固相反応*における尿素付加物生成 (第 1 報)

尿素付加物生成の一般的知見

田 中 偉 介

群馬大学工業短期大学部 (桐生市天神町 1 丁目)

Urea Adduct Formation in a Solid Phase Reaction. I.

General Aspect of Urea Adduct Formation

Hidesuke TANAKA

College of Technology, Gunma University (1-chōme, Tenjin-chō, Kiryū-shi)

The process of urea adduct formation in a solid phase reaction has been investigated by differential thermal analysis, X-ray diffraction analysis and microscopic analysis. As a result, it has been confirmed that the urea adduct has been irreversibly formed from the mixture of urea and solid fatty acid in a solid phase reaction, and the exothermic reaction in the urea adduct formation occurred at the temperature below the melting point of both starting materials. The rapid development of a hexagonal prism crystal of urea adduct can be easily observed under the microscope.

1 緒 言

F. Bengen による尿素付加物の発見以来それは直鎖炭化水素およびその誘導体の分離精製法として広く実用に供され、多くの特許にもなっている^{1)~5)}。尿素付加物の生成法としてはパラフィンなどを加熱して尿素を溶かし、それを冷却して作るか、あるいは尿素に液体脂肪酸を注ぐだけでも尿素付加物を簡単に作ることができるが、ふつうメチルアルコールなどを溶媒—尿素不溶性のベンゼンなども含めて一として、または賦活剤として用いて作られている。

尿素 および 高級脂肪酸の固体-固体反応による尿素付加物の生成については K.W. Herrmann⁶⁾ が無溶媒下における有機化合物の尿素およびチオ尿素付加物生成法として広汎な特許を得ていて、種々な機械グライnderによる尿素付加物生成量を溶媒法として比較し、また尿素-ステアリン酸の粉末混合物を長時間室温に放置して、粒度による生成率の相違をX線回折法によって定量している。本研究においては、尿素結晶粉末と高級脂肪酸粉末との混合状態における固相反応の立場から示差熱分析、X線回折分析および顕微鏡分析によって、尿素付加物生成の過程を検討した。

2 実 験

2.1 試料および実験方法

尿素は市販特級品の結晶を 100 mesh の粒度にふるい分けした後、真空デシケーター中で乾燥したもので、固結しないサラサラした粉末である。高級脂肪酸はラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の市販一級品をアルコールで再結晶したもので、X線回折の結果はそれぞれ単一の脂肪酸で結晶形はすべて C 型であった。試料はそれぞれガラス乳鉢で軽く手動によって粉末にしてフルイで 100 mesh の粒度にそろえ、そのかさ比重を測定した結果それぞれ 0.463, 0.444, 0.476, 0.452 であった。実験は尿素 3, 脂肪酸 1 の重量比にして充分混合してから示差熱分析を、また混合試料を試料びんに入れ、電気恒温器中に脂肪酸の融点以下の 30°C に一定時間放置してからX線回折分析、顕微鏡分析を行った。それぞれの脂肪酸の尿素付加物は尿素 15g を含むメチルアルコール溶液中に脂肪酸 5g を溶解、22~28°C に数時間放置して別乾燥させた純粋なもの⁷⁾で、X線回折の結果尿素、脂肪酸の回折ピークはまったく認められなかった。

2.2 測定機器

示差熱分析およびX線回折分析はともに理学電機製の自動記録示差熱分析装置とX線回折装置で、光学顕微鏡は日本光学製の SIR-Ke 型であって、測定した条件はそれぞれつぎのとおりであった。

* 尿素付加物の包接コウシである尿素と包蔵分子である長鎖化合物との結合は化学結合ではないので、厳密には化学反応とはいえないが、本論文以下では便宜的に“反応”と称する。

示差熱分析: Standard sample $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Thermo-couples A-C, Sensitivity of amp $\pm 250 \mu\text{V}$, Sensitivity $\pm 100 \text{ mg}$, Heating rate $1^\circ\text{C}/\text{min}$, Chart Speed $2 \text{ mm}/\text{min}$, Atmosphere in air, Temp. range 250°C

X線回折分析: Target $\text{CuK}\alpha$, Filter Ni, Voltage 35 KVP, Current 10 mA, Count range 500 cps, High voltage 1,300 V, Time constant 2 sec, Scanning speed $2^\circ/\text{min}$, Chart speed $2 \text{ cm}/\text{min}$, Divergence slit 1° , Receiving slit 0.3 mm

顕微鏡分析: 偏光板を挿入し, 落射照明のもとで, 両ニコルの振動方向が平行の条件で写真撮影した。倍率は 10×10 である。

3 結果および考察

3.1 示差熱分析による尿素付加物生成の検討

尿素, 各脂肪酸の尿素付加物, 尿素-脂肪酸混合物を試料として示差熱分析を行なった結果を Fig.-1 に示した。

(1) のピーク面積は尿素自体が 135°C に至って融解した吸熱を表わし, (2) から (4) まではそれぞれの脂肪酸の尿素付加物を試料とする熱分解の様相を示す。尿素

(1) Urea, (2) Adduct from lauric acid, (3) Adduct from myristic acid, (4) Adduct from palmitic acid, (5) Adduct from stearic acid, (6) Mixture of urea and lauric acid, (7) Mixture of urea and myristic acid, (8) Mixture of urea and palmitic acid, (9) Mixture of urea and stearic acid

Fig.-1 Differential thermal analysis of samples.

Table-1 Dissociation temperature of adducts ($^\circ\text{C}$).

Acid	Microscope	D.T.A.
Lauric	92.5	112
Myristic	103	122
Palmitic	114	126
Stearic	126	129

の融解による吸熱ピークの前に尿素付加物の分解による吸熱ピークが現われ⁸⁾, これらは包蔵分子を異にする尿素付加物によって分解温度が異なり, 包蔵される脂肪酸の炭素数の増加とともに尿素付加物の分解温度は上昇を示す。D. Swern ら⁷⁾ は飽和脂肪酸の尿素付加物の分解温度を顕微鏡下における試料の加熱によって測定し, 包蔵脂肪酸の炭素数と分解温度との間に直線関係があることを報告している。Table-1 に示すように尿素付加物の示差熱分析による吸熱ピークによって示される分解温度はそれらの値にほぼ対応した値を有している。(5) より (7) までは尿素および脂肪酸の粉末混合物によるもので, 最初の吸熱ピークは脂肪酸の融解によるものであることはその転移温度および脂肪酸の炭素数の増加に従って転移点が上昇することによって推定される。またいずれの場合も尿素的融解前に尿素付加物分解の吸熱ピークが現われ尿素付加物が生成していることを示している。したがって脂肪酸の融解直後の発熱ピークは尿素付加物生成によるものと思われ, またこの発熱ピーク面積が尿素付加物分解の吸熱ピーク面積に比較して非常に小さいということは脂肪酸の融解点以下の温度で尿素付加物生成がかなり行なわれていることを示している。しかし室温の再結晶混合物から尿素付加物生成を経て尿素付加物分解に続く尿素的融解に至る温度変化において, 熱テンビンによる重量変化はなく一定で, 尿素的分解温度である 155°C 前後に至って初めて重量減少を示した。

一般に溶媒中よりの尿素付加物の生成についてはつぎのような平衡関係が成立している。

溶媒中における尿素付加物生成の過程において発生する生成熱は実験的に尿素付加物の溶媒に対する溶解熱の測定から求められ, 尿素付加物が安定に形成されるためにはその生成熱は発熱でなければならない²⁾。

尿素と脂肪酸の結晶を溶媒を介在させないで直接粉末状態で接触させた場合, 尿素付加物が生成するとすればこの反応は一種の固相反応と考えられる。系が固相のみよりなる反応においては系全体の濃度という概念は成立せず, 系の各相の活量はその量に関係なく常に 1 である。したがって固相反応の自由エネルギー変化 ΔG は標準自由エネルギー変化 ΔG° と等しくなり, ΔG は固相反応においては反応の進行度に関係なく一定である。反応が始まれば $\Delta G = \Delta G^\circ < 0$ で一定であるから, 反

Fig.-2 Powder X-ray diffraction patterns of urea and adducts.

応はその成分が完全に消耗するまで進行し、途中平衡状態はない。また固相反応では一般にエントロピー変化 $\Delta S \approx 0$ であり、かつ $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ が成立するから $\Delta G = \Delta G^\circ \approx \Delta H < 0$ となり、反応は発熱的に進行する⁹⁾。したがって尿素-脂肪酸の固相反応による尿素付加物生成は上式において発熱的にまた不可逆的に右に進行するものと考えられる。

3・2 X線回折分析による尿素付加物生成の検討

尿素、脂肪酸の尿素付加物、尿素-脂肪酸混合物を試料としてX線回折を行なった。Fig.-2の(1)は尿素結晶、(2)、(3)はミリスチン酸とオレイン酸の尿素付加物の回折図であって(2)、(3)のパターンはまったく同一である。Zimmerschiedら¹⁰⁾は*n*-ウンデカン、*n*-ヘキサデカンの尿素付加物の粉末X線回折を行なって、それぞれ最強ピークの6個について面間隔と強度を比較して両者の構造はまったく同一であることを示しているが、ミリスチン酸の尿素付加物のそれもTable-3のようにまったく一致している。それぞれのX線回折ピークの面の指数付けを行なった。

Table-3 Powder X-ray diffraction of urea and adducts.

Urea ¹¹⁾			<i>n</i> -Hendecane adduct ¹⁰⁾		Myristic acid adduct		
d, Å	I/I ₁	hkl	d, Å	Intensity	d, Å	I/I ₁	hkl
4.01	100	110	7.12	4	7.14	84	100
3.62	25	101	4.12	1	4.15	100	110
3.048	30	111	3.84	5	3.88	61	111
2.826	6	200	3.56	2	3.59	97	200
2.528	12	210	3.38	3	3.41	94	201
2.422	10	201	3.25	6	3.29	46	103

Diffraction peak f: Lauric acid, u: Urea, a: Adduct

Fig.-3 The processes of adduct formation in a solid phase reaction by powder X-ray diffraction.

Fig.-3は尿素およびラウリン酸の粉末混合物を30°Cにおいて自然放置したとき尿素付加物の生成する過程をX線回折図の変化で示したもので、混合物は時間の経過に従い固相反応により中間生成物を作ることなく、30 minで早くも尿素付加物生成による回折を示すピークを生じ、その後じょじょに尿素および脂肪酸を示すピークは減少し、他方尿素付加物生成を示すピークは増加し、長時間経過すればほぼ100%近い尿素付加物が生成することがわかった。

長鎖化合物の尿素付加物単結晶のX線回折写真はふつうの結晶が示す斑点の外に、空洞中の包蔵分子の規則性を示す連続層線を生じ、これによって包蔵分子の占める空洞の長さを決定し、さらに*cis-trans*型異性体の決定や包蔵分子の分子量の測定が可能である。しかしながら粉末X線写真ではその特徴ある連続層線を示さない¹²⁾。しかして長鎖化合物の尿素付加物の結晶は一般に包接コウシである尿素分子の配列に関してはすべて同一の六方晶系($a_0 = 8.230 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.005 \text{ \AA}$)である。したがって尿素付加物の粉末X線回折図は包蔵分子の差異によらずFig.-2の(2)、(3)のようにすべて同一のパターンを示す。

(1) Urea, (2) Grinding urea, (3) Grinding tridecanoic acid, (4) Grinding palmitic acid, (5) Tridecanoic acid adduct formed in methyl alcohol, (6) Palmitic acid adduct formed in methyl alcohol, (7)~(8) Tridecanoic acid adduct formed in a solid phase reaction (standing 10 hours at 30°C), (9)~(10) Palmitic acid adduct formed in a solid phase reaction (standing 30 day at 30°C)

Fig.-4 Optical microscope photograph of adduct formation.

なおX回線折分析により脂肪酸メチルエステル、高級アルコール、モノグリセリド、あるいは官能基をもたないパラフィンの固体粉末も脂肪酸と同様に固体反応により尿素付加物を作ることを確認した。

3・3 顕微鏡による尿素付加物生成の観察

顕微鏡による尿素付加物の形態学的な研究¹¹⁾や顕微鏡下でメチルアルコールを賦活剤として尿素付加物の生成と成長を観察した研究¹²⁾は早い時期に行なわれた。溶媒

中より生成した尿素付加物は透明な六角柱状の針状結晶であり、尿素結晶も透明な針状結晶で正方晶系に属し、その結晶の端はくさび形を呈している。したがって与えられた結晶が尿素付加物の結晶であるか、あるいは尿素的結晶であるかはFig.-4の顕微鏡写真によって示されるように、その形態的特徴を直接視覚による観察によって容易に鑑別し得る。

また尿素付加物生成の確認方法の一つとして偏光顕微鏡を使用し、結晶を浸液に浸してその屈折率の差をベッケ線により比較し、その屈折率を測定することにより達せられる¹²⁾。

顕微鏡観察によれば試料の尿素は透明な針状結晶、脂肪酸は炭素数の多くなるに従って結晶性を増し、半透明な葉状結晶から無色の針状結晶へと本来の形態的な特徴を示している。尿素-脂肪酸混合物が脂肪酸の融点以下の温度で放置されると炭素数の少ない脂肪酸では比較的短時間で反応が進み、尿素および脂肪酸の結晶表面は白色微結晶の尿素付加物で覆われ、時間の経過に従って、尿素付加物の結晶が成長し、結晶表面のところどころにあたかも水晶が地表より族出するように、突起状を呈した六角柱状の尿素付加物結晶が観察された。またガラス棒で破壊した両結晶の内部を観察すれば、尿素付加物の生成は表面のみならず内部全体にまで及んでいることがわかった。

終わりに実験によく協力してくれました当時群馬大学工学部学生 麓 栄市君に感謝いたします。

この論文の要旨は昭和42年10月油化学研究発表会(名古屋)で講演した。

(昭和44年11月19日受理)

文 献

- 1) W. Schlenk. Jr., *Liebigs Ann.*, **565**, 204 (1949)
- 2) 渡辺, 千原 “包接化合物” 岩波 講座現代化学, **VII.H**. (1956)
- 3) 喜多編, 端増補 “油脂化学 及び試験法” p. 1244 (1957) 至文堂, 東京
- 4) 桜井, 油化学, **9**, 507 (1960)
- 5) 古賀, 油化学, **9**, 511 (1960)
- 6) K.W. Herrmann (Procter & Gamble Co.). *U.S. 2.*, 985,641 (1961)
- 7) D. Swern *et al.*, *Anal. Chem.*, **24**, 1331 (1952)
- 8) A.V. Topchiev *et al.*, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **98**, 223 (1954); *C.A.*, **49**, 11559 *b* (1955)
- 9) 久保, 水渡, 中川, 早川編 “粉体” p. 362 (1962) 丸善, 東京
- 10) W.J. Zimmerschied *et al.*, *Ind. Eng.*, **42**, 1300 (1950)
- 11) ASTM card, 8-822
- 12) N. Nicolaides, F. Laves, *J. Am. Oil Chemist' Soc.*, **40**, 400 (1963)
- 13) 工楽, 八木, 根来, 科学, **22**, 363 (1952)