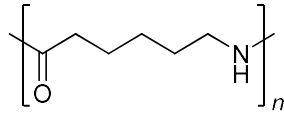
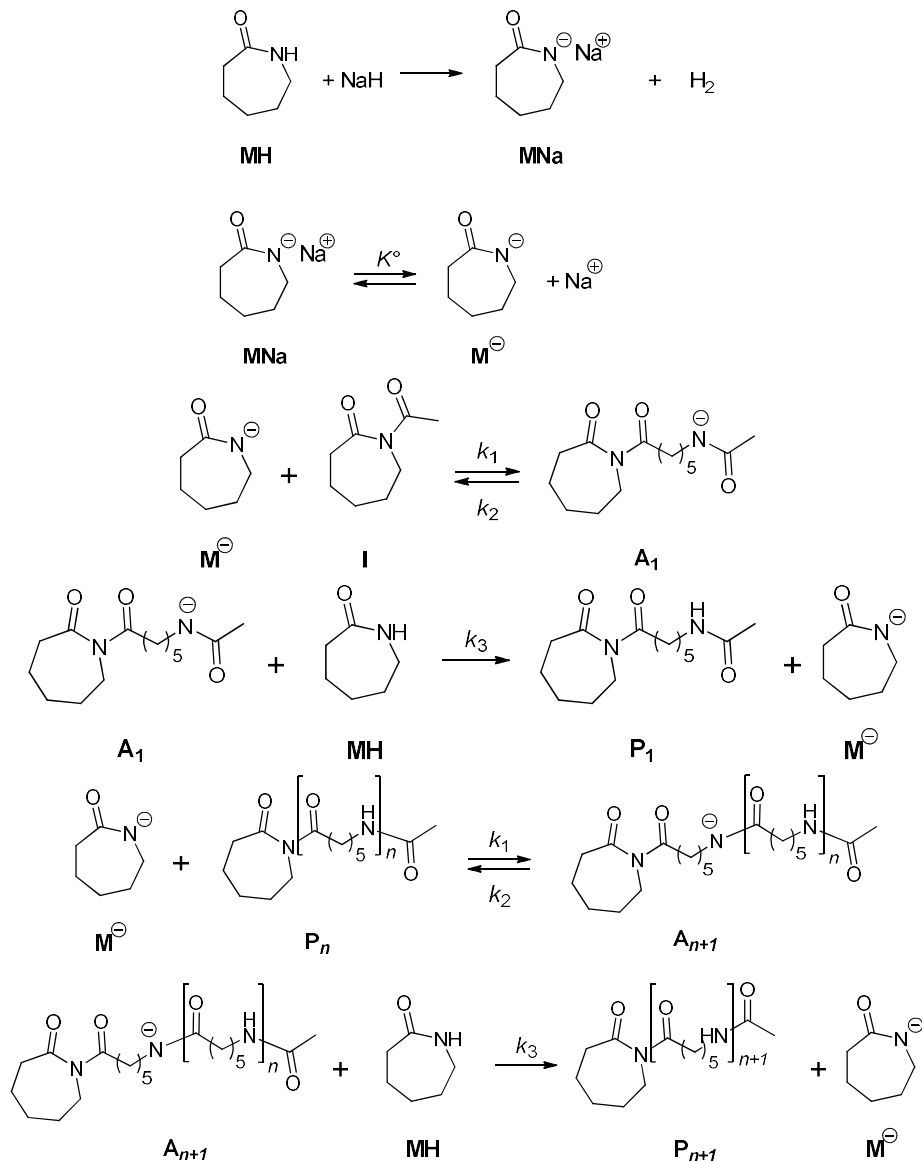


問題 13 ナイロン 6

ナイロン 6 は鎖状の合成ポリアミドで、下図のように 6 個の炭素を含む繰り返し単位を持つ。このポリマーは、I. G. ファルベンの P. シュラックによって初めて合成された。ナイロン 6 ポリマーはほとんどの場合半結晶性であり、繊維の形で生産される。また、ナイロンは優れた耐熱、耐薬品性を持つ素材として知られている。



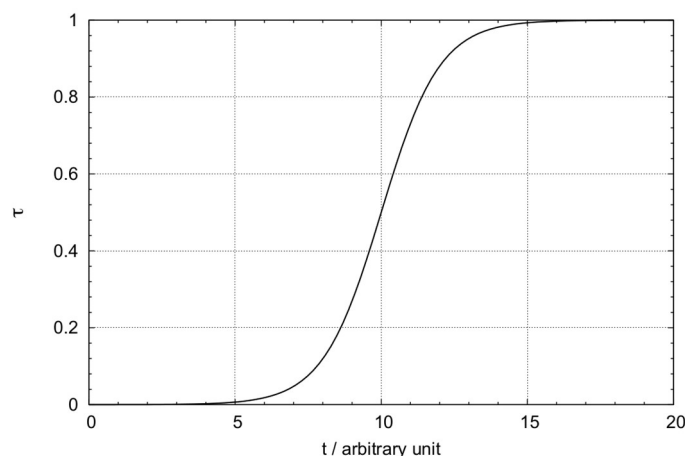
ナイロン 6 は、 ϵ カプロラクタムから、アニオンを触媒とする開環重合によって合成される。さらに、アシル化されたラクタム **I** によって反応を加速することができる。下図は、この反応の機構として提案されているものの一例である。



第一段階の酸塩基反応は以下では考慮しないものとする (訳注：実際は同時に酸化還元反応でもあるが、1行目の反応のこと)。また、上記以外の反応は起こらないものとみなして良い。

1. \mathbf{I} の初期濃度 $[\mathbf{I}]_0$ と、 $[\mathbf{I}]$, $\sum_{i=1}^n [\mathbf{A}_i]$ 及び $\sum_{i=1}^n [\mathbf{P}_i]$ の間に成り立つ関係式を求めよ。
2. すべての中間体 \mathbf{A}_n について、定常状態近似を適用せよ。
3. 単量体 \mathbf{MH} の減少速度を、 $[\mathbf{I}]_0$, $[\mathbf{MNa}]$, $[\mathbf{MH}]$, k_i 及び K° の関数として求めよ。
4. どの反応が律速段階であるかによって、 \mathbf{MH} に関する反応次数が 0 もしくは 1 になることを示せ。また、転化率 τ を、「単量体の初期濃度に対する、消費された単量体の濃度の比」として定義する。 \mathbf{MH} の転化率 τ を求めよ。
5. 前問で考えた 2 つの極限の状態 (反応次数が 0 もしくは 1) のとき、単量体 \mathbf{MH} の転化率 τ を時間の関数としてそれぞれグラフに表せ。

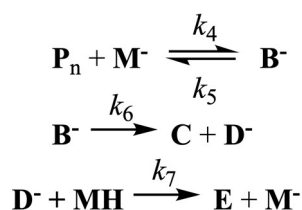
Macosco らが単量体の転化率 τ の時間に対する変化を調べたところ、以下の図のような結果を得た。



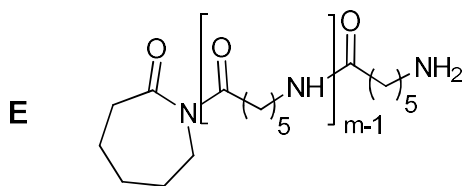
(訳注: arbitrary unit: 任意単位、もしくは手順定義単位。横軸の値はこの測定の中での時間の長さの比を表しており、具体的な時間単位(分、秒など)とは対応していない。)

6. この時間と転化率の関係を表したグラフの形から何がわかるか？以下のうち、正しいものをすべて選べ。
 - 単量体の阻害効果の存在
 - 振動反応であること
 - 二次反応であること
 - 自己触媒過程の存在
 - 触媒反応であること

実験で得られた反応速度のデータを説明するため、競合する反応機構が提案された。この副反応により、ナイロンの重合度は低下する。



E の構造式は以下で与えられる。



7. **B**, **C**, 及び **D** の構造式を描け。
8. この反応のみに限って考えれば、**MH** の減少速度は、 $[MH]([MH]_0 - [MH])$ に比例する。**MH** の減少速度を、単量体 **MH** の濃度に対してプロットせよ。また、減少速度が最大になる濃度を求めよ。