミノ基 ( $\text{NH}_2$ ) とカルボキシル基 ( $\text{COOH}$ ) が残るので、別の分子をさらに結合させ、鎖をのばしていくことが可能である。このようにしてアミノ酸を連続的につないでできた高分子がタンパク質である。(タンパク質を構成するアミノ酸については 77 ページを参照)。



## [実験]

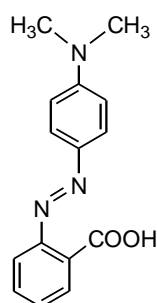
### ① ナイロンの糸を引く(界面重合)

蒸発皿に 0.5 M ヘキサメチレンジアミン溶液 (0.5 M NaOH に溶解したもの) を約 3 ml 入れる. その次に, 0.25 M アジピン酸クロライド溶液 (ヘキサン溶液) 約 3 ml をゆっくり加える. <sup>1)</sup> この際できるだけ攪拌や振動は与えないようにする. これで蒸発皿内の液は 2 層に分離し, その界面に雲のような膜としてナイロン 66 が形成される (界面重合). 膜の中央付近にピンセットを差し入れ, 連続的に膜が紡がれるように上方に引き上げていく. 膜は糸状になるので, 大きいビーカー等に巻き付けるようにして, 糸が出なくなるまで引き上げる. 引き上げが完了したら, ナイロンの糸をはずし, よく水洗いする. <sup>2)</sup>

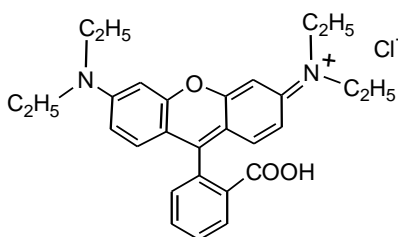


### ② 着色

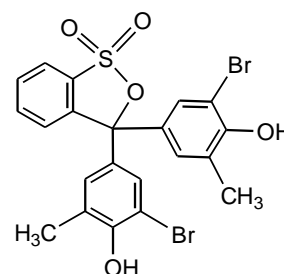
得られたナイロン糸を着色してみる. 生成したナイロンの一部を切り取り, ペーパータオルで水分を除去した後, メチルレッドなどの染料のエタノール溶液につける. <sup>3)</sup> 次に, 余分な染料を水で洗い落とし, ペーパータオルで水分を取り除き, 最後にドライヤーで乾燥させる. メチルレッドでは黄色, ローダミン B ではピンク色, ブロモクレゾールパープルでは青色に着色する. <sup>4)</sup>



メチルレッド



ローダミン B



ブロモクレゾールパープル

## [課題]

1. タンパク質とナイロンの構造上の類似点を述べなさい.
2. 本実験でヘキサメチレンジアミンの反応相手として, アジピン酸  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  ではなく, その酸クロライドを使った. また, ヘキサメチレンジアミン溶液は, 0.5 M NaOH に溶解させてアルカリ性にしておいた. これらの理由を考えなさい.

- 
- 1) ヘキサンとは直鎖状の n-ヘキサン  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  のことをさす. ガソリン中に存在する揮発性液体であり, 比重は  $d_4^{20} = 0.66$ . [引火する危険性があるため, 火気厳禁.]
  - 2) 水洗いする前のナイロンの糸には反応液がついているので, 手で触らないこと.
  - 3) ナイロンの糸が水で濡れていると, うまく染色できない.
  - 4) もし違う色に染まったときは, 3 ページの表 1 (指示薬の変色域) を参照.

## 13-2. 赤外スペクトルの測定

[目的] 物質が赤外線を吸収すること、およびその情報を利用して分子の構造が調べられることを学ぶ。

[解説]

### 1. 赤外線スペクトル

物質の構造を調べるための機器分析の手段の1つとして、赤外スペクトルがある。原子間結合距離や結合角が変わるような分子内振動に応じて、特定の赤外線が吸収される。その吸収帯の波長は官能基特有である。分子はそれぞれ固有の赤外スペクトルを示すため、それは分子指紋として化合物の同定にも使用される。

### 2. 赤外線吸収帯の波数

赤外線 (infrared) は電磁波の一種であり、可視光よりも波長が長い。波長の逆数を波数という。振動数と同様に波数の値が大きいほど高エネルギーであることを意味する。特定の置換基の分子内振動が特定の波数の赤外線を吸収する。代表的な例を以下に示す。エステルやカルボン酸などカルボニル (C=O) 部分を含む化合物では、C=O 伸縮振動による  $1700\text{ cm}^{-1}$  付近の強い吸収帯が見られる (表1)。

表1. 官能基により吸収される赤外線の波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

化合物	構造	C-O	O-H	C=O	N-H
アルコール	R-OH	1350~1260	3400~3200		
アルデヒド	R-C(=O)H			1740~1720	
ケトン	R-C(=O)R			1725~1705	
エステル	R-C(=O)OR	1210~1163		1750~1735	
カルボン酸	R-C(=O)OH	1320~1210	3300~2500	1725~1700	
アミド	R-C(=O)NH-R			1680~1630	3320~3140
アミン	R-NH-R				3500~3310

[実験]

### ナイロンのIR測定

水洗いしてよく乾燥させた (染色していない) ナイロン 66 の糸を赤外分光計 (19 ページ参照) で ATR 法により測定する。まず、バックグラウンド測定が既になされていることを確認する。<sup>1)</sup> 次に ATR のレバーをおろしてナイロンの糸を ATR ヘッドとプリズムの間にはさみ、スペクトルを測定する。<sup>2)</sup> パソコンの画面で測定結果を確認し、吸収帯の波数の数値も表示させた状態でプリンターに印刷する。第二アミド R-CO-NH-R による赤外線吸収が検出されていることを確認し、測定された波数を記録する。<sup>3)</sup>

1) バックグラウンドのスペクトルには、二酸化炭素の非対称伸縮振動 ( $2368\text{ cm}^{-1}$ )、変角振動 ( $668\text{ cm}^{-1}$ )、および水による赤外線吸収 ( $1300\sim 2000, 3500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  付近) が見られる。

2) 試料台の下にプリズム (ZnSe の結晶) が入っている。

3)  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収は N-H 伸縮振動に基づく吸収である。 $2930\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収はメチレン ( $\text{CH}_2$ ) とメチル基 ( $\text{CH}_3$ ) の C-H 伸縮振動に基づく吸収である。 $1630\text{ cm}^{-1}$  付近の強い吸収は C=O 伸縮振動に基づく吸収である。通常のエステルの C=O 伸縮振動に比べて約  $100\text{ cm}^{-1}$  も低波数側に現れているのは、右図のような共鳴構造式の寄与により、C=O の結合次数が 2 から下がっているためである。 $1540\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収はアミドの N-H 変角振動に基づく吸収である。

