

化学実験 レポート

メチルオレンジとナイロン、レーヨンの合成

200Y 年度前期、木曜
学部・学科 00A00000 シュナツペル

担当: ●●先生、■▲先生

実験日: 200Y 年 M 月 DD 日 天候: 晴、室温 25°C、湿度 70%

レポート提出: 200Y 年 M 月 DD 日

共同実験者: ●● ▲▲

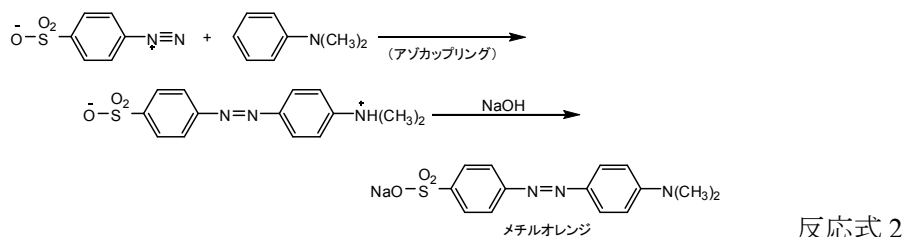
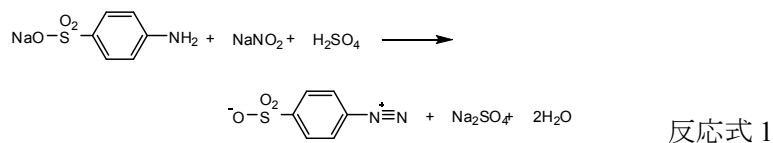


メチルオレンジは pH 指示薬として使われる。スルファニル酸とジメチルアニリンのアゾカップリングによりメチルオレンジを合成した。ポリアミド系の繊維を一般にナイロンと呼ぶ。塩化テレフタロイルと 1,6-ヘキサジアミンの重合によりナイロン繊維を合成した。セルロースをコロイド溶液にした後、繊維状に再生したものをレーヨンと呼ぶ。シュバイツァー試薬で脱脂綿を処理し、銅アンモニアレーヨンを合成した。

初めに

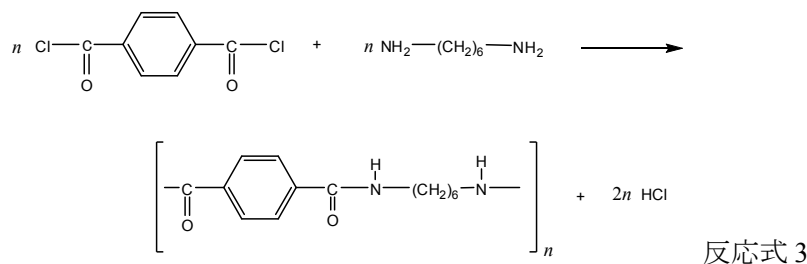
中和滴定は酸・塩基滴定ともいわれ、酸と塩基の当量点を検出する分析方法である。この滴定反応において当量点を検出する目的で用いられるのが指示薬である。指示薬はその pKa 近くの pH で急激に色調が変化するので、当量点付近の急激な pH 変化を目視により確認可能となる。その色調の変化はプロトンの結合解離に伴う指示薬分子のエネルギー状態の変化に由来する。指示薬の多くはプロトンの出入りを可能にする官能基と、 π 電子の共鳴構造を持ったベンゼン環を有する。

本実験では pH=3.1 から 4.4 に変色範囲を有するメチルオレンジを合成した。初めにスルファニル酸のナトリウム塩に亜硝酸ナトリウムを反応させジアゾ化をおこなう(反応式 1)。次にジメチルアニリンを反応させジアゾカップリングをおこないメチルオレンジを合成した(反応式 2)。



縮合が連続的に起こって高分子化合物が作られる反応を縮合重合という。生体内で多糖類やタンパク質が作られる反応や合成繊維・合成樹脂の形成は縮合重合である。二価カルボン酸 $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$ とジアミン $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ を縮合重合させると、アミド結合が繰り返された鎖状の高分子 $[\text{CO}-\text{R}^1-\text{CONH}-\text{R}^2-\text{NH}]_n$ が得られる。アミド結合が繰り返された繊維を一般的にナイロンと呼ぶが、この名称の由来はアメリカのデュポン社の商品名である。この製品はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンの縮合重合によって作られる細くて強度のある合成繊維である。同様に二価カルボン酸 $\text{HOOC}-\text{R}^3-\text{COOH}$ と二価のアルコール $\text{HO}-\text{R}^4-\text{OH}$ を縮合重合させると、エステル結合が繰り返された鎖状の高分子が得られる。繊維としてのポリエステル $[\text{CO}-\text{R}^3-\text{COO}-\text{R}^4-\text{O}]_n$ や樹脂としての PET などがある。

本実験では二価カルボン酸ではなく塩化テレフタロイルと 1,6-ヘキサジアミンを重合させることによりナイロンを合成した。



セルロースは β -グルコースが多数脱水縮合した高分子で、熱水や有機溶媒には解けないが、シュバイツァー試薬にはコロイドとなって溶解する。この溶液を稀硫酸溶液に押し出して繊維状に成形したものを銅アンモニアレーヨンと呼ぶ。セルロースがそのまま再生されているので、再生繊維と呼ばれる。同様の再生繊維にはセルロースを濃水酸化ナトリウムで処理した後、二酸化炭素に浸し稀硫酸溶液に押し出して繊維状に成形したビスコースレーヨンがある。

本実験ではセルロースとして脱脂綿を使用し銅アンモニアレーヨンの合成をおこなった。

実験と結果

メチルオレンジの合成

スルファニル酸 3.10 g と炭酸ナトリウム 0.90 g を 200 mL ビーカーに入れ、精製水 30.0 mL を加えた後、ガスバーナーで加熱しながら溶かした。このとき泡が発生したがこれは炭酸ナトリウムに由来する二酸化炭素である。完全に溶解した後に、氷水上でビーカーを冷やしながら亜硝酸ナトリウム 1.51 g を加えて溶かしたところ、溶液は薄黄色透明になった。氷水で冷やしたビーカーに、30 % (w/v) 硫酸 10 mL と精製水 10 mL の混合溶液を加えかき混ぜたところ、溶液が入った直後は赤茶色に変色したが、溶液を混合すると薄色になった。混合を続けると結晶が析出し白黄色となった。約 10 分間静置した後の沈殿は薄桃色、上清はオレンジ色であった。デカンテーションにより上清を捨てビーカーを氷水から室温に戻した後、酢酸 1.5 mL とジメチルアニリン 1.8 mL の混合溶液をビーカーに加え約 5 分間攪拌したところ、初めは茶色であった結晶が徐々に紫色に変色し溶液の粘度が上昇してきた。この結晶をブナロートによる吸引濾過で取り出し、結晶を 100 mL ビーカーに移した後、2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 30 mL を加えほとんど沸騰するまでガスバーナーで約 5 分間加熱したところ、黄茶色の溶液となった。室温に約 15 分間放置して冷却したところ、再結晶した固体が底に沈んだ。ブナロートで吸引濾過したところ 1.80 g の橙色結晶が得られた。

試験管二本にこの結晶を少量とり、それぞれを 10 mL の水に溶かした。一方に 2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を加えると溶液は黄色透明になった。他方に 30 % 希硫酸 1 mL を加えると溶液は赤色透明になった。

ナイロンの合成

ヘキサジアンミン 0.11 g を 10 mL 三角フラスコに入れ、精製水 4.08 mL を加えて溶かした後に、炭酸ナトリウム 0.10 g を加えて溶かした。塩酸テレフタロイル 0.10 g を 10 mm × 50 mm の試験管に入れ、1,2-ジクロロエタン 4 mL を加えた。塩酸テレフタロイルは完全に溶解せずに少量が固体として残った。ヘキサジアンミン溶液を塩化テレフタロイル溶液の上面に静かにそそぎ入れたところ、二つの溶液の界面が白く濁ったが、これはナイロンが形成されたためである。ピンセットでこのナイロン膜を溶液から引き出したところ、繊維状になったので試験管に 40 cm 程巻き取った。残った溶液をスパチュラで激しくかき混ぜたところ白色不透明の固体が形成されたが、これは重合したナイロンが凝縮したものである。これをろ紙に取り出し水分を取り除いた。

銅アンモニアレーヨンの合成

濃アンモニア水(28 % (w/v)) 9.00 mL を 200 mL ビーカーに入れ、硫酸銅五水和物 1.00 g を加えた。さらに 2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 4.0 mL を加えたところ、硫酸銅五水和物は完全に溶解し濃青色透明のシュバイツァー試薬となった。そこに脱脂綿を少量ずつちぎって溶かしていき、最終的に 0.18 g の脱脂綿を溶かした。溶液の粘度を下げるため 1.68 % (w/v) アンモニア水 2.40 mL 加えた。このセルロースが溶けたシュバイツァー溶液を 2 mL のガラスシリンジ外筒に入れ、シリンジを垂直にすると溶液の自重で先端から流れ出た。シリンジ先端を 30 % (w/v) 希硫酸に入れると、シリンジ先端から青色の繊維が流れ出た。均一な太さになるように、この流出してくる銅アンモニアレーヨンをピンセットで引き出した。この銅アンモニアレーヨン繊維は希硫酸中に 1 分ほど浸しておくで青色が抜けて白色になったので、試験管に巻き取った。

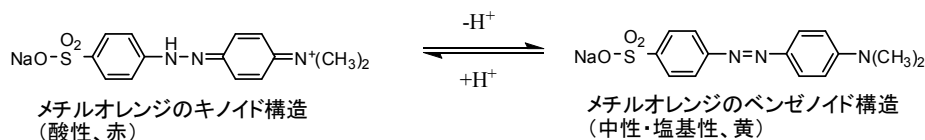
考察と結論

メチルオレンジの合成において、亜硝酸ナトリウムを加えた後に硫酸を加え反応を進めると、薄桃色の結晶が発生したが、これはスルファニル酸のジアゾニウム塩である。この結晶は反応性が高い。そのため、ろ過により上清を除去すると結晶の乾燥により爆発の危険性があるので、デカンテーションによって上清を取り除いた。

ジメチルアニリンをジアゾニウム塩に加えると紫色の結晶が析出したが、これはメチルオレンジの結晶である。このとき溶液は酢酸を含むため酸性であったと考えられる。その結果、メチルオレンジが酸性溶液中で示す赤系の色調となった。この溶液にはブナロートを使った吸引ろ過をおこなったが、この方法は得られたメチルオレンジの結晶を含む溶液のような粘度の高い液体の濾過に適した方法である。2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加えた条件でメチルオレンジの再結晶を行ったときには黄色の結晶が得られたが、これはメチルオレンジが塩基性溶液中で示す黄色の色調である。

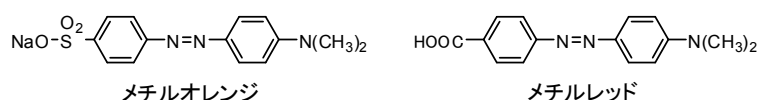
スルファニル酸の分子量は 173.19 であるからその 3.01 g は 17.4 mmol、ジメチルアニリン 1.8 mL はその密度 0.956、分子量 121.18 (文献 1) より 14.2 mmol である。得られたメチルオレンジのナトリウム塩 1.80 g は分子量が 327.33 であるから 5.49 mmol であった。よって収率は $5.49/14.2 = 38.7\%$ であった。得られたメチルオレンジの精製前の紫色結晶を含む溶液は粘性が高く、ブナロートに移す際にビーカー内壁に多量の結晶が残った。そのため収率が下がったと考えられる。

実験で得られたメチルオレンジを 10 mL の水に溶解し 2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液または 30 % 希硫酸をそれぞれ 1 mL 加えると、このときのメチルオレンジ溶液の色は黄色と赤色であった。溶液の pH を概算するとそれぞれ約 13.3 と 0.3 であるので、メチルオレンジは酸性条件で赤色、中性・塩基性条件で黄色に変色することになる。これは文献 2 と一致するので本実験で得られた黄色の結晶はメチルオレンジと結論できる。この色調の変化はメチルオレンジのベンゼン環に挟まれたジアゾ結合へのプロトンの結合解離に由来する。



中性および塩基性条件ではメチルオレンジはベンゼノイド構造となる。酸性条件でジアゾ結合の部分にプロトンが結合するとキノイド構造をとる。両者の間で π 電子共役系の共鳴構造が変化するので、エネルギー状態が変化し色素の色調が変化する。変色域は $\text{pH}=3.1\sim 4.4$ である。

このように水素イオン濃度の変化に応じて色調を変える指示薬にはブロモフェノールブルー(変色域 $\text{pH}=3.0\sim 4.6$)、メチルレッド(変色域 $\text{pH}=4.2\sim 6.4$)、フェノールレッド(変色域 $\text{pH}=6.8\sim 8.4$)、フェノールフタレイン(変色域 $\text{pH}=8.3\sim 10.0$)などがある(文献 2)。メチルレッドはメチルオレンジと同様に二つのベンゼン環がジアゾ結合により結ばれる構造で、官能基の一部が異なるため、変色域が異なっている。



ナイロンの合成においては、ヘキサジアンミンと塩化テレフタロイルを混合しない液性のそれぞれ異なる溶液とし、その界面において重合反応を進行させ、繊維状に成形した。もし両者を同一の溶媒に溶かすと、重合は三次元空間内で進行するので繊維状に成形することは困難になる。水に溶解度の高いヘキサジアンミンを溶かして水溶液とした。塩化テレフタロイルは水に溶解すると加水分解してしまうため有機溶媒の 1,2-ジクロロエタン溶液とした。1,2-ジクロロエタンの比重は 1.25 であるので(文献 3)、塩化テレフタロイルの 1,2-ジクロロエタン溶液の上にヘキサジアンミン水溶液を乗せた。

界面で重合したナイロン繊維を試験管に巻き取る速度を大きくすると繊維は細く、速度を小さくすると繊維は太くなった。ある程度の速さまで巻き取り速度を大きくしても繊維は切れることなく形成されたので、界面での重合速度は速いと考えられる。重合速度は二液の界面の面積にも依存する。反応を試験管から底面積の大きいビーカーに変えると太い繊維を形成することができるであろう。

二液を激しく混合すると固まり状のナイロンが形成されたが、これは一本の鎖状に重合したナイロンが多数絡み合って固まりを形成したものである。

硫酸銅の濃アンモニア水溶液に水酸化ナトリウムを加えた濃青色の溶液はシュバイツァー試薬と呼ばれる。濃青色はテトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の色であり、この錯イオンが脱脂綿の主成分であるセルロースに結合してセルロースはシュバイツァー試薬に溶解した。シリンジから出て希硫酸中で一本の繊維状となったときセルロースの分子構造は変化せずセルロースがそのまま再生されるので、この方法で作られたレーヨンは再生繊維と呼ばれる。稀硫酸溶液にさらされることでテトラアンミン銅(II)イオンは銅(II)イオンとアンモニウムイオンとなり、また、セルロースは不溶性となるので再び強度のある繊維となった。シリンジから押し出された直後の青色が白色に変化したのは銅の状態が変化したからである。

ナイロンとレーヨンを比較すると、レーヨンよりもナイロンの方が均一な太さの繊維が形成された。レーヨンではシリンジ外筒先端から繊維を引き出す速度が変化すると繊維の太さが激しく不均一に

なった。また、レーヨンでは成形途中で切断することもあったので、レーヨンよりもナイロンの強度が強かったと考える。

文献

- (1) Merck Index 14th, O'Neil et. al., Merck & Co., 2006, p811.
- (2) パートナー分析化学I、斎藤寛・干熊正彦・山口政利俊・萩中淳編、ページ 67、南江堂、2007。
- (3) 化学便覧 基礎編 I,II(改訂 5 版)、日本化学会編、ページ I-440、丸善、2004。